



(21)申請案號：109122108 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : C09K3/00 (2006.01) C08F26/10 (2006.01)
C08B11/02 (2006.01) C08F16/06 (2006.01)
B24B37/00 (2012.01) B24B57/02 (2006.01)
H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2015/05/22 日本 2015-104552

(71)申請人：日商福吉米股份有限公司 (日本) FUJIMI INCORPORATED (JP)
日本

(72)發明人：織田博之 ODA, HIROYUKI (JP)；高見信一郎 TAKAMI, SHINICHIRO (JP)；高橋
修平 TAKAHASHI, SHUHEI (JP)；田畑誠 TABATA, MAKOTO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：1 共 33 頁

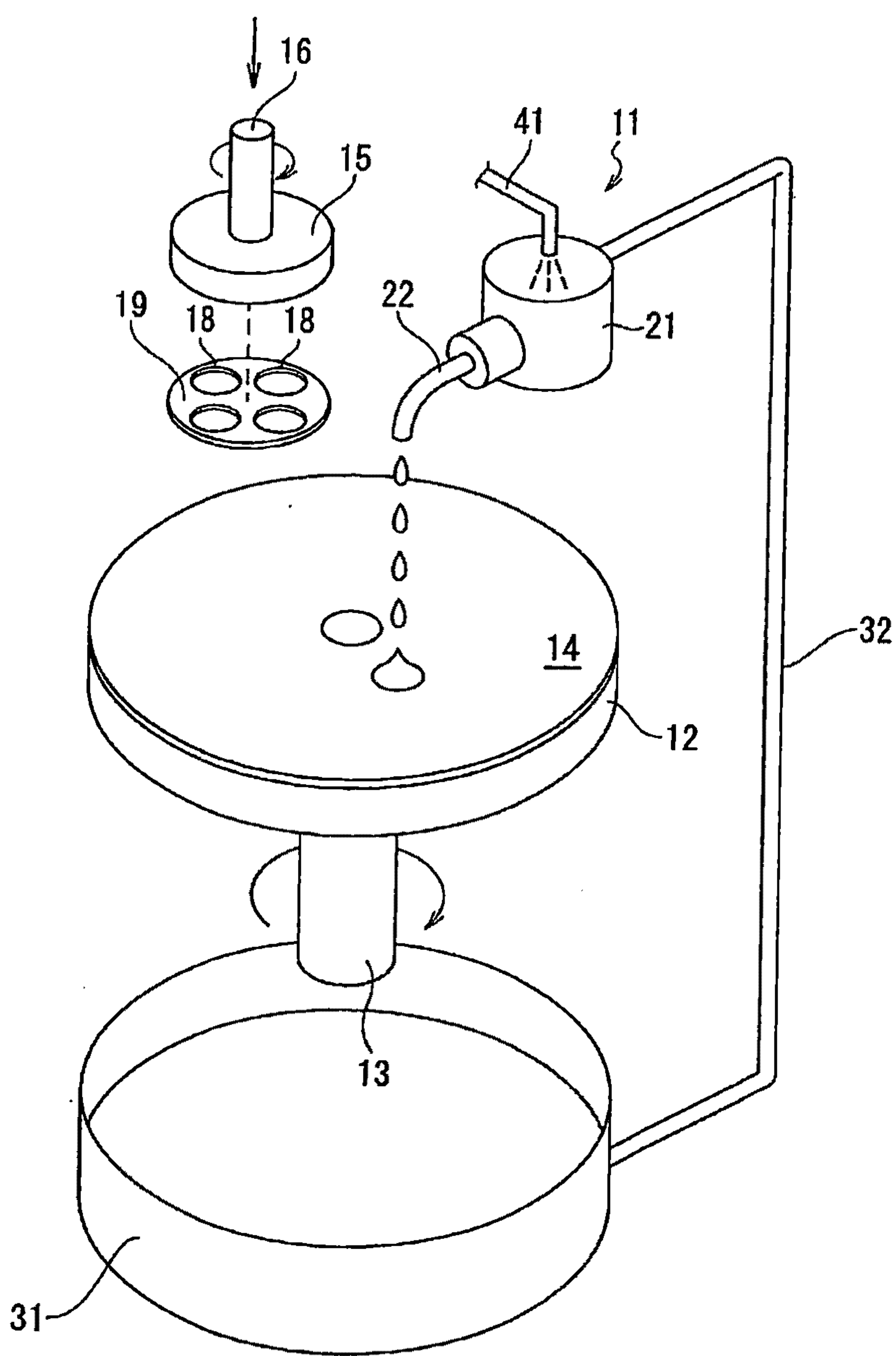
(54)名稱
研磨方法及組成調整劑

(57)摘要

本發明提供即使於回收研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物而再使用時亦可獲得優異研磨結果之研磨方法。本發明之研磨方法係使用含有水溶性高分子之研磨用組成物研磨研磨對象物之研磨方法，其具備下述步驟：邊將槽(21)內之研磨用組成物供給至研磨對象物邊研磨研磨對象物之研磨步驟，回收研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物而循環回到槽(21)之回收步驟，及將供給至研磨對象物之研磨用組成物中之水溶性高分子濃度調整為預先設定之範圍內之數值之組成調整步驟。

指定代表圖：

圖 1



- 符號簡單說明：
- 11:研磨裝置
 - 12:壓盤
 - 13:第 1 旋轉軸
 - 14:研磨墊
 - 15:晶圓固定器
 - 16:第 2 旋轉軸
 - 18:晶圓保持孔
 - 19:晶圓保持板
 - 21:槽
 - 22:研磨用組成物供給管
 - 31:研磨用組成物承接盤
 - 32:送液管
 - 41:組成調整劑供給管

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

研磨方法及組成調整劑

【中文】

本發明提供即使於回收研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物而再使用時亦可獲得優異研磨結果之研磨方法。本發明之研磨方法係使用含有水溶性高分子之研磨用組成物研磨研磨對象物之研磨方法，其具備下述步驟：邊將槽(21)內之研磨用組成物供給至研磨對象物邊研磨研磨對象物之研磨步驟，回收研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物而循環回到槽(21)之回收步驟，及將供給至研磨對象物之研磨用組成物中之水溶性高分子濃度調整為預先設定之範圍內之數值之組成調整步驟。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

11：研磨裝置

12：壓盤

13：第 1 旋轉軸

14：研磨墊

15：晶圓固定器

16：第 2 旋轉軸

18：晶圓保持孔

19：晶圓保持板

21：槽

22：研磨用組成物供給管

31：研磨用組成物承接盤

32：送液管

41：組成調整劑供給管

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

研磨方法及組成調整劑

【技術領域】

[0001] 本發明係關於研磨方法及組成調整劑。

【先前技術】

[0002] 研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物，基於減低研磨成本之目的，有將研磨中使用後予以回收再使用之情況。然而，由於研磨中使用，有使構成研磨用組成物之研磨粒、添加劑等成分消耗或損失之情況，故有研磨用組成物之組成產生變化之情況。其結果，使研磨用組成物之研磨性能降低，於使用回收之研磨用組成物進行之研磨對象物之研磨中，有研磨對象物之表面品質、研磨速度等之研磨結果不充分之虞。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0003]

專利文獻 1：日本國專利公報第 5598607 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0004] 因此，本發明係為解決如上述之以往技術所具有之問題點，其課題在於提供即使於回收研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物而再使用時亦可獲得優異研磨結果之研磨方法。且課題在於同時提供於回收研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物而再使用時添加於研磨用組成物中而使研磨用組成物之研磨性能恢復之組成調整劑。

[用以解決課題之手段]

[0005] 為解決前述課題，本發明之一樣態之研磨方法係使用含有水溶性高分子之研磨用組成物研磨研磨對象物之研磨方法，其主要具備下述步驟：邊將槽內之研磨用組成物供給至研磨對象物邊研磨研磨對象物之研磨步驟，回收研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物而循環回到槽之回收步驟，及將供給至研磨對象物之研磨用組成物中之水溶性高分子濃度調整為預先設定之範圍內之數值之組成調整步驟。

又，本發明另一樣態之組成調整劑係於上述一樣態之研磨方法中使用之組成調整劑，主要含有水溶性高分子。

[發明效果]

[0006] 依據本發明之研磨方法，即使於回收研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物而再使用時亦可獲得優異研磨結果。且依據本發明之組成調整劑，可使研磨對象

物之研磨中使用之研磨用組成物之研磨性能回復。

【圖式簡單說明】

[0007]

圖 1 為說明本發明一實施形態之研磨方法之概念圖。

【實施方式】

[0008] 針對本發明一實施形態詳細說明。本實施形態之研磨方法係使用含有水溶性高分子之研磨用組成物研磨研磨對象物之研磨方法，其具備下述步驟：邊將槽內之研磨用組成物供給至研磨對象物邊研磨研磨對象物之研磨步驟，回收於研磨步驟中研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物而循環回到槽之回收步驟，及將於研磨步驟中供給至研磨對象物之研磨用組成物中之水溶性高分子濃度調整為預先設定之範圍內之數值之組成調整步驟。

[0009] 依據此本實施形態之研磨方法，由於將研磨用組成物中之水溶性高分子濃度總是維持於預先設定之範圍內之數值，同時進行研磨對象物之研磨，故即使於回收研磨對象物之研磨中使用之研磨用組成物而再使用時，研磨對象物之表面品質(例如平坦性、平滑性)、研磨速度等之研磨結果亦優異。因此，並無必要於短時間內更換研磨用組成物，而可長期間循環使用研磨用組成物。

[0010] 又，藉由循環使用研磨用組成物，由於可削減作為廢液而排出之研磨用組成物之量，故可減低環境負

荷。再者，由於可減低所使用之研磨用組成物之量，故可抑制研磨對象物之研磨所需之製造成本。

組成調整步驟亦可為將於研磨步驟中供給至研磨對象物之研磨用組成物中之水溶性高分子濃度以成為預先設定之範圍內之數值之方式，對於以研磨步驟中供給至研磨對象物之研磨用組成物添加含有水溶性高分子之組成調整劑之步驟。

[0011] 或者，組成調整步驟亦可為將於研磨步驟中藉由研磨用組成物之供給而供給至研磨對象物之水溶性高分子量以研磨對象物表面每 1mm^2 成為 0.0004mg/min 以上且 0.0030mg/min 以下之方式，對於以研磨步驟中供給至研磨對象物之研磨用組成物添加含有水溶性高分子之組成調整劑之步驟。於研磨步驟中藉由研磨用組成物之供給而供給至研磨對象物之水溶性高分子之量較好係研磨對象物表面每 1mm^2 為 0.0006 mg/min 以上且 0.0024mg/min 以下，更好係研磨對象物表面每 1mm^2 為 0.0009mg/min 以上且 0.0020mg/min 以下，

[0012] 亦即，本實施形態之研磨方法之組成調整步驟所使用之組成調整劑係含有水溶性高分子之組成物，藉由添加於研磨對象物之研磨中使用後回收之研磨用組成物中，而調整該研磨用組成物之組成(將消耗或損失之水溶性高分子補給於研磨用組成物中)，可恢復該研磨用組成物之研磨性能。

[0013] 又，本實施形態之組成調整劑為了對研磨用

組成物補給因研磨對象物之研磨中使用而消耗或損失之水溶性高分子，故而含有水溶性高分子，但組成調整劑所含有之水溶性高分子之種類可與研磨用組成物所含有之水溶性高分子之種類同種，但若於研磨對象物之研磨中能發揮同樣作用效果則亦可為不同種。

[0014] 且，本實施形態之組成調整劑亦可含有水溶性高分子以外之其他成分。亦即，研磨用組成物除了水溶性高分子以外，亦可含有研磨粒、添加劑等其他成分，但研磨粒、添加劑等之其他成分亦有於研磨對象物之研磨中使用而被消耗或損失之情況，必須注意尤其是添加劑中之鹼性化合物之減少。因此，本實施形態之組成調整劑為了對研磨用組成物補給研磨粒、添加劑等之其他成分之一部分或全部，亦可含有水溶性高分子以外之研磨粒、添加劑(尤其是鹼性化合物)等之其他成分。

[0015] 以下，針對本實施形態之研磨方法、該研磨方法中使用之研磨用組成物及組成調整劑詳細說明。又，以下說明之各種操作或物性測定只要未特別說明，則為在室溫(20℃以上 25℃以下)、相對濕度 40%以上 50%以下之條件進行者。

[0016]

1. 研磨對象物

研磨步驟中研磨之研磨對象物種類並未特別限制，但舉例為單體矽、矽化合物、金屬等。單體矽及矽化合物為具有含有含矽材料之層之研磨對象物。

作為單體矽舉例為例如單晶矽、多晶矽(polysilicone)、非晶矽等。且作為矽化合物舉例為例如氮化矽、二氧化矽(例如使用四乙氧基矽烷(TEOS)形成之二氧化矽層間絕緣膜)、碳化矽等。

[0017] 再者，作為金屬舉例為例如鎢、銅、鋁、鉛、鈷、鎳、鈦、鉭、金、銀、鉑、鈮、銻、釷、鐵等。該等金屬亦可包含合金或金屬化合物之形態。

該等中，於具備由單晶或多晶之矽所成之表面之研磨對象物之研磨時，本實施形態之研磨方法有效，使用單晶矽作為研磨對象物之研磨中最有效。

[0018]

2. 研磨用組成物

研磨用組成物之組成(成分及濃度)並未特別限制，可為含有研磨粒、水溶性高分子及液狀介質之漿料。

[0019]

2-1 研磨粒

研磨粒種類並未特別限制，無機粒子、有機粒子、有機無機複合粒子之任一者均可使用。無機粒子之具體例舉例為由氧化矽、氧化鋁、氧化鈣、氧化鈦、氧化鉻等之金屬氧化物所成之粒子，或由氮化矽、碳化矽、氮化硼等陶瓷所成之粒子。且，有機粒子之具體例舉例為聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)粒子。該等研磨粒可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。且，該等研磨粒中，較好為膠體氧化矽、發煙氧化矽、溶凝膠法氧化矽等之氧化矽，更好為膠

體氧化矽。

[0020] 本實施形態之研磨用組成物所含有之研磨粒之一次粒徑亦可為 20nm 以上，較好為 30nm 以上，更好為 40nm 以上。研磨粒之平均一次粒徑若為上述範圍內，則可提高研磨用組成物對研磨對象物之研磨速度。另一方面，本實施形態之研磨用組成物所含有之研磨粒之平均一次粒徑亦可為 150nm 以下，較好為 100nm 以下，更好為 70nm 以下。研磨粒之平均一次粒徑若為上述範圍內，則可容易藉由研磨獲得表面粗糙度良好之被研磨面。又，研磨粒之平均一次粒徑可藉由例如以氮氣吸附法(BET 法)測定之比表面積而算出。研磨粒之比表面積之測定可使用例如 Micrometrix 公司製之「Flow SorbII 2300」進行。

[0021] 本實施形態之研磨用組成物中之研磨粒含量宜為 0.1 質量%以上，較好為 0.5 質量%以上，更好為 1 質量%以上。研磨粒含量若為上述範圍內，則可提高研磨用組成物對研磨對象物之研磨速度。另一方面，研磨用組成物中之研磨粒含量宜為 5 質量%以下，較好為 3 質量%以下，更好為 2 質量%以下。研磨粒含量若為上述範圍內，則可減低研磨用組成物之製造成本。且，可減低研磨後之研磨對象物表面上殘存之研磨粒量，提高研磨對象物之表面清淨性。

[0022] 研磨粒之形狀(外形)可為球形，亦可為非球形。較好為非球形之形狀。作為非球形之形狀之例，舉例有例如中間部具有縮頸之橢圓體形狀之所謂繭型形狀、於

表面具有複數突起之球形形狀、橄欖球形狀等。且研磨粒亦可具有 2 個以上一次粒子締合之構造。

[0023] 研磨粒之一次粒子之長徑/短徑比之平均值(平均縱橫比)並未特別限制，原理上為 1.0 以上，較好為 1.1 以上，更好為 1.2 以上。藉由增大研磨粒之平均縱橫比，可實現更高之研磨速度。且，研磨粒之平均縱橫比，基於擦痕減低等之觀點，較好為 4.0 以下，更好為 3.0 以下，又更好為 2.5 以下。

[0024] 上述研磨粒之形狀(外形)或平均縱橫比可藉由例如電子顯微鏡觀察而掌握。掌握平均縱橫比之具體順序可使用例如掃描型電子顯微鏡(SEM)，針對可辨識獨立粒子形狀之特定個數(例如 200 個)研磨粒粒子，描繪與各粒子圖像外切之最小長方形。接著，對於各粒子圖像描繪之長方形，算出將其長邊之長度(長徑值)除以短邊長度(短徑值)之值作為長徑/短徑比(縱橫比)。藉由對上述特定個數之研磨粒子之縱橫比進行算術平均，可求得平均縱橫比。

[0025]

2-2 水溶性高分子

研磨用組成物中之水溶性高分子可藉由疏水性吸附於研磨對象物表面而提高階差消除性，故提高研磨後之研磨對象物之平坦性。

作為水溶性高分子舉例為纖維素衍生物、澱粉衍生物、含氧伸烷基單位之聚合物、含氮原子之聚合物、及乙烯醇系聚合物。

[0026] 纖維素衍生物之具體例舉例為羥甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羧甲基纖維素等。該等中，較好為羥乙基纖維素。

又，作為澱粉衍生物之具體例舉例為澱粉、羥丙基澱粉等。

[0027] 再者，作為含氧伸烷基單元之聚合物之具體例舉例為聚乙二醇、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、環氧乙烷與環氧丙烷之無規共聚物或嵌段共聚物等。

再者，作為含氮原子之聚合物之具體例舉例為聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯吡咯啉酮聚丙烯酸共聚物、聚乙烯吡咯啉酮乙酸乙烯酯共聚物等之吡咯啉酮系聚合物、或聚丙烯醯基嗎啉、聚丙烯醯胺等。該等中，較好為聚乙烯吡咯啉酮。

[0028] 再者，聚乙烯醇系聚合物之具體例舉例為聚乙烯醇、陽離子改性之聚乙烯醇、陰離子改性聚乙烯醇等。該等中，較好為聚乙烯醇。

作為該等以外之水溶性高分子之例舉例為聚異戊二烯磺酸、聚乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚伸異戊基磺酸、聚苯乙烯磺酸鹽、聚丙烯酸鹽、聚乙酸乙烯酯等。

[0029] 該等水溶性高分子可單獨使用 1 種亦可組合 2 種以上使用。

又，水溶性高分子可為均聚物亦可為共聚物。共聚物可為無歸共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物之任一類型共聚物。

[0030] 研磨用組成物中之水溶性高分子濃度可為 0.000001 質量%以上，較好為 0.00001 質量%以上，更好為 0.0001 質量%以上。水溶性高分子濃度較高時，可使研磨對象物表面更平坦。且，研磨用組成物中之水溶性高分子濃度，基於提高研磨速度等之觀點，較好為 0.01 質量%以下，更好為 0.001 質量%以下，又更好為 0.0005 質量%以下。

[0031]

2-3 添加劑

研磨用組成物中，為了提高其研磨性能，根據需要亦可添加水溶性高分子以外之各種添加劑。作為添加劑舉例為鹼性化合物、螯合劑、界面活性劑、防黴劑、防腐劑等。惟，較好實質上不含氧化劑。

[0032]

2-3-1 鹼性化合物

研磨用組成物亦可含有鹼性化合物。鹼性化合物由於對矽晶圓等之研磨對象物表面賦予化學作用而化學性研磨(化學蝕刻)，故容易提高研磨對象物研磨時之研磨速度。

作為鹼性化合物可為有機鹼性化合物，且亦可為鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼金屬碳酸鹽、氨等之無機鹼性化合物。該等鹼性化合物可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

[0033] 鹼金屬氫氧化物之種類並未特別限制，舉例為例如氫氧化鈉、氫氧化鉀。且，鹼金屬碳酸氫鹽之種類

並未特別限制，舉例為例如碳酸氫鈉、碳酸氫鉀。進而，鹼金屬碳酸鹽種類並未特別限制，舉例為例如碳酸鈉、碳酸鉀。

[0034] 作為有機鹼性化合物之例舉例為四烷基銨鹽等之四級銨鹽。上述銨鹽之陰離子可為例如 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BH_4^- 等。較好可使用例如膽鹼、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨等之四級銨鹽。該等中，更好為氫氧化四甲基銨。

[0035] 作為有機鹼性化合物之其他例舉例為四烷基鎂鹽等之四級鎂鹽。上述鎂鹽中之陰離子可為例如 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BH_4^- 等。較好可使用例如四甲基鎂、四乙基鎂、四丙基鎂、四丁基鎂等之鹵化物、氫氧化物。

[0036] 作為有機鹼性化合物之其他例舉例為胺類(例如甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、單乙醇胺、N-(β -胺基乙基)乙醇胺、六亞甲二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺)、哌嗪類(例如哌嗪、1-(2-胺基乙基)哌嗪、N-甲基哌嗪)、唑類(例如咪唑、三唑)、二氮雜雙環烷類(例如 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯)、其他環狀胺類(例如哌啶、胺基吡啶)、胍等。

[0037] 本實施形態中之研磨用組成物中之鹼性化合物含量亦可為 0.001 質量%以上，較好為 0.01 質量%以上，更好為 0.05 質量%以上。鹼性化合物含量若為上述範

圍內，則可提高研磨用組成物對研磨對象物之研磨速度。另一方面，研磨用組成物中之鹼性化合物含量亦可為 5 質量%以下，較好為 3 質量%以下，更好為 1.5 質量%以下。鹼性化合物含量若為上述範圍內，則可減低研磨用組成物之製造成本。

[0038]

2-3-2 螯合劑

本實施形態之研磨用組成物亦可添加螯合劑。螯合劑係藉由捕捉研磨系中之金屬雜質成分形成錯合物而抑制矽基板之金屬汙染。螯合劑之具體例舉例為葡萄糖酸之羧酸系螯合劑，乙二胺、二伸乙三胺、三甲基四胺等之胺系螯合劑，乙二胺四乙酸、氨基三乙酸、羥基乙基乙二胺三乙酸、三伸乙四胺六乙酸、二伸乙三胺五乙酸等之聚胺聚羧酸系螯合劑、2-胺基乙基膦酸、1-羥基亞乙基-1,1-二膦酸、胺基三(亞甲基膦酸)、乙二胺四(亞甲基膦酸)、二伸乙三胺五(亞甲基膦酸)、乙烷-1,1-二膦酸、乙烷-1,1,2-三膦酸、乙烷-1-羥基-1,1-二膦酸、乙烷-1-羥基-1,1,2-三膦酸、乙烷-1,2-二羧基-1,2-二膦酸、甲烷羥基膦酸、2-膦基丁烷-1,2-二羧酸、1-膦基丁烷-2,3,4-三羧酸等之有機膦酸系螯合劑，酚衍生物、1,3-二酮等。該等螯合劑中，有機膦酸系螯合劑尤其較好使用乙二胺四(亞甲基膦酸)。該等螯合劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

[0039]

2-3-3 界面活性劑

研磨用組成物中亦可添加界面活性劑。界面活性劑由於具有對研磨後之研磨對象物之研磨表面賦予親水性之作用，故使研磨後之研磨對象物之洗淨效率良好，可抑制汙物附著等。作為界面活性劑可使用陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、及非離子性界面活性劑之任一者。

[0040] 作為陰離子性界面活性劑之具體例舉例為聚氧乙烯烷基醚乙酸、聚氧乙烯烷基硫酸酯、烷基硫酸酯、聚氧乙烯烷基硫酸、烷基硫酸、烷基苯磺酸、烷基磷酸酯、聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚氧乙烯磺基琥珀酸、烷基磺基琥珀酸、烷基萘磺酸、烷基二苯基醚二磺酸或該等之鹽。

[0041] 又，作為陽離子性界面活性劑之具體例舉例為烷基三甲基銨鹽、烷基二甲基銨鹽、烷基苄基二甲基銨鹽、烷基銨鹽。

再者，兩性界面活性劑之具體例舉例為烷基甜菜鹼、烷基胺氧化物。

[0042] 再者，作為非離子性界面活性劑之具體例舉例為聚氧乙烯烷基醚、聚氧伸烷基烷基醚、山梨糖醇酐脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、烷基烷醇胺。

該等界面活性劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

[0043]

2-3-4 防黴劑、防腐劑

研磨用組成物中亦可添加防黴劑、防腐劑。防黴劑、防腐劑之具體例舉例為異噻唑啉系防腐劑(例如 2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮)、噁唑啉系防腐劑(例如噁唑啉-2,5-二酮)、對羥基苯甲酸酯類、苯氧基乙醇。該等防黴劑、防腐劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

[0044]

2-3-5 氧化劑

本文揭示之研磨用組成物較好實質上不含氧化劑。其理由為於研磨用組成物中含有氧化劑時，因該研磨用組成物供給至研磨對象物(例如矽晶圓)而使該研磨對象物表面氧化產生氧化膜，藉此會使所需研磨時間變長。此處作為氧化劑之具體例舉例為過氧化氫(H_2O_2)、過硫酸鈉、過硫酸銨、過錳酸鉀、二氯異氰尿酸鈉等。

[0045] 所謂研磨用組成物較好實質上不含氧化劑意指至少不含刻意之氧化劑。因此，不可避免地含有源自原料或製法等之微量(例如研磨用組成物中之氧化劑莫耳濃度為 0.0005 莫耳/L 以下，較好為 0.0001 莫耳/L 以下，更好為 0.00001 莫耳/L 以下，特佳為 0.000001 莫耳/L 以下)之氧化劑而成的研磨用組成物，係可包含於此處所稱之實質上不含氧化劑之研磨用組成物之概念中。

[0046]

2-4 液狀介質

液狀介質係作為用以分散或溶解研磨用組成物之各成分(研磨粒、水溶性高分子、其他添加劑等)之分散介質或溶劑而發揮功能。作為液狀介質舉例為水、有機溶劑，可單獨使用一種，亦可混合兩種以上使用，較好含有水。惟，基於防止阻礙各成分作用之觀點，叫好使用儘可能不含雜質之水。具體而言，較好為以離子交換樹脂去除雜質離子後通過過濾器去除異物之純水或超純水，或者蒸餾水。

[0047]

3. 研磨用組成物之製造方法

研磨用組成物之製造方法並未特別限制。可藉由將研磨粒、水溶性高分子與根據需要之各種添加劑於水等之液狀介質中攪拌、混合而製造。例如，將研磨粒、水溶性高分子、界面活性劑等之添加劑於水中攪拌、混合而製造。混合時之溫度並未特別限制，但較好為 10℃ 以上 40℃ 以下，為了提高溶解速度亦可加熱。且混合時間亦未特別限制。

[0048]

4. 組成調整劑

本實施形態之組成調整劑可含有水溶性高分子，但亦可僅由水溶性高分子構成，亦可以水等之液狀介質與水溶性高分子構成，亦可以水等之液狀介質與水溶性高分子與其他成分(例如研磨粒、添加劑)構成。組成調整劑中之水溶性高分子之濃度並未特別限制，可根據研磨用組成物之

組成、研磨用組成物中之水溶性高分子濃度(前述預先設定之濃度)、研磨對象物種類、研磨條件等適當設定即可。

[0049]

5. 研磨墊

研磨對象物之研磨中亦可使用研磨墊。研磨墊之材質並未特別限定，可無特別限制地使用一般不織布、麂皮、聚胺基甲酸酯發泡體、聚乙烯發泡體、多孔質氟樹脂等。且，材質不同以外，亦可使用硬度或厚度等物性各種不同者。再者，可使用含研磨粒者、不含研磨粒者之任一者。再者，研磨墊之研磨面亦可設有溝槽以積存液狀之研磨用組成物。

[0050]

6. 研磨對象物之研磨方法

本實施形態之研磨方法對研磨對象物之研磨條件並未特別限定，可以一般條件進行研磨，適於研磨對象物之研磨之條件只要適當選擇即可。且，研磨中使用之研磨裝置亦未特別限制，可使用一般之研磨裝置，例如可使用單面研磨裝置或雙面研磨裝置。

[0051] 例如，使用單面研磨裝置對研磨對象物的矽晶圓進行研磨時，使用稱為載具之保持具保持矽晶圓，將貼附有研磨墊之壓盤壓抵於矽晶圓之單面邊供給研磨用組成物邊使壓盤旋轉，而研磨矽晶圓之單面。

且，使用雙面研磨裝置研磨矽晶圓時，使用稱為載具

之保持具保持矽晶圓，將貼附有研磨墊之壓盤壓自矽晶圓之兩側分別壓抵矽晶圓兩面邊供給研磨用組成物邊使兩側之壓盤旋轉，而研磨矽晶圓之雙面。

[0052] 使用任一研磨裝置時，均係藉由摩擦(研磨墊及研磨用組成物與矽晶圓之摩擦)之物理作用與研磨用組成物對矽晶圓帶來之化學作用而研磨矽晶圓。

以下，邊參考圖 1 邊說明本實施形態之研磨方法之一例。首先，本實施形態之研磨方法中矽晶圓之研磨中使用之單面研磨裝置之構成加以說明。

[0053] 研磨裝置 11 具備於上面貼附有研磨墊 14 之圓盤狀壓盤 12。壓盤 12 設為可對於第 1 旋轉軸 13 一體地旋轉。於壓盤 12 之上方，設置至少一個晶圓固定器 15。晶圓固定器 15 設為可對於第 2 旋轉軸 16 一體地旋轉。於晶圓固定器 15 之底面可卸下地安裝具有晶圓保持孔 18 之晶圓保持板 19。

且，研磨裝置 11 進而於壓盤 12 之上方進而具備收含有水溶性高分子之研磨用組成物之槽 21。於槽 21 連結有將研磨用組成物供給至研磨墊 14 上之研磨用組成物供給管 22，使研磨用組成物自研磨用組成物供給管 22 之前端噴嘴噴出於研磨墊 14 上。

[0054] 再者，研磨裝置 11 於壓盤 12 之下方具備接收於矽晶圓研磨中使用後自壓盤 12 流下之研磨用組成物之研磨用組成物承接盤 31。研磨用組成物承接盤 31 與槽 21 以送液管 32 連結，將於研磨用組成物承接盤 31 接收

之研磨用組成物藉由未圖示之送液泵送液至槽 21。因此，研磨用組成物於槽 21 與研磨用組成物承接盤 31 之間循環。

[0055] 再者，研磨裝置 11 亦可具備將含有水溶性高分子之組成調整劑添加於槽 21 內之組成調整劑添加裝置(未圖示)。該組成調整劑添加裝置可基於預先藉由預備試驗或計算等求出之水溶性高分子之濃度、組成調整劑中之水溶性高分子之濃度、預先設定之水溶性高分子之濃度範圍(例如未使用之研磨用組成物中之水溶性高分子之濃度設為中央值之濃度範圍)，算出應添加於槽 21 內之研磨用組成物之組成調整劑之量。而且，算出之量的組成調整劑自組成調整劑添加裝置之組成調整劑供給管 41 噴出並供給至槽 21。

[0056] 使用此研磨裝置 11 進行矽晶圓之研磨時，將欲研磨之矽晶圓吸引於晶圓保持孔 18 內並保持於晶圓固定器 15。首先，開始晶圓固定器 15 及壓盤 12 之旋轉，自槽 21 對研磨墊 14 上連續供給研磨用組成物。接著，將矽晶圓壓抵於研磨墊 14，使晶圓固定器 15 朝向壓盤 12 向下方移動。藉此，研磨與研磨墊 14 接觸之矽晶圓表面(被研磨面)(研磨步驟)。

[0057] 以研磨步驟研磨中使用之研磨用組成物自壓盤 12 流下並回收於研磨用組成物承接盤 31。接著，研磨用組成物承接盤 31 內之研磨用組成物經由送液管 32 回到槽 21(回收步驟)。

於研磨步驟中研磨使用之研磨用組成物由於水溶性高分子被消耗或損失，故水溶性高分子濃度低於初期(未使用時)(研磨用組成物之組成產生變化)。如此之研磨用組成物回到槽 21，與槽 21 內之研磨用組成物混合時，隨著研磨用組成物循環，槽 21 內之研磨用組成物之水溶性高分子濃度緩緩降低。若如此，則供給至研磨墊 14 上之研磨用組成物之研磨性能降低，有使矽晶圓之研磨結果例如研磨速度或被研磨面之研磨品質不充分之虞。

[0058] 因此，自組成調整劑添加裝置之組成調整劑供給管 41 對槽 21 供給組成調整劑，或以手動將必要量之組成調整劑供給至槽 21 中，邊使研磨用組成物循環(組成調整步驟)，藉由添加組成調整劑而補給消耗或損失之水溶性高分子進行研磨。

因此，由於可將研磨用組成物中之水溶性高分子濃度總是維持在預先設定之範圍內之數值並進行矽晶圓之研磨，故儘管回收並循環使用於研磨中使用之研磨用組成物，矽晶圓之表面品質、研磨速度等之研磨結果優異。

[0059] 又，本實施形態之研磨方法亦有可能應用於如進行鏡面加工等之精研磨之最終研磨步驟、或在最終研磨步驟之前進行預備研磨之預備研磨步驟等之研磨步驟，但對預備研磨步驟特別適用。

於研磨對象物表面有賦予加工損傷或輸送時產生之傷痕之情況，該等傷痕於一個研磨步驟中鏡面化時需要花費較多時間故而不經濟，此外，有損及研磨對象物之表面平

坦性、平滑性之虞。因此，藉由預先以預備研磨步驟去除研磨對象物之表面傷痕，可縮短最終研磨步驟所需之研磨時間，可有效地獲得優異鏡面。

[0060]

[實施例]

以下顯示實施例進一步具體說明本發明。使用研磨用組成物進行矽晶圓之研磨，評價矽晶圓之表面品質、研磨速度等之研磨結果。

[0061]

<研磨用組成物之調製>

混合研磨粒、水溶性高分子、鹼性化合物及超純水，製造研磨用組成物。

研磨粒為平均一次粒徑 52nm 之膠體氧化矽，研磨用組成物中之研磨粒濃度為 0.6 質量%。

且，鹼性化合物為碳酸鉀及氫氧化四甲基銨。研磨用組成物中之碳酸鉀濃度為 0.05 質量%，研磨用組成物中之氫氧化四甲基銨濃度為 0.08 質量%。

[0062] 再者，水溶性高分子為重量平均分子量 250000 之聚乙烯吡咯啉酮(表 1 中記載為「PVP」、重量平均分子量 250000 之羥乙基纖維素(表 1 中記載為「HEC」)或重量平均分子量 13000 之聚乙烯醇(表 1 中記載為「PVA」)，研磨用組成物中之水溶性高分子濃度為 100a.u.(任意單位)或 0a.u.。

亦即，製造水溶性高分子種類不同之 3 種研磨用組成

物與不含水溶性高分子之 1 種研磨用組成物之合計 4 種研磨用組成物。

[0063]

<矽晶圓之研磨方法>

研磨對象物的矽晶圓之直徑為 300mm，厚度為 795 μ m，結晶方位為<100>。

研磨所用之研磨墊為 NITTA HAAS 股份有限公司製之 HM-S15A，其厚度為 0.8mm。又，研磨墊表面(研磨面)上並未設置用以積存液狀研磨用組成物之溝槽。

[0064]

研磨所用之研磨機為 SPEED FAM 股份有限公司製之雙面研磨機 DSM20B-5P-4D。且，載具之材質為似鑽石碳，厚度 775 μ m。

以載具保持 5 片矽晶圓，使用上述研磨用組成物、研磨墊及研磨機，以如下述之研磨條件進行研磨。將此矽晶圓 5 片一起研磨之步驟設為 1 批次，結束 1 批次研磨之 5 片矽晶圓更換為未研磨品進行同樣研磨，以 10 批次連續進行。且，10 批次連續研磨中於研磨用組成物中追加添加氫氧化鉀，將 pH 維持 10.8 以上且 11.0 以下。

[0065]

(研磨條件)

研磨荷重：20kPa

上下壓盤之相對旋轉速度：30rpm

載具之自轉速度：10rpm

研磨時間：使研磨掉之量成為 $20\mu\text{m}$ 之時間

研磨用組成物(漿料)之溫度： 20°C

研磨用組成物之供給速度： $4.5\text{L}/\text{分鐘}$ (循環使用)

[0066] 研磨用組成物邊與參考圖 1 說明之上述研磨方法同樣進行回收並在使用於研磨中。亦即，矽晶圓之研磨中使用後回收自壓盤流下之研磨用組成物，將該回收之研磨用組成物送液至收容用以對壓盤供給之研磨用組成物之槽中，循環使用研磨用組成物。

循環使用研磨用組成物時，針對實施例 1~7 之研磨例，對供給至壓盤之研磨用組成物中適當添加組成調整劑，針對比較例 1~3 之研磨例，完全未進行組成調整劑之添加。

[0067] 表 1 中，自左側之行起依序顯示研磨用組成物中含有之水溶性高分子之種類、研磨中未使用時之研磨用組成物中之水溶性高分子濃度(初期濃度)、添加之組成調整劑形態、組成調整劑中之水溶性高分子濃度、組成調整劑之添加頻度、以 1 次添加所加之組成調整劑之量(相對於循環使用之研磨用組成物全體之比例)。

[0068] 又，水溶性高分子之濃度單位均為 a.u.(任意單位)。且，作為組成調整劑之形態，有水溶性高分子之水溶液、含有與循環使用之研磨用組成物同樣成分之漿料(僅水溶性高分子濃度不同，其他成分濃度相同)，表 1 中將前者記為水溶液，將後者記為漿料。

[0069] 又，表 1 中，於右側之 2 行，顯示添加組成

調整劑之前之研磨用組成物中含有之水溶性高分子濃度與添加組成調整劑之後之研磨用組成物中含有之水溶性高分子濃度。10 批次研磨間添加複數次組成調整劑之研磨例之情況下，表示複數次添加之平均值。又，水溶性高分子濃度單位均為 a.u.(任意單位)。

[0070] 由該等結果可知，循環使用之研磨用組成物因研磨中使用而使水溶性高分子消耗或損失，但藉由添加組成調整劑，而使研磨用組成物中之水溶性高分子濃度恢復至初期值(未使用之研磨用組成物中之水溶性高分子濃度)。

又，各批次之研磨結束後以超純水清洗。清洗中使用之超純水並未切換配管回收而廢棄。因此，此時由於一部分之研磨用組成物亦未回收而廢棄，故應補充廢棄量之研磨用組成物，將未使用之研磨用組成物追加於槽中。廢棄之研磨用組成物之量及追加之研磨用組成物之量為循環使用之研磨用組成物全體之 5 體積%。

[0071]

[表1]

	水溶性高分子		組成調整劑				添加前之 水溶性 高分子濃度 [a.u.]	添加後之 水溶性 高分子濃度 [a.u.]
	種類	初期濃度 [a.u.]	形態	濃度 [a.u.]	添加頻度	對研磨用組成物 之添加量 (體積%)		
實施例 1	PVP	100	水溶液	8000	1批次1次	0.1	96	100
實施例 2	PVP	100	水溶液	12000	3批次1次	0.1	88	100
實施例 3	PVP	100	漿料	1000	8批次1次	5	72	100
實施例 4	PVP	100	漿料	100	1批次1次	12	96	100
實施例 5	HEC	100	水溶液	1000	1批次1次	0.2	96	100
實施例 6	HEC	100	漿料	100	1批次1次	7	96	100
實施例 7	PVA	100	水溶液	1000	1批次1次	0.3	96	100
比較例 1	PVP	100	-	-	無	-	-	-
比較例 2	HEC	100	-	-	無	-	-	-
比較例 3	0	0	-	-	無	-	-	-

0072]

<研磨結果之評價>

針對實施例 1~7 及比較例 1~3 之研磨例，測定研磨速度、矽晶圓表面之平坦度、缺陷數、表面粗糙度。該等測定全部對 10 批次矽晶圓進行。測定結果示於表 2。任一測定項目均顯示 10 批次全體中之最大值與最小值。又，各測定項目之數值係將比較例 3 之最小值設為 100 時之相對值。

[0073]

[表2]

	10批次全體中之最大值與最小值											
	研磨速度			平坦度				缺陷數		表面粗糙度Ra		
	最小值	最大值		GBIR		滑離		最小值	最大值	最小值	最大值	
				最小值	最大值	最小值	最大值					
實施例 1	95	95		101	112	61	64	88	100	64	66	
實施例 2	90	95		105	114	61	69	86	102	64	67	
實施例 3	90	95		103	118	61	71	88	106	64	70	
實施例 4	90	90		103	108	61	65	88	102	64	66	
實施例 5	60	65		114	125	78	83	70	78	54	58	
實施例 6	65	70		111	122	78	83	66	76	55	57	
實施例 7	60	65		111	129	74	78	74	88	49	52	
比較例 1	90	100		105	132	61	91	86	108	64	70	
比較例 2	65	80		121	142	78	96	66	88	57	61	
比較例 3	100	100		100	116	100	109	100	130	100	107	

[0074] 研磨速度係自以黑田精工股份有限公司製之表面形狀測定裝置 NANOMETRO 300TT 測定之研磨前後之矽晶圓厚度與研磨時間而算出。

平坦度係針對 GBIR(Global Backside Ideal Range，總體背面理想範圍)與滑離(roll off)進行測定。GBIR 係針對研磨後之矽晶圓，使用黑田精工股份有限公司製之表面形狀測定裝置 NANOMETRO 300TT 測定。且滑離係使用黑田精工股份有限公司製之表面形狀測定裝置 NANOMETRO 300TT，針對研磨後之矽晶圓之複數部位測定 SFQR (Site Front Least Squares Range，前側最小平方範圍)，算出全部部位中矽晶圓之上下左右之端部 8 部位之 SFQR 之平均值。又，部位之尺寸為邊長 25mm 之正方形。

[0075] 針對缺陷數，將研磨後之矽晶圓進行 SC-1 洗淨後，使用 KLA TENCOR 公司製之晶圓表面檢查裝置 Surfscan SP2，測定 200nm 以上尺寸之缺陷個數。又，洗淨液組成為氨水(氨濃度 29 質量%)：過氧化氫水(過氧化氫濃度 31 質量%)：超純水=1：3：30(體積比)。

[0076] 關於表面粗糙度，係針對研磨後之矽晶圓，使用 Schmitt 測量系統公司(Schmitt Measurement Systems, Inc.)製之光散射式表面粗糙度測定裝置 TMS-3000-WRC，測定算術平均粗糙度 Ra。

又，表 2 所示之測定結果，基於下述基準評價之結果示於表 3。亦即，10 批次全體中之最大值與最小值之差未

達 5%時評價為「A」，為 5%以上且未達 10%時評價為「B」，為 10%以上且未達 15%時評價為「C」，為 15%以上且未達 20%時評價為「D」，為 20%以上時評價為「E」。

[0077]

[表3]

	10批次間之性能安定性			
	研磨速度	平坦度		缺陷數
		GBIR	滑離	
實施例 1	A	B	B	B
實施例 2	B	B	C	B
實施例 3	B	C	C	B
實施例 4	A	A	B	B
實施例 5	B	B	B	A
實施例 6	B	B	B	B
實施例 7	B	C	B	B
比較例 1	C	E	E	B
比較例 2	D	C	D	D
比較例 3	A	C	B	C

[0078] 由表 2、3 所示之結果可知，實施例 1~7 之研磨例中，由於藉由組成調整劑之添加，對研磨用組成物補給因研磨而消耗或損失之水溶性高分子，故使研磨用組成物之研磨性能恢復，獲得優異之研磨結果。

【符號說明】

[0079]

12：壓盤

14：研磨墊

19：晶圓保持板

21：槽

22：研磨用組成物供給管

31：研磨用組成物承接盤

41：組成調整劑供給管

申請專利範圍

【請求項 1】一種調整劑，其係使用於含有水溶性高分子之研磨用組成物之組成調整劑，含有水與水溶性高分子，且當初期研磨步驟中的前述水溶性高分子之初期濃度為 100 a.u.時，前述調整劑含有 1000 至 12000 a.u.的前述水溶性高分子。

【請求項 2】如請求項 1 之調整劑，其中前述水溶性高分子係纖維素衍生物、澱粉衍生物、含有氧伸烷基單位之聚合物、含有氮原子之聚合物及乙烯醇系聚合物中之至少 1 種。

圖式

圖 1

