



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202506982 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：113121900 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 13 日

(51)Int. Cl.：	C11D3/04	(2006.01)	C11D3/20	(2006.01)
	C11D3/30	(2006.01)	C11D3/34	(2006.01)
	C11D3/36	(2006.01)	C11D3/37	(2006.01)
	C11D3/39	(2006.01)	C11D7/08	(2006.01)
	C11D7/18	(2006.01)	C11D7/26	(2006.01)
	C11D7/28	(2006.01)	C11D7/32	(2006.01)
	C11D7/34	(2006.01)	C11D7/36	(2006.01)
	H01L21/02	(2006.01)	H01L21/304	(2006.01)

(30)優先權：2023/06/14 日本 2023-097860

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)
日本

(72)發明人：岩本紘明 IWAMOTO, HIROAKI (JP) ；鈴木步 SUZUKI, AYUMU (JP) ；瀨戶暢介 SETO, YOUSUKE (JP) ；大崎愛姬子 OSAKI, AKIKO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

清洗液、清洗方法、及半導體元件之製造方法

(57)摘要

本發明提供可有效去除附著在被清洗物上之磨粒及有機成分的清洗液、使用該清洗液之清洗方法、及半導體元件之製造方法。
一種用於去除磨粒之清洗液，包含具酸性基之氟聚合物與水。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

清洗液、清洗方法、及半導體元件之製造方法

【英文發明名稱】

CLEANING LIQUID, CLEANING METHOD, AND METHOD FOR
MANUFACTURING A SEMICONDUCTOR ELEMENT

【中文】

本發明提供可有效去除附著在被清洗物上之磨粒及有機成分的清洗液、
使用該清洗液之清洗方法、及半導體元件之製造方法。

一種用於去除磨粒之清洗液，包含具酸性基之氟聚合物與水。

【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】

清洗液、清洗方法、及半導體元件之製造方法

【英文發明名稱】

CLEANING LIQUID, CLEANING METHOD, AND METHOD FOR
MANUFACTURING A SEMICONDUCTOR ELEMENT

【技術領域】

【0001】 本發明涉及清洗液、清洗方法、及半導體元件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 半導體器件等半導體裝置中，為了高性能化而持續推進高積體化，從而持續發展電晶體等半導體元件之微細化與配線之多層化。

關於半導體元件之製造方法，作為一例可舉以下方法：於矽晶圓等半導體基板上依序成膜導電膜、絕緣膜、抗蝕膜等，且經微影術、蝕刻等步驟形成電路圖案，並進一步在成膜氧化膜後，進行化學機械研磨(CMP：Chemical Mechanical Polishing)處理予以平坦化。並且，亦可於平坦面上堆疊新的層而製成多層半導體元件。

在CMP中，係使用包含研磨粒子(亦稱為磨粒)之漿料狀研磨劑來進行研磨。在二氧化矽膜及氮化矽膜等矽化合物膜之CMP中，由提升研磨速率的觀點來看，宜使用含銻化合物之粒子作為磨粒。

於CMP步驟後之半導體元件表面，有時會存在研磨劑之成分(例如磨粒、及聚合物等之有機成分)或研磨屑等不需要之成分。因此，CMP步驟後之半導體元件一般會進行利用清洗液之清洗。

一般而言，含銻化合物之粒子於CMP步驟中有時會與二氧化矽膜及氮化矽膜等矽化合物膜之表面形成結合、或因酸性條件下界達(zeta)電位所產生之引力

而強力附著，故有難以去除之情形。因此，以往一直係使用稀釋氫氟酸及硫酸-過氧化氫等強力之藥品來進行清洗，惟持續進行處理性更優異之清洗液的開發。

【0003】 專利文獻1中揭示了一種水性清洗液，其包含含氟原子之無機酸(氟化氫除外)或其鹽。

又，專利文獻2中揭示了一種後CMP清洗組成物，其包含特定之有機酸、特定之氟化物、特定之添加劑等。

專利文獻1、2中未揭示關於包含具酸性基之氟聚合物的態樣。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：國際公開第2018/180256號

專利文獻2：日本專利特開2022-9467號公報

【發明內容】

【0005】 發明欲解決之課題

由提升半導體裝置之生產效率的觀點來看，期望可有效去除結合或附著於CMP步驟後之基板表面的磨粒。

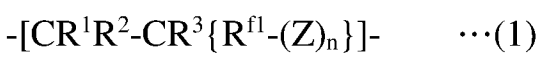
【0006】 本揭示係有鑑於上述情事而成者，目的係提供可有效去除附著在被清洗物上之磨粒及有機成分的清洗液、使用該清洗液之清洗方法、及半導體元件之製造方法。

【0007】 用以解決課題之手段

本揭示提供以下用於去除磨粒之清洗液、清洗方法、半導體元件之製造方法。

[1]一種用於去除磨粒之清洗液，包含具酸性基之氟聚合物與水。

[2]如前述[1]之清洗液，其中前述氟聚合物具有下述式(1)所示單元：



式(1)中，

R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子；

R^3 為氫原子、氟原子、氯原子、甲基或氟甲基；

R^{f1} 為可包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈，或者，

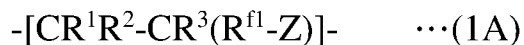
R^2 與 R^{f1} 連結為一條直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈，其可於碳-碳原子間包含醚性氧原子，或

R^3 與 R^{f1} 連結為一條直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈，其可於碳-碳原子間包含醚性氧原子；

Z為 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}^1$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{PO}_3(\text{OZ}^1)_2$ 或OH，且 Z^1 為陽離子；

n為1或2。

[3]如前述[1]或[2]之清洗液，其中前述氟聚合物具有下述式(1A)所示單元：



式(1A)中，

R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子；

R^3 為氫原子、氟原子、氯原子、甲基或氟甲基；

R^{f1} 為可包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基，當 R^{f1} 為不含醚性氧原子之氟伸烷基時，碳數為1~10；

Z為 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}^1$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{PO}_3(\text{OZ}^1)_2$ 或OH，且 Z^1 為陽離子。

[4]如前述[2]或[3]之清洗液，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 皆為氟原子。

[5]如前述[1]至[4]中任一項之清洗液，其中前述氟聚合物1g中所含之酸性基之濃度為0.3~4.0mmol/g。

[6]如前述[1]至[5]中任一項之清洗液，其更包含還原性化合物。

[7]如前述[6]之清洗液，其中前述還原性化合物包含：選自於由沒食子酸、沒食子酸酯、五倍子酚、兒茶酚、間苯二酚、抗壞血酸、尿酸、次磷酸、二硫磺酸、硫代硫酸、草酸、過氧化氫及氫醌所構成群組中之至少1種。

[8]如前述[1]至[7]中任一項之清洗液，其更包含至少一種錯合劑，該錯合劑係分子量1,000g/mol以下之有機化合物且分子內具有2個以上選自羧基、胺基、磷醯基、磺酸基、羥基之取代基。

[9]如前述[1]至[8]中任一項之清洗液，其更包含選自於由咪唑系化合物、吡唑系化合物、噻唑系化合物及三唑系化合物所構成群組中之至少1種雜環式芳香族化合物。

[10]如前述[1]至[9]中任一項之清洗液，其包含0.001質量%~30質量%之前述氟聚合物。

[11]如前述[6]或[7]之清洗液，其包含0.001質量%~30質量%之前述還原性化合物。

[12]如前述[1]至[11]中任一項之清洗液，其pH為1~5。

[13]如前述[12]之清洗液，其更包含選自於由硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸及縮合磷酸所構成群組中之至少1種。

[14]如前述[1]至[11]中任一項之清洗液，其pH為8~12。

[15]如前述[14]之清洗液，其更包含：選自於由氫氧化銨、膽鹼、羥基胺、單乙醇胺、二乙醇胺及三乙醇胺所構成群組中之至少1種。

[16]如前述[1]至[15]中任一項之清洗液，其中前述磨粒包含含銻化合物之粒子。

[17]如前述[1]至[16]中任一項之清洗液，其用於清洗已有磨粒成分及有機成分附著在半導體基板之露出面上的被清洗物。

[18]如前述[17]之清洗液，其中前述露出面包含選自於由二氧化矽及氮化矽

所構成群組中之至少1種。

[19]如前述[1]至[18]中任一項之清洗液，其用於清洗經使用含磨粒之研磨劑進行表面研磨的被清洗物。

[20]如前述[1]至[19]中任一項之清洗液，其中前述磨粒之平均粒徑為300nm以下。

[21]一種清洗方法，包含以下步驟：使用如前述[1]至[20]中任一項之清洗液來清洗被清洗面。

[22]一種半導體元件之製造方法，包含以下步驟：使用如前述[1]至[20]中任一項之清洗液來清洗半導體基板之露出面。

【0008】 發明效果

藉由本揭示，提供可有效去除附著在被清洗物上之磨粒及有機成分的清洗液、使用該清洗液之清洗方法、及半導體元件之製造方法。

【實施方式】

【0009】 以下說明本發明之實施形態。本發明不受以下實施形態所限，只要與本發明趣旨一致，其他實施形態亦可屬於本發明範疇。

此外，表示數值範圍之「~」只要沒有特別說明，便係將記載於其前後之數值作為下限值及上限值來包含。

「(甲基)丙烯酸」係「甲基丙烯酸」與「丙烯酸」之總稱，(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯酸酯等亦遵循此。

又，本說明書中，「氟伸烷基鏈」係指從直鏈、支鏈或環狀氟烷去除所需量之氟原子及氫原子後之基。例如，「2價氟伸烷基鏈」係指從氟烷去除合計2個氟原子及氫原子後之基，亦稱為「氟伸烷基」。此外，上述所需量可從化學式來特定。

【0010】 [清洗液]

本揭示之清洗液之特徵在於包含具酸性基之氟聚合物(以下有時僅稱為「氟聚合物」)與水。本清洗液中，具酸性基之氟聚合物會適當控制界達電位，而阻礙被清洗物與研磨劑成分之間的吸附或結合，從而使附著在被清洗物上之磨粒或有機成分變得容易剝離。並且，氟聚合物會吸附在已剝離之磨粒成分上作為分散劑發揮功用，防止再附著於被清洗物表面。基於上述諸事，結果可有效從被清洗物表面去除研磨劑成分。本清洗液可適宜用於去除磨粒之用途，其中，又可有效去除結合或附著於CMP步驟後之基板表面的磨粒。

本清洗液至少包含具酸性基之氟聚合物與水，亦可在發揮本發明效果之範圍內更含有其他成分。以下說明本研磨劑中可包含之各成分。

【0011】 <具酸性基之氟聚合物>

本清洗液所使用之具酸性基之氟聚合物係分子中具有至少1個酸性基與至少1個氟原子的聚合物。氟聚合物宜在水中呈均一，且宜為可分散或溶解於水中者。

【0012】 上述酸性基為供質子基，具體例可舉磺酸基、羧基、磷酸基、羥基等，亦可為鹽之形態。

又，氟原子只要於分子中具有至少1個即可，由清洗效果這點來看，下述式(I)所示聚合物中之氟原子之比率宜為60%以上，較宜為80%以上，實質上為100%(全氟聚合物)則更佳。

數學式(I)：氟原子之比率(%)=(氟原子數)/{(氟原子數)+(氫原子數)}×100

【0013】 又，上述酸性基只要於氟聚合物中具有至少1個即可。由清洗效果優異這點來看，下述式(II)所示每單位質量之聚合物中之酸性基之濃度宜為0.3mmol/g以上，較宜為0.8mmol/g以上。另一方面，上限值無特別限定，惟由聚合物之處置性優異這點來看，宜為4.0mmol/g以下。

數學式(II)：聚合物中之酸性基之濃度(mmol/g)=(具酸性基之單體的莫耳分

率)/[(具酸性基之單體的莫耳分率)×(具酸性基之單體的莫耳質量)]+Σ[(共聚單體的莫耳分率)×(共聚單體的莫耳質量)]×1000

【0014】 又，由清洗性或磨粒之再附著防止性優異這些點來看，具磺酸基之氟聚合物之TQ值(容量流速值)宜為200~300℃，較宜為220~300℃，尤宜為240~290℃。

TQ值只要為上述範圍之下限值以上，氟聚合物便具有充分之分子量，而可有效分散粒子。TQ值只要為上述範圍之上限值以下，則會提升氟聚合物之溶解性，因此可作成均一之溶液作為清洗液。TQ值係具磺酸基之氟聚合物之分子量的指標。

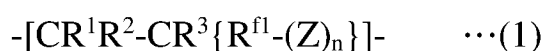
TQ值：係使用長度1mm、內徑1mm之噴嘴並在2.94MPa之擠製壓力條件下進行上述氟聚合物之熔融擠製時當擠製量達100mm³/秒的溫度。

【0015】 又，由清洗性或磨粒之再附著防止性優異這些點來看，具羧酸基之氟聚合物之數量平均分子量(Mn)宜為1,000以上，較宜為1,500以上，尤宜為2,500以上。又，氟聚合物之Mn的上限無特別限定，但由氟聚合物對水之溶解性及/或分散性優異這些點來看，宜為1,000,000以下，較宜為900,000以下，尤宜為800,000以下。

此外，Mn係藉由凝膠滲透層析術(GPC)以標準聚苯乙烯換算值求出之值。

【0016】 (結構單元(1))

由清洗性、磨粒之再附著防止性、對水之溶解性更優異這些點來看，氟聚合物宜具有下述式(1)所示單元(亦稱為結構單元(1))。



式(1)中，

R¹及R²各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子；

R³為氫原子、氟原子、氯原子、甲基或氟甲基；

R^{f1} 為可包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈，或者，

R^2 與 R^{f1} 連結為一條直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈，其可於碳-碳原子間包含醚性氧原子，或

R^3 與 R^{f1} 連結為一條直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈，其可於碳-碳原子間包含醚性氧原子；

Z 為 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Z^1$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2Z^1$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-PO_3(OZ^1)_2$ 或 OH ，且 Z^1 為陽離子；

n 為1或2。

以下分成3個形態來說明結構單元(1)。

【0017】・實施形態(I) R^2 及 R^3 呈未與 R^{f1} 連結之形態。

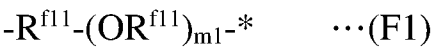
R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子，由清洗性更優異這點來看，宜為氟原子或氯原子，較宜為氟原子。

R^3 為氫原子、氟原子、氯原子、甲基或氟甲基。氟甲基可舉 CH_2F- 、 CHF_2- 、 CF_3- ，宜為 CHF_2- 、 CF_3- ，較宜為 CF_3- (全氟甲基)。由清洗性更優異這點來看，宜為氟原子、氯原子或氟甲基，較宜為氟原子或氟甲基，更宜為氟原子。

【0018】 R^{f1} 為可包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈。醚性氧原子可包含於構成 R^{f1} 之碳-碳原子間，且鏈結於 CR^3 之末端可為醚性氧原子、即氧氟烷基鏈。

【0019】 (i)針對式(1)中 n 為1、即1個結構單元(1)中包含1個 Z 之情形的 R^{f1} 進行說明。

R^{f1} 之於碳-碳原子間包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈為氟伸烷基。氟伸烷基可舉下述式(F1)所示之基。



式(F1)中，

R^{f1} 各自獨立為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基， $m1$ 為1~200之整數，* 為與Z之鍵結部位。

【0020】 R^{f1} 之具體例可列舉： $-CF_2-$ 、 $-CHF-$ ；

$-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF_2CF_2-$ 、 $-CHFCHF-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CHF-$ ；

$-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CHF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2CF_2-$ 、 $-CHF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CHFCHF_2CF_2-$ 、
 $-CHFCHFCHF-$ 、 $-CHFCH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CHF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2-$ 、
 $-CH_2CF_2CHF-$ 、 $-CH_2CHFCHF-$ 、 $-CH_2CH_2CHF-$ 、 $-CF(CF_3)CF_2-$ 、 $-CF(CHF_2)CF_2-$ 、
 $-CF(CH_2F)CF_2-$ 、 $-CF(CH_3)CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)CHF-$ 、 $-CF(CHF_2)CHF-$ 、
 $-CF(CH_2F)CHF-$ 、 $-CF(CH_3)CHF-$ 、 $-CF(CF_3)CH_2-$ 、 $-CF(CHF_2)CH_2-$ 、
 $-CF(CH_2F)CH_2-$ 、 $-CF(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CF_3)CF_2-$ 、 $-CH(CHF_2)CF_2-$ 、 $-CH(CH_2F)CF_2-$ 、
 $-CH(CH_3)CF_2-$ 、 $-CH(CF_3)CHF-$ 、 $-CH(CHF_2)CHF-$ 、 $-CH(CH_2F)CHF-$ 、
 $-CH(CH_3)CHF-$ 、 $-CH(CF_3)CH_2-$ 、 $-CH(CHF_2)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2F)CH_2-$ ；

$-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CHF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CHF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CHFCHF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CHF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CHFCH_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CHF_2CF_2CHF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CHF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CHFCHF_2CF_2-$ 、
 $-CHFCHFCHF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CHFCHF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2CHF_2CF_2-$ 、 $-CHFCH_2CHF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2CH_2CHF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CHFCH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2-$ 、
 $-CHFCH_2CH_2CHF-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CHF-$ 、 $-CF_2C(CF_3)FCF_2-$ ；

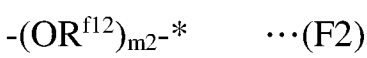
$-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CHF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CHF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CF_2CHF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CHFCHF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2CF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CHFCH_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CHF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CHF_2CF_2CHF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CHF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、
 $-CF_2C(C_2F_5)FCF_2-$ ；

$-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2CHFCHF_2CF_2CF_2-$ 、

-CHFCF₂CF₂CF₂CF₂CF₂- 、 -CHFCHFCHFCHFCHFCHF- 、
-CHFCF₂CF₂CF₂CF₂CH₂-、-CH₂CF₂CF₂CF₂CF₂CH₂-等。

【0021】 複數個R^{f11}可相同或互異。由清洗性更優異這點來看，R^{f11}宜為全氟伸烷基。又，R^{f11}之碳數宜為1~4，較宜為2~3。m1只要為1~200即可，由清洗性更優異這點來看，宜為1~150，較宜為1~120。

【0022】 R^{f1}之於碳-碳原子間包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈為氧氟伸烷基。氧氟伸烷基可舉下述式(F2)所示之基。

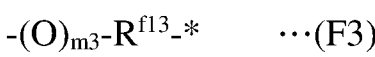


式(F2)中，

R^{f12}各自獨立為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基，m2為1~200之整數，*為與Z之鍵結部位。

R^{f12}之具體例及理想態樣與前述R^{f11}相同。又，m2之具體例及理想態樣與前述m1相同。

【0023】 R^{f1}之於碳-碳原子間不含醚性氧原子之氟烷基鏈可舉下述式(F3)所示之基。



式(F3)中，

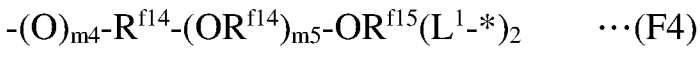
R^{f13}為碳數1~10之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基，m3為0或1，*為與Z之鍵結部位。

R^{f13}之具體例除了在前述R^{f11}中所列舉之物外，還可舉
-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂- 、 -CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂- 、
-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-等。R^{f13}之理想碳數為1~6，較理想結構與R^{f11}相同，宜為全氟伸烷基。

【0024】 (ii)接著，針對式(1)中n為2、即1個結構單元(1)中包含2個Z之情

形的 R^{f1} 進行說明。

R^{f1} 之可包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈可舉下述式(F4)所示之基。



式(F4)中，

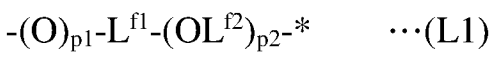
R^{f14} 各自獨立為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基， R^{f15} 為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈， L^1 各自獨立為可包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基， $m4$ 為0或1， $m5$ 為0~200之整數，*為與Z之鍵結部位。

R^{f14} 之具體例及理想態樣與前述 R^{f11} 相同。

R^{f15} 之具體例可舉從前述 R^{f11} 之具體例去除1個任意之氫原子或氟原子後之3價基。

$m5$ 只要為0~200即可，由清洗性更優異這點來看，宜為0~150，較宜為0~120。

【0025】 L^1 可舉下述式(L1)所示之基。



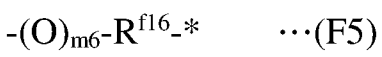
式(L1)中，

L^{f1} 及 L^{f2} 各自獨立為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基， $p1$ 為0或1， $p2$ 為0~200之整數，*為與Z之鍵結部位。

L^{f1} 及 L^{f2} 之具體例及理想態樣與前述 R^{f11} 相同，宜為全氟伸烷基。惟， $p1$ 為0時， $R^{f15}L^1$ 或 $R^{f15}L^1_2$ 中之碳數宜為1~10，較宜為1~6。

$p2$ 只要為0~200即可，由清洗性更優異這點來看，宜為0~100，較宜為0~50。

【0026】 R^{f1} 之於碳-碳原子間不含醚性氧原子之氟烷基鏈可舉下述式(F5)所示之基。



式(F5)中，

R^{f16} 為碳數1~10之直鏈狀或支鏈狀3價氟烷基鏈， $m3$ 為0或1，*為與Z之鍵結部位。

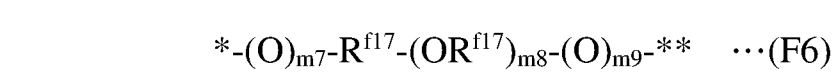
R^{f16} 之具體例可舉從前述 R^{f13} 之具體例去除1個任意之氫原子或氟原子後之3價基。

【0027】・實施形態(II) R^2 與 R^{f1} 呈連結之形態。

R^1 為氫原子、氟原子或氯原子，由清洗性這點來看，宜為氟原子或氯原子，較宜為氟原子。

R^3 為氫原子、氟原子、氯原子、甲基或氟甲基，由清洗性這點來看，宜為氟原子、氯原子或氟甲基，較宜為氟原子或氟甲基，更宜為氟原子。

【0028】 R^2 與 R^{f1} 連結所形成之一條直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈可舉例如下述式(F6)所示之基，且該氟烷基鏈可於碳-碳原子間包含醚性氧原子。



式(F6)中， R^{f17} 各自獨立為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基， $m7$ 為0或1， $m8$ 為0~50之整數， $m9$ 為0或1，*為 CR^1 側之鍵結部位，**為 CR^3 側之鍵結部位。

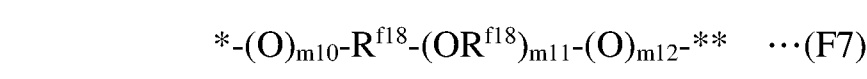
【0029】 R^{f17} 之具體例及理想態樣與前述 R^{f11} 相同，惟 R^{f17} 中之至少1個具有與Z之鍵結部位，具有該鍵結部位之 R^{f17} 可舉從前述 R^{f11} 之具體例去除1個或2個任意之氫原子或氟原子後之殘基。 R^{f17} 又宜為其中之全氟伸烷基。

$m8$ 為0~50之整數，宜為0~12，較宜為0~6。

【0030】・實施形態(III) R^3 與 R^{f1} 呈連結之形態。

R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子，由清洗性這點來看，宜為氟原子或氯原子，較宜為氟原子。

【0031】 R^3 與 R^{f1} 連結所形成之一條直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈可舉例如下述式(F7)所示之基，且該氟烷基鏈可於碳-碳原子間包含醚性氧原子。



式(F7)中， R^{f18} 各自獨立為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基， $m10$ 為0或1， $m11$ 為0~50之整數， $m12$ 為0或1，*為 CR^1 側之鍵結部位，**為 CR^3 側之鍵結部位。

【0032】 R^{f18} 之具體例及理想態樣與前述 R^{f11} 相同，惟 R^{f18} 中之至少1個具有與Z之鍵結部位，具有該鍵結部位之 R^{f18} 可舉從前述 R^{f11} 之具體例去除1個或2個任意之氫原子或氟原子後之殘基。 R^{f18} 又宜為其中之全氟伸烷基。

$m11$ 為0~50之整數，宜為0~12，較宜為0~6。

【0033】 Z為 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Z^1$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2Z^1$ 、 $-PO_3H$ 、 $-PO_3Z^1$ 或OH，且 Z^1 為陽離子。 Z^1 之具體例可舉鈉離子、鉀離子等鹼金屬離子，由清洗性更優異這點來看，可舉藉由以氨或乙醇胺中和而得之銨離子等，宜為藉由以氨或乙醇胺中和而得之銨離子。又，由更提升清洗性這點或聚合物之合成容易性這點等來看，Z宜為 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Z^1$ 、 $-CO_2H$ 或OH。

【0034】 氟聚合物具有2個以上結構單元(1)時，複數個各符號可各自相同或互異。由清洗性更優異這點來看，式(1)所示單元以 R^1 、 R^2 及 R^3 皆為氟原子為佳。又，由清洗性更優異這點來看， R^{f1} 之氟伸烷基鏈或氧氟伸烷基鏈宜為全氟伸烷基鏈或氧基全氟伸烷基鏈。

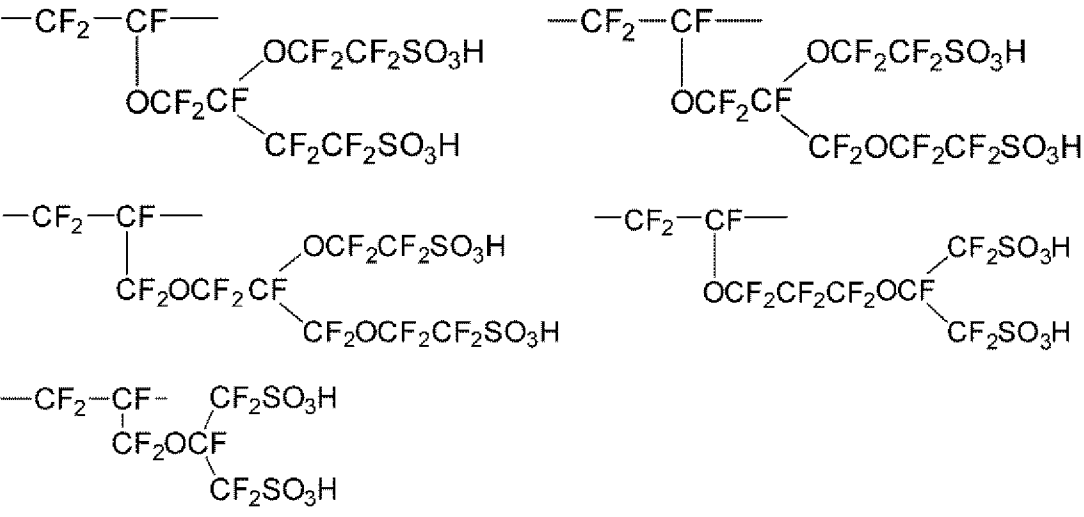
【0035】 式(1)所示單元中，實施形態(I)之(i)之具體例可舉以下之物。惟， n 為1~200之整數，酸性基亦可為鹽之形態。

- CF₂-CF{OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOH}-
- CF₂-CF[CF₂O{CF(CF₃)CF₂O}_nCF(CF₃)COOH]-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂CF₂OCF₂CF₂COOH)-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂OCF₂CF₂COOH)-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂COOH)-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂CF₂COOH)-

- CF₂-CF(OCF₂CF₂CF₂CF₂COOH)-
- CF₂-CF{OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃H}-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂SO₃H)-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂CF₂SO₃H)-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₃H)-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₃H)-
- CF₂-CF{OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃H}-
- CF₂-CF(CF₂CF₂SO₃H)-
- CF₂-CF(CF₂CF₂CF₂CF₂SO₃H)-
- CF₂-CF(CF₂OCF₂CF₂SO₃H)-

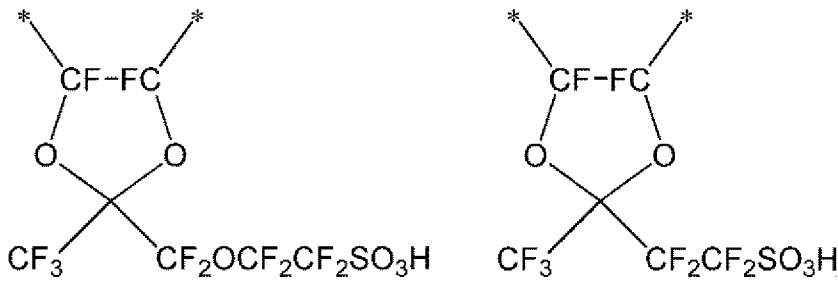
【0036】 式(1)所示單元中，實施形態(I)之(ii)之具體例可舉以下之物。

[化學式1]



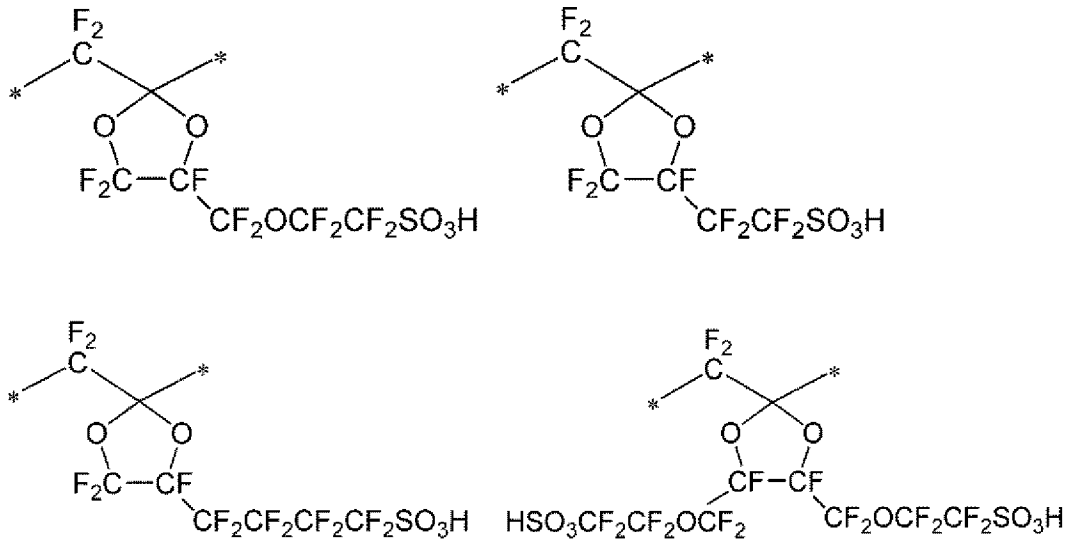
【0037】 式(1)所示單元中，實施形態(II)之具體例可舉以下之物。

[化學式2]

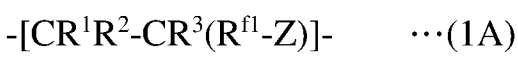


【0038】 式(1)所示單元中，實施形態(III)之具體例可舉以下之物。

[化學式3]



【0039】 由清洗性更優異這點、或聚合物之合成容易性等點來看，結構單元(1)又宜具有其中之實施形態(I)之(i)，且宜為下述式(1A)所示單元。



式(1A)中，

R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子；

R^3 為氫原子、氟原子、氯原子、甲基或氟甲基；

R^{fl} 為可包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基，當 R^{fl} 為不含醚性氧原子之氟伸烷基時，碳數為1~10。

Z 為 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}^1$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{PO}_3(\text{OZ}^1)_2$ 或 OH ，且 Z^1 為陽離子。

此外，式(1A)中之各符號與前述式(1)中之者相同，理想態樣亦如同前述，

因此省略此處之說明。

【0040】 (其他結構單元)

本氟聚合物可為僅由式(1)所示單元構成之聚合物，亦可為包含其他結構單元之共聚物。

其他結構單元可舉下述結構單元(11)~(13)等。

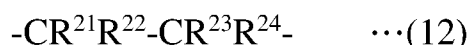
結構單元(11)：具有酸性基與氟原子且具有與式(1)不同之結構的結構單元

結構單元(12)：具有氟原子且不具酸性基的結構單元

結構單元(13)：不具氟原子的結構單元

【0041】 結構單元(11)可舉例如源自在(甲基)丙烯酸等公知之具酸性基之單體中，氫原子中之至少1個經氟取代之單體的單元。

【0042】 結構單元(12)可舉下述式(12)所示單元。



式(12)中，

R^{21} 及 R^{22} 各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子；

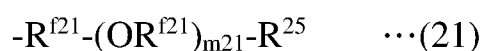
R^{23} 為氫原子、氟原子、氯原子、甲基或氟甲基；

R^{24} 為氫原子、氟原子、氯原子、可於碳-碳原子間包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟烷基、或可於碳-碳原子間包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氧氟烷基，且 R^{24} 之碳數在不具前述醚性氧原子時為1~10。

【0043】 R^{21} 及 R^{22} 各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子，由清洗性這點來看，宜為氟原子或氯原子，較宜為氟原子。

R^{23} 為氫原子、氟原子、氯原子、甲基或氟甲基，由清洗性這點來看，宜為氟原子、氯原子或氟甲基，較宜為氟原子或氟甲基，更宜為氟原子。

【0044】 R^{24} 之可於碳-碳原子間包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟烷基可舉下述式(21)所示之基。

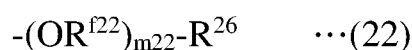


式(21)中，

R^{f21} 各自獨立為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基， $m21$ 為1~200之整數， R^{25} 為氫原子或氟原子。

【0045】 R^{f21} 之具體例及理想態樣與前述 R^{f11} 相同。又， $m21$ 之具體例及理想態樣與前述 $m1$ 相同。又， R^{25} 宜為氟原子。

【0046】 R^{24} 之可於碳-碳原子間包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氧氟烷基可舉下述式(22)所示之基。

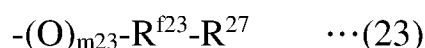


式(22)中，

R^{f22} 各自獨立為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基， $m22$ 為1~200之整數， R^{26} 為氫原子或氟原子。

R^{f22} 之具體例及理想態樣與前述 R^{f11} 相同。又， $m22$ 之具體例及理想態樣與前述 $m1$ 相同。

【0047】 R^{24} 之於碳-碳原子間不含醚性氧原子之氟烷基或氧氟烷基可舉下述式(23)所示之基。



式(23)中，

R^{f23} 為碳數1~10之直鏈狀或支鏈狀氟烷基， $m23$ 為0或1， R^{27} 為氫原子或氟原子。

R^{f23} 之具體例及理想態樣與前述 R^{f11} 及 R^{f13} 相同。

【0048】 氟聚合物具有2個以上結構單元(12)時，複數個各符號可各自相同或互異。由清洗性這點來看，式(12)所示單元以 R^{21} 、 R^{22} 皆為氟原子為佳。由清洗性更優異這點來看， R^{23} 宜為氟原子或氟甲基，且宜為氟原子。又，由清洗

性這點來看， R^{24} 宜為氟原子、可於碳-碳原子間包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀全氟烷基、或可於碳-碳原子間包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氧基全氟烷基，較宜為氟原子。

結構單元(12)之具體例可列舉以下之物。

- CF₂-CF₂-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂CF₃)-
- CF₂-CF{OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₃}-
- CF₂-CF{OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃}-
- CF₂-CF[CF₂O{CF(CF₃)CF₂O}_nCF₂(CF₃)]-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂CF₂OCF₂CF₃)-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂OCF₂CF₃)-
- CF₂-CF(OCF₂CF₂CF₂CF₂CF₃)-
- CF₂-CF(OCF₂CF₃)-
- CF₂-CF(OCF₃)-

惟， n 為1~200之整數。

【0049】 結構單元(13)可舉源自不具氟原子之公知之單體的結構單元。

所述單體之具體例可列舉：乙烯、氯乙烯、二氯亞乙烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、對三級丁基苯乙烯等乙烯基系單體；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯等(甲基)丙烯酸酯系單體；(甲基)丙烯醯胺、 N,N -二甲基(甲基)丙烯醯胺、 N,N -二乙基(甲基)丙烯醯胺等丙烯醯胺系單體；(甲基)丙烯酸等。

【0050】 (構成比率)

本清洗液所使用之氟聚合物宜包含結構單元(1)，較宜包含結構單元(1A)。又，由清洗性及聚合物之處置性更優異這些點來看，氟聚合物宜更包含結構單

元(12)。

當包含結構單元(12)時，結構單元(1)與結構單元(12)之比率以莫耳比計宜為5：95~60：40，較宜為10：90~50：50，更宜為15：85~40：60。

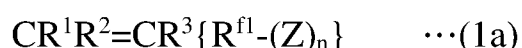
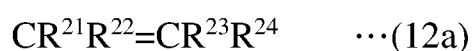
由清洗性優異這點來看，相對於構成氟聚合物之總結構單元，結構單元(13)宜為10莫耳%以下，較宜為5莫耳%以下，更宜為1莫耳%以下，尤宜不含結構單元(13)。

【0051】各結構單元之配置無特別限定，可為無規共聚物，亦可為嵌段共聚物。由清洗性優異這點來看，宜為無規共聚物。

【0052】清洗液中之氟聚合物之比率相對於清洗液總量宜為0.001~30質量%，較宜為0.005~20質量%，尤宜為0.01~10質量%。此外，亦可調製以高濃度包含氟聚合物之清洗液，並在使用時適當稀釋。

【0053】(氟聚合物之合成)

氟聚合物之合成方法無特別限定。例如，合成結構單元(1)與結構單元(12)之無規共聚物時，只要混合對應結構單元(1)之下述單體(1a)與對應結構單元(12)之下述單體(12a)並進一步加入引發劑，並且藉由溶液聚合、塊狀聚合、各種自由基聚合等公知之聚合法來進行聚合即可。由容易調整聚合物之數量平均分子量這點來看，宜為溶液聚合。又，當為嵌段聚合物時，例如可先合成結構單元(1)之嵌段，並於該結構單元(1)嵌段聚合單體(12a)，亦可顛倒該製造方法之合成順序。又，亦可個別合成結構單元(1)之嵌段與結構單元(12)之嵌段後，將結構單元(1)之嵌段與結構單元(12)之嵌段進行耦合。



此外，式中之各符號如同前述。

【0054】<水>

本清洗液包含水作為使前述氟聚合物分散或溶解之介質。關於水之種類無特別限定，惟考慮到對其他成分之影響、防止不純物混入、對pH等之影響，宜使用純水、超純水、離子交換水等。

【0055】 <任意成分>

本清洗液亦可更包含有其他成分。其他成分可舉還原性化合物、錯合劑、雜環式芳香族化合物、酸性化合物、防腐劑、防鏽劑、界面活性劑、鹼性化合物、水溶性有機溶劑等。

【0056】 (還原性化合物)

本清洗液亦可包含有還原性化合物。還原性化合物例如係將已與被清洗面之氧化矽鍵結的鈾(CeO_4)還原成水溶性 Ce^{3+} ，藉此變得容易將其從被清洗面去除，從而提升清洗效果。

還原性化合物可從對磨粒成分具有還原作用者中適當選擇。還原性化合物又宜為其中之沒食子酸或其鹽、沒食子酸酯、五倍子酚、兒茶酚、間苯二酚、硫代硫酸或其鹽、二硫磺酸或其鹽、抗壞血酸、尿酸、次磷酸或其鹽、草酸或其鹽、過氧化氫或氫醌。

【0057】 使用還原性化合物時，清洗液中之還原性化合物之比率相對於清洗液總量宜為0.001質量%~30質量%，較宜為0.005~20質量%，且較宜為0.01~10質量%。

【0058】 (錯合劑)

本清洗液亦可包含有錯合劑。錯合劑可從能與磨粒中之金屬成分、因研磨而產生之源自基板之殘渣中之金屬成分形成錯合物者中適當選擇。本清洗液中，由提升清洗效果這點來看，錯合劑宜為分子量1,000g/mol以下之有機化合物且該有機化合物之分子內具有2個以上選自羧基、胺基、磷醯基、磺酸基、羥基之取代基。

錯合劑可列舉：四甲基伸乙二胺(TMEDA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、N-羥乙基乙二胺三乙酸(NHEDTA)、氨基三乙酸(NTA)、二伸乙三胺五乙酸(DPTA)、乙醇二甘胺酸鹽、檸檬酸、蘋果酸、葡萄糖酸、草酸、磷酸、酒石酸、丙二酸、琥珀酸、二巯基琥珀酸、戊二酸、馬來酸、酞酸、延胡索酸、甲基二異亞磷酸、胺基參亞甲基異亞磷酸、亞乙基-二異亞磷酸、1-羥基乙烷-1,1-二異亞磷酸(HEDP)、1-羥基亞丙基-1,1-二異亞磷酸、乙基胺基雙亞甲基異亞磷酸、十二基胺基雙亞甲基異亞磷酸、氨基參亞甲基異亞磷酸、乙二胺雙亞甲基異亞磷酸、乙二胺肆亞甲基異亞磷酸、己二胺肆亞甲基異亞磷酸、二伸乙三胺五亞甲基異亞磷酸、及1,2-丙二胺五亞甲基異亞磷酸或銨鹽等。

使用錯合劑時，清洗液中之錯合劑之比率相對於清洗液總量宜為0.01質量%~30質量%，較宜為0.05~20質量%，且較宜為0.1~10質量%。

【0059】 (雜環式芳香族化合物)

本清洗液亦可包含雜環式芳香族化合物。包含雜環式芳香族化合物之清洗液可抑制因微生物等造成之品質降低，而可獲得較優異之清洗效果。雜環式芳香族化合物可舉咪唑系化合物、吡唑系化合物、噻唑系化合物、三唑系化合物等。

咪唑系化合物可舉咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑等。吡唑系化合物可舉吡唑、3-甲基吡唑、3,5-二甲基吡唑等。噻唑系化合物可舉苯并異噻唑啉、異噻唑啉、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、2-(硫氰基甲硫基)苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑、3-烯丙氧基-1,2-苯并異噻唑-1,1-氧化物等。又，三唑系化合物可舉1H-苯并三唑、4-甲基-1H-苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑等。

使用雜環式芳香族化合物時，清洗液中之雜環式芳香族化合物之比率相對於清洗液總量宜為0.01~30質量%，較宜為0.05~20質量%，尤宜為0.1~10質量%。

【0060】(界面活性劑)

本清洗液亦可包含有界面活性劑。界面活性劑可為離子性，亦可為非離子性。

界面活性劑可列舉：烷基羧酸鹽、烷基聚丙烯酸鹽、烷基硫酸鹽、烷基磷酸鹽、烷基羧酸氫鹽、烷基硫酸氫鹽、烷基磷酸氫鹽、取代芳基羧酸鹽、取代芳基硫酸鹽、取代芳基磷酸鹽、取代芳基羧酸氫鹽、取代芳基硫酸氫鹽、取代芳基磷酸氫鹽等包含適宜之疏水性之鹽；長鏈醇、乙氧基化醇、乙氧基化乙炔二醇界面活性劑、聚乙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚、葡萄糖苷烷基醚、聚乙二醇辛基苯基醚、聚乙二醇烷基苯基醚、丙三醇烷基酯、聚氧基乙二醇山梨醇酐烷基酯、山梨醇酐烷基酯、椰油醯胺二乙醇胺十二基二甲基胺氧化物、聚乙二醇與聚丙二醇之嵌段共聚物、聚乙氧基化牛脂胺、氟界面活性劑等。

【0061】(酸性化合物)

本清洗液亦可包含有具酸性基之氟聚合物以外之酸性化合物。酸性化合物可用以調整pH等。酸性化合物宜為硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸、縮合磷酸等無機酸。

【0062】(鹼性化合物)

本清洗液亦可包含有鹼性化合物。鹼性化合物可用以調整pH等。

鹼性化合物可列舉：單乙醇胺(MEA)、二乙醇胺、三乙醇胺(TMA)、嗎福林、異丙胺、羥基胺、二異丙醇胺、二乙二醇胺、三乙胺、N-甲基嗎福林、甲基乙醇胺、N-胺丙基嗎福林、及3-胺基-丙醇、氫氧化四甲基銨(TMAH)、氫氧化銨、氫氧化四乙基銨(TEAH)、氫氧化四丙基銨(TPAH)、氫氧化四丁基銨(TBAH)、氫氧化三丁基甲基銨(TBMAH)、氫氧化苳基三甲基銨(BTMAH)、膽鹼、氫氧化膽鹼、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化參(2-羥乙基)甲基銨、氫氧化二乙基二甲基銨及其等之組合。鹼性化合物又宜為其中之氫氧化銨、膽鹼、單乙醇胺、羥基

胺或三乙醇胺。

【0063】 本清洗液藉由將pH調整在1~12之範圍內來更提升清洗性能。以酸性使用本清洗液時，由更提升清洗性能這點來看，pH宜為7以下，較宜為1~5。以鹼性使用本清洗液時，由更提升清洗性能這點來看，pH宜為7以上，較宜為8~12。

【0064】 (水溶性有機溶劑)

本清洗液亦可包含有水溶性有機溶劑。水溶性有機溶劑可舉丙二醇(PG)、二醇醚及非質子性溶劑。非質子性溶劑可舉N-甲基吡咯啉酮(NMP)、二甲亞砜(DMSO)、二甲基乙醯胺(DMAC)、環丁砜、二甲基甲醯胺(DMF)。水溶性有機溶劑亦可為2種以上混合溶劑。

【0065】 <清洗液之用途>

本清洗液適宜作為用以從被清洗面去除磨粒之清洗液，亦可適宜去除研磨劑所包含之聚合物等有機成分。

被清洗面可舉半導體基板之露出面(表面)等，該露出面亦可包含有二氧化矽面及/或氮化矽面。被清洗面亦可為經使用含磨粒之研磨劑進行表面研磨的露出面。該磨粒可舉氧化矽粒子、氧化鋁粒子、氧化鋯粒子、氧化鈦粒子、氧化鍺(germania)粒子及含銻化合物之粒子等。本清洗液又適於其中之二氧化銻粒子、氫氧化銻粒子等含銻化合物之粒子。又，本清洗液即便對微細之磨粒亦可適宜使用，例如即便對平均粒徑為300nm以下之磨粒亦會發揮優異之清洗效果。

本清洗液可發揮特別優異之效果的清洗對象係使用包含含銻化合物之粒子作為磨粒的研磨劑進行CMP處理後的半導體基板，且其係包含露出有氧化膜、氮化膜等之露出面的半導體基板。在該露出面上會殘留吸附或結合於氧化膜等的銻粒子，但利用本清洗液便可適宜去除該粒子。

【0066】 [清洗方法]

本揭示之清洗方法包含以下步驟：使用上述清洗液來清洗被清洗面。具體上可舉下列諸等方式：擦刷(scrub)清洗，其係一邊將前述清洗液供給至半導體基板等被清洗面，一邊使墊件、刷子等清洗構件以物理性方式接觸被清洗面而去除磨粒等；浸漬式清洗，其係將包含被清洗面之清洗對象物浸漬於清洗液中；旋轉滴下式清洗，其係一邊使清洗對象物旋轉一邊滴下清洗液；噴霧(spray)式清洗，其係將清洗液進行噴霧。浸漬式清洗亦可對清洗液進行超音波處理。上述清洗步驟可僅實施1次，亦可實施2次以上。

【0067】 清洗液之溫度考慮到清洗對象物之耐熱性等來適當調整即可。清洗液之溫度例如在10~60℃之範圍內適當調整即可，宜為15~50℃。

清洗時間在10秒~5分鐘之範圍內適當調整即可，宜為20秒~3分鐘。

【0068】 本清洗方法在上述利用清洗液進行之清洗後，可視需要進一步以水等進行清洗，且亦可視需要進行乾燥。

【0069】 並且，本揭示提供一種藉由上述清洗方法獲得之半導體元件。藉由上述清洗方法獲得之半導體元件具有磨粒或研磨殘渣少的清潔表面。

【0070】 實施例

以下，藉由實施例及比較例來具體說明本發明，惟本發明不受該等實施例所限。只要沒有特別明記，常溫即為20~25℃。此外，例1~15為實施例，例16~19為比較例。

【0071】 [評估項目與評估方法]

評估項目與評估方法如下。

<pH>

一邊使用磁攪拌器進行攪拌，一邊使用市售之pH計測定清洗液之pH。pH計係使用堀場製作所公司製之pH計(pH meter)「F-2000PI-S」、ToupH電極「9615S-10D」。

【0072】 <氧化銻與有機成分之去除性能>

(研磨基板之準備)

準備包含平均粒徑為300nm以下之氧化銻粒子、聚合物等有機成分、界面活性劑及水的市售漿料狀研磨劑(研磨漿料)。

使用市售之CMP裝置與上述研磨劑，將石英玻璃板之一表面研磨30秒鐘。CMP裝置係使用SpeedFam公司製「FAM12B」。研磨墊係使用硬質胺甲酸酯墊。研磨壓力為14kPa，定盤旋轉數設為40rpm，沖淋每分鐘30cc之藥液並進行研磨5分鐘。按以上條件進行研磨，並以純水沖洗數次後進行浸水保管，而獲得經二氧化銻污染之基板。

【0073】 (研磨基板之後清洗)

對所得經二氧化銻污染之SiO₂基板進行PVA圓盤海綿清洗(旋轉數300rpm，基板輸送速度12.5mm/秒，每個基板進行2次使用5ml之清洗液的清洗步驟)。以純水沖洗數次後使其乾燥，而獲得清洗後之基板。將結束以上處理後之研磨基板稱為「後清洗後之研磨基板」。

【0074】 (後清洗後之殘餘氧化銻量與氧化銻之去除性能之評估)

對後清洗後之研磨基板使用粒子檢查裝置(LAZIN公司製LODAS)，計算殘存於基板上之經二氧化銻污染之粒子。按下述基準評估氧化銻之去除性能。

A(良)：後清洗後之粒子計算數為500以下。

B(可)：後清洗後之粒子計算數為1,000以下。

C(不良)：後清洗後之粒子計算數大於1,000。

【0075】 [材料]

各例中使用之材料如下。

<水溶性聚合物>

氟聚合物1：二元系水溶性氟共聚物，其以莫耳比計73：27之比率包含四氟

乙 烯 ($-\text{CF}_2\text{CF}_2-$) 結 構 與 含 SO_3H 基 之 氟 伸 烷 基 ($-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H})-$) 結 構。每單位質量之酸性基之濃度為 1.40mmol/g 。

氟聚合物2：二元系水溶性氟共聚物，其以莫耳比計78：22之比率包含上述單體單元結構。每單位質量之酸性基之濃度為 1.25mmol/g 。

氟聚合物3：二元系水溶性氟共聚物，其以莫耳比計82：18之比率包含上述單體單元結構。每單位質量之酸性基之濃度為 1.10mmol/g 。

氟聚合物4：水溶性氟均聚物，其僅以含 CO_2H 基之氟伸烷基 ($-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H})-$) 結構形成。每單位質量之酸性基之濃度為 3.42mmol/g 。

氟聚合物5：水溶性氟均聚物，其僅以含 CO_2H 基之氟伸烷基 ($-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H})-$) 結構形成。

每單位質量之酸性基之濃度為 2.45mmol/g 。

聚丙烯酸(比較用水溶性聚合物)：純度100質量%，試劑。

【0076】 <pH調整劑>

(無機酸化合物)

0.1N HNO_3 aq.：0.1N硝酸水溶液，試劑。

0.1N 多磷酸 aq.：0.1N縮合磷酸 $(\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{O})_n$ ，試劑。

(鹼性化合物)

0.1N 三乙醇胺 aq.：0.1N三乙醇胺水溶液，試劑。

【0077】 <還原性化合物>

30% H_2O_2 aq.：30質量%過氧化氫水。

沒食子酸：純度98質量%，試劑。

五倍子酚：純度100質量%，試劑。

抗壞血酸：純度100質量%，試劑。

氫醌：純度100質量%，試劑。

【0078】 <錯合劑>

檸檬酸：純度100質量%，試劑。

HEDP：1-羥基亞乙基-1,1-二異亞磷酸，純度60質量%，CHELEST公司製「CHELEST PH-210」。

【0079】 <雜環式芳香族化合物>

(噻唑系化合物)

KB-838：0.075%水溶液，將K.I Chemical Industry公司製「KB-838」以水稀釋100倍後之稀釋液。

【0080】 [例1]

在常溫下，對超純水99.5g添加0.2g之氟聚合物1與0.3g之0.075%KB-838，進行攪拌混合而調製出清洗液。

求出pH調整劑、還原性化合物、有機酸化合物及雜環式芳香族化合物之合計濃度作為有效分量(有效成分之總含量、有效成分之合計濃度)。有效成分之合計濃度為0.20質量%。清洗液之pH為3.00。

將摻混組成與評估結果列示於表1。

【0081】 [例2~19]

除了變更成表1所示摻混組成以外，以與例1同樣方式進行而調製出清洗液。將摻混組成與評估結果列示於表1。

[illegible]

項目	Y.11	Y.12	Y.13	Y.14	Y.15	Y.16	Y.17	Y.18	Y.19
製造水 [a]	99.6	99.7	99.7	94.7	94.7	90.0	90.0	97.5	98.5
		0.03	0.03	0.03	0.03				
	0.03								
製造水 1 [a]									
製造水 2 [a]									
製造水 3 [a]									
製造水 4 [a]									
製造水 5 [a]									
製造水 6 [a]									
製造水 7 [a]									
製造水 8 [a]									
製造水 9 [a]									
製造水 10 [a]									
製造水 11 [a]									
製造水 12 [a]									
製造水 13 [a]									
製造水 14 [a]									
製造水 15 [a]									
製造水 16 [a]									
製造水 17 [a]									
製造水 18 [a]									
製造水 19 [a]									
製造水 20 [a]									
製造水 21 [a]									
製造水 22 [a]									
製造水 23 [a]									
製造水 24 [a]									
製造水 25 [a]									
製造水 26 [a]									
製造水 27 [a]									
製造水 28 [a]									
製造水 29 [a]									
製造水 30 [a]									
製造水 31 [a]									
製造水 32 [a]									
製造水 33 [a]									
製造水 34 [a]									
製造水 35 [a]									
製造水 36 [a]									
製造水 37 [a]									
製造水 38 [a]									
製造水 39 [a]									
製造水 40 [a]									
製造水 41 [a]									
製造水 42 [a]									
製造水 43 [a]									
製造水 44 [a]									
製造水 45 [a]									
製造水 46 [a]									
製造水 47 [a]									
製造水 48 [a]									
製造水 49 [a]									
製造水 50 [a]									
製造水 51 [a]									
製造水 52 [a]									
製造水 53 [a]									
製造水 54 [a]									
製造水 55 [a]									
製造水 56 [a]									

| (0083) | 結果之統整 |

發現了藉由如上述使用具酸性基之氟聚合物，可獲得具有高清洗性能之清洗液。

【0084】 產業上之可利用性

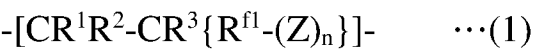
本揭示之清洗液例如可作為CMP用研磨劑之清洗液來使用，有助於提升半導體元件之生產效率。

【0085】 本申請案係基於2023年6月14日提申之日本專利申請案特願2023-97860主張優先權，並將其全部揭示納入於此。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於去除磨粒之清洗液，包含具酸性基之氟聚合物與水。

【請求項2】 如請求項1之清洗液，其中前述氟聚合物具有下述式(1)所示單元：



式(1)中，

R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子；

R^3 為氫原子、氟原子、氯原子、甲基或氟甲基；

R^{f1} 為可包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈，或者，

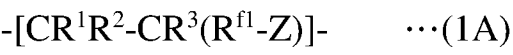
R^2 與 R^{f1} 連結為一條直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈，其可於碳-碳原子間包含醚性氧原子，或

R^3 與 R^{f1} 連結為一條直鏈狀或支鏈狀氟烷基鏈，其可於碳-碳原子間包含醚性氧原子；

Z 為 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}^1$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{PO}_3(\text{OZ}^1)_2$ 或 OH ，且 Z^1 為陽離子；

n 為1或2。

【請求項3】 如請求項1之清洗液，其中前述氟聚合物具有下述式(1A)所示單元：



式(1A)中，

R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、氟原子或氯原子；

R^3 為氫原子、氟原子、氯原子、甲基或氟甲基；

R^{f1} 為可包含醚性氧原子之直鏈狀或支鏈狀氟伸烷基，當 R^{f1} 為不含醚性氧

原子之氟伸烷基時，碳數為1~10；

Z為 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}^1$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Z}^1$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{PO}_3(\text{OZ}^1)_2$ 或 OH ，且 Z^1 為陽離子。

【請求項4】 如請求項3之清洗液，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 皆為氟原子。

【請求項5】 如請求項1之清洗液，其中前述氟聚合物1g中所含之酸性基之濃度為0.3~4.0mmol/g。

【請求項6】 如請求項1之清洗液，其更包含還原性化合物。

【請求項7】 如請求項6之清洗液，其中前述還原性化合物包含：選自於由沒食子酸、沒食子酸酯、五倍子酚、兒茶酚、間苯二酚、抗壞血酸、尿酸、次磷酸、二硫磺酸、硫代硫酸、草酸、過氧化氫及氫醌所構成群組中之至少1種。

【請求項8】 如請求項1之清洗液，其更包含至少一種錯合劑，該錯合劑係分子量1,000g/mol以下之有機化合物且分子內具有2個以上選自羧基、胺基、磷醯基、磺酸基、羥基之取代基。

【請求項9】 如請求項1之清洗液，其更包含選自於由咪唑系化合物、吡唑系化合物、噻唑系化合物及三唑系化合物所構成群組中之至少1種雜環式芳香族化合物。

【請求項10】 如請求項1之清洗液，其包含0.001質量%~30質量%之前述氟聚合物。

【請求項11】 如請求項6之清洗液，其包含0.001質量%~30質量%之前述還原性化合物。

【請求項12】 如請求項1之清洗液，其pH為1~5。

【請求項13】 如請求項12之清洗液，其更包含選自於由硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸及縮合磷酸所構成群組中之至少1種。

【請求項14】如請求項1之清洗液，其pH為8~12。

【請求項15】如請求項14之清洗液，其更包含：選自於由氫氧化銨、膽鹼、羥基胺、單乙醇胺、二乙醇胺及三乙醇胺所構成群組中之至少1種。

【請求項16】如請求項1之清洗液，其中前述磨粒包含含銻化合物之粒子。

【請求項17】如請求項1之清洗液，其用於清洗已有磨粒成分及有機成分附著在半導體基板之露出面上的被清洗物。

【請求項18】如請求項17之清洗液，其中前述露出面包含選自於由二氧化矽及氮化矽所構成群組中之至少1種。

【請求項19】如請求項1之清洗液，其用於清洗經使用含磨粒之研磨劑進行表面研磨的被清洗物。

【請求項20】如請求項1之清洗液，其中前述磨粒之平均粒徑為300nm以下。

【請求項21】一種清洗方法，包含以下步驟：使用如請求項1至20中任一項之清洗液來清洗被清洗面。

【請求項22】一種半導體元件之製造方法，包含以下步驟：使用如請求項1至20中任一項之清洗液來清洗半導體基板之露出面。