

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)

矽晶圓研磨用組成物

【技術領域】

[0001] 本發明係關於矽晶圓研磨用之研磨用組成物。本申請案係基於 2013 年 6 月 7 日申請之日本專利申請案 2013-120328 號及 2014 年 1 月 23 日申請之日本專利申請案 2014-010836 號而主張優先權，該等申請案全部內容併入本說明書中供參考。

【先前技術】

[0002] 作為半導體裝置之構成要件等所用之矽晶圓的表面一般係經過研磨步驟（粗研磨步驟）與拋光步驟（精密研磨步驟）而修飾成高品質之鏡面。上述拋光步驟典型上包含預拋光步驟（預研磨步驟）與最終拋光步驟（最終研磨步驟）。作為上述拋光步驟中之研磨方法已知有於研磨液中含有以纖維素衍生物為代表之水溶性聚合物之化學機械拋光法。該方法係藉由使上述水溶性聚合物吸附於研磨粒或矽晶圓上後脫離，而有助於研磨表面之缺陷或濁度減低。關於矽晶圓之研磨用組成物之技術文獻列舉為例如專利文獻 1。又，專利文獻 2 係關於在研磨氧化矽之用途中使用之研磨劑的技術文獻。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0003]

[專利文獻 1] 日本專利第 4772156 號公報

[專利文獻 2] 國際公開第 2007/055278 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0004] 上述纖維素衍生物由於係源自天然物（纖維素）之聚合物，故相較於人工聚合單體所得之聚合物（以下亦稱為合成聚合物），化學構造或純度之控制性有其界限。例如，市場上容易取得之纖維素衍生物之重量平均分子量或分子量分佈（重量平均分子量（ M_w ）相對於數平均分子量（ M_n ）之比）之範圍受限。此外，由於以天然物為原料，故難以高度減低可能成為產生表面缺陷之原因的異物或聚合物構造之局部紊亂（微凝聚等）等，該種異物等之量或程度亦容易有偏差。隨著半導體裝置之設計規則之微細化傾向，預料對於研磨後之表面品質（典型上為低缺陷、低濁度等）之要求將變強，故若能提供組成中不以纖維素衍生物為必要成分之缺陷或濁度減低效果優異之研磨用組成物則有利。

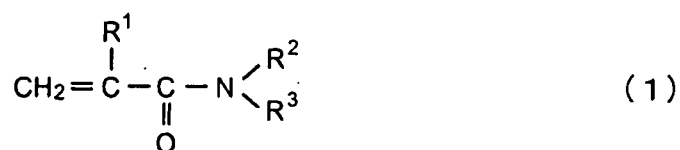
[用以解決課題之手段]

[0005] 本發明人等探討水溶性聚合物對於如上述之研磨粒或矽晶圓之吸附、脫離之控制性能優異之聚合物的結果，發現利用含具有特定構造之聚合物之組成物時，研磨表面之缺陷或濁度之減低效果優異，終於完成本發明。亦即，本發明之目的係提供研磨表面之缺陷及濁度之減低效果優異之矽晶圓研磨用組成物。

[0006] 為達成上述目的，依據本說明書，提供在研磨粒存在下使用之矽晶圓研磨用組成物。該組成物含矽晶圓研磨促進劑、含醯胺基之聚合物、與水。且，前述含醯胺基之聚合物之主鏈上具有構成單位 A。前述構成單位 A 含有構成前述含醯胺基之聚合物之主鏈的主鏈構成碳原子、與第二級醯胺基或第三級醯胺基。而且，構成前述第二級醯胺基或第三級醯胺基之羰基碳原子係直接鍵結於前述主鏈構成碳原子上。具有上述構成之含醯胺基之聚合物可有效地有助於研磨對象物的矽晶圓表面缺陷或濁度之減低。因此，使用上述矽晶圓研磨用組成物（以下亦簡稱為「研磨用組成物」）進行研磨時，可有效地減低研磨表面之缺陷及濁度。

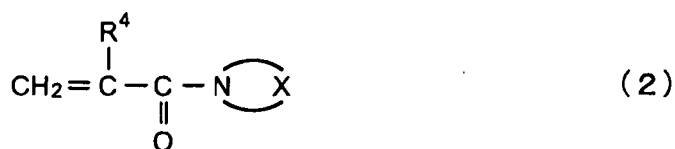
[0007] 本文揭示之技術之較佳一樣態係前述構成單位 A 係源自由以下述通式（1）表示之單體、以下述通式（2）表示之單體、及以下述通式（3）表示之單體所組成之群選出之至少 1 種：

【化1】



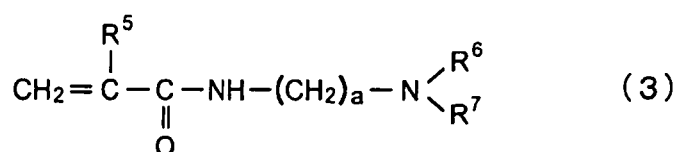
(式中， R^1 為氫原子、甲基、苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基或氰基， R^2 、 R^3 為相同或不同，均為氫原子、碳原子數 1~18 之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羥烷基 (alkylol)、乙醯基或碳原子數 6~60 之芳香族基，該等中除氫原子外，係包含具有取代基者，但， R^2 、 R^3 二者為氫原子者除外)，

【化2】



(式中， R^4 為氫原子、甲基、苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基或氰基，X 為 $(\text{CH}_2)_n$ (但，n 為 4~6 之整數)、 $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ 或 $(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$)，

【化3】



(式中， R^5 為氫原子、甲基、苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基或氰基， R^6 、 R^7 為相同或不同，均為氫原子、碳原子數 1~8 之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羥烷基、乙醯基或碳原子數 6~60 之芳香族基，該等中除氫原子外，亦包含具有取代基者，a 為 1~5 之整數)。利用含有具有上述構造單位之含醯胺基之

聚合物之研磨用組成物時，可更充分發揮缺陷或濁度之減低效果。

[0008] 本文揭示之技術之較佳一樣態係前述含醯胺基之聚合物為非離子性。藉由使用含非離子性之含醯胺基之聚合物的研磨用組成物，而較佳地發揮缺陷或濁度之減低效果。

[0009] 本文揭示之研磨用組成物之較佳一樣態係前述研磨粒為二氧化矽粒子。使用二氧化矽粒子作為研磨粒之研磨中，藉由含醯胺基之聚合物而適當發揮缺陷及濁度之減低效果。

[0010] 且，依據本說明書，提供一種矽晶圓之洗滌用組成物，其含有矽晶圓研磨促進劑、含醯胺基之聚合物及水。該組成物中，前述含醯胺基之聚合物於主鏈具有構成單位 A。前述構成單位 A 含有構成前述含醯胺基之聚合物之主鏈的主鏈構成碳原子、與第二級醯胺基或第三級醯胺基。而且，構成前述第二級醯胺基或第三級醯胺基之羰基碳原子係直接鍵結於前述主鏈構成碳原子上。該洗滌用組成物較好使用作為例如在研磨粒存在下進行之研磨（典型上為使用含上述矽晶圓研磨促進劑與上述含醯胺基之聚合物與水之研磨用組成物，在研磨粒存在下進行之研磨）之後所使用之洗滌液。利用上述洗滌液時，不會阻礙吸附於矽晶圓表面之上述含醯胺基之聚合物之作用，可進一步減低缺陷或濁度。

【實施方式】

[0011] 以下，說明本發明之較佳實施形態。又，本說明書中特別提及之事項以外之情況之實施本發明必要之情況係熟悉該技藝者基於該領域中之以往技術能以設計事項而掌握者。本發明可基於本說明書中揭示之內容與該領域中之技術知識而實施。

[0012]

<含醯胺基之聚合物>

本文揭示之研磨用組成物之特徵為含有主鏈上具有構成單位 A 之含醯胺基之聚合物。該含醯胺基之聚合物典型上為水溶性聚合物。上述構成單位 A 含構成該含醯胺基之聚合物之主鏈的主鏈構成碳原子與第二級醯胺基或第三級醯胺基。本文揭示之含醯胺基之聚合物可為含 1 種構成單位 A 者，亦可為含 2 種以上構成單位 A 者。

[0013] 上述構成單位 A 中之主鏈構成碳原子含有與構成第二級醯胺基或第三級醯胺基之羰基碳原子之關係中所規定之 α -碳原子。上述構成單位 A 又可含 β -碳原子。該等 α 、 β -碳原子可為對應於構成後述之聚合性單體中之乙烯性不飽和鍵之 2 個碳原子者。與上述主鏈構成碳原子（典型上為 α -碳原子）鍵結之氫原子亦經甲基或苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基、氰基等取代基取代。

[0014] 構成上述第二級醯胺基或第三級醯胺基之羰基碳原子係直接鍵結於上述主鏈構成碳原子（ α -碳原子）上。藉由使用主鏈上具有如上述之構成單位之含醯胺基之

聚合物進行研磨，可有效減低矽晶圓表面之缺陷或濁度。

[0015] 第二級醯胺基係以式： $-\text{CONHR}^a$ 表示，第三級醯胺基係以式： $-\text{CONR}^a\text{R}^b$ 表示。上述中，第二級醯胺基中之 R^a 、第三級醯胺基中之 R^a 、 R^b 為有機基，可為例如碳原子（C）數1~18之有機基。該有機基可為除C或H以外以例如醯胺或胺、腈等之形態含有N，且，以例如酯或醚、酮、羥基等之形態含有氧原子（O），且亦可以例如硫醚等之形態含有硫原子（S）。第三級醯胺基中之 R^a 與 R^b 可直接或透過O或S連結。第二級醯胺基中之 R^a 、第三級醯胺基中之 R^a 、 R^b 之較佳例列舉為後述之通式（1）中之 R^2 、 R^3 ，或同樣後述之通式（3）中之 $(\text{CH}_2)_a-\text{NR}^6\text{R}^7$ 。第三級醯胺基中之 R^a 、 R^b 亦可相互連結成為後述之通式（2）中之 $-\text{X}-$ 。第三級醯胺基中之 R^a 、 R^b 可相同亦可不同。上述構成單位A可為實質上不含一級醯胺基者。

[0016] 上述構成單位 A 較好源自聚合性單體 a。因此，本文揭示之含醯胺基之聚合物較好為藉由使含聚合性單體 a 之 1 種或 2 種以上之單體成分進行聚合或共聚合而得之聚合物。

[0017] 聚合性單體 a 典型上含有具有乙烯性不飽和鍵之聚合性基。此處，所謂乙烯性不飽和鍵係指可經自由基聚合之碳-碳雙鍵。鍵結於構成乙烯性不飽和鍵之碳原子上之氫原子亦可經上述之取代基取代。具有乙烯性不飽和鍵之聚合性基列舉為例如丙烯醯基、或經上述取代基取代之 α -取代體（例如甲基丙烯醯基、 α -苯基丙烯醯基

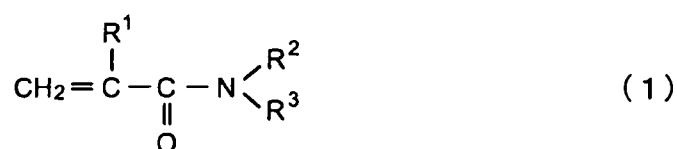
等)。其中，以含(甲基)丙烯醯基作為聚合性基之聚合性單體 a 較佳。

[0018] 聚合性單體 a 換言之亦為 α,β -不飽和羰基化合物。上述 α,β -不飽和羰基化合物較好為 α,β -不飽和羧酸醯胺。該情況下， α,β -不飽和羧酸醯胺中之羧酸醯胺基成為上述之第二級醯胺基或第三級醯胺基。上述 α,β -不飽和羰基化合物亦可為具有上述取代基之 α -取代體。

[0019] 又，構成單位 A 較好為源自以下述通式(1)~(3)表示之聚合性單體 a(以下亦簡稱「單體」)之至少 1 種。本文揭示之含醯胺基之聚合物較好為使含有以下述通式(1)~(3)表示之單體之至少 1 種之單體成分聚合或共聚合而得之聚合物。

[0020] 以通式(1)表示之單體：

【化4】



上述通式(1)中， R^1 為氫原子、碳原子數 1~6 之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羥烷基、乙醯基、苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基或氰基。 R^1 較好為選自氫原子、甲基、苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基及氰基之基，更好為氫原子、甲基、苯基。 R^2 、 R^3 為選自氫原子、具有取代基之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羥烷基、乙醯基及芳香族基之基。可具有上述取代基之烷基、烯基、炔基、

芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基及乙醯基中之碳原子總數為 1~40（較好為 1~24，更好為 1~14，又更好為 1~10），去除取代基時之上述烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基及乙醯基中之碳原子數為 1~18（較好為 1~8，更好為 1~4）。可具有上述取代基之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基及乙醯基可為鏈狀（直鏈狀或分支狀）或環狀，但以鏈狀較佳。芳香族基為可具有取代基之芳基。上述芳香族基中之碳原子總數為 6~60（較好為 6~36，更好為 6~24，又更好為 6~12）。上述烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基、乙醯基及芳香族基可具有之取代基包含羧基；氯原子等之鹵原子；氰基。上述烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基及乙醯基可具有之取代基進而包含上述之芳香族基。芳香族基可具有之取代基進而包含上述之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基及乙醯基。其中， R^2 、 R^3 較好為氫原子、碳原子數 1~18（較好 1~8，例如 1~4，典型為 1、2 或 3）之烷基。烷基可為直鏈狀亦可為分支狀。且， R^2 、 R^3 亦較好為烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基或乙醯基。上述烷氧基較好為碳原子數 1~8（例如 1~6，典型為 1~4）之烷氧基（例如甲氧基）。又，烷氧基烷基較好為碳原子數 1~8（例如 1~6，典型為 1~4）之烷氧基烷基（例如甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基）。上述羧烷基更好為碳原子數 1~8（例如 1~6，典

型為 1、2 或 3) 之羥烷基 (例如, 羥甲基、羥乙基、羥丙基)。R²、R³ 可相同亦可不同。但, R²、R³ 二者為氫原子者除外。

[0021] 以通式 (2) 表示之單體:

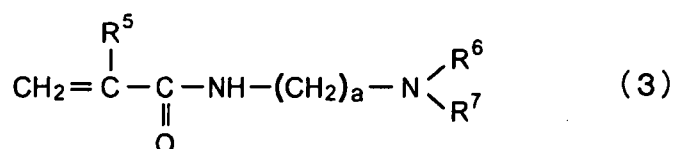
【化5】



上述通式 (2) 中, R⁴ 為氫原子、甲基、苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基或氰基。其中, 以氫原子、甲基、苯基較佳。X 可為 (CH₂)_n。但, n 為 4~6 之整數。X 亦可為 (CH₂)₂O(CH₂)₂ 或 (CH₂)₂S(CH₂)₂。構成 X 之氫原子之至少一個亦可經上述通式 (1) 中之烷基或烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羥烷基、乙醯基、芳香族基取代, 另外, 亦可經羥基或鹵原子、胺基、氰基等取代。

[0022] 以通式 (3) 表示之單體:

【化6】



上述通式 (3) 中, R⁵ 為氫原子、甲基、苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基或氰基。其中以氫原子、甲基、苯基較佳。R⁶、R⁷ 為選自氫原子、可具有取代基之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羥烷基、乙醯基或芳香族基之基。上述可具有取代基之烷基、

烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基及乙醯基中之碳原子之總數為 1~40（（較好為 1~24，更好為 1~14，又更好為 1~10）），去除取代基時之上述烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基及乙醯基中之碳原子數為 1~18（較好為 1~8，更好為 1~4）。可具有上述取代基之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基及乙醯基可為鏈狀（直鏈狀或分支狀）或環狀，但以鏈狀較佳。芳香族基為可具有取代基之芳基。上述芳香族基中之碳原子總數為 6~60（較好為 6~36，更好為 6~24，又更好為 6~12）。上述烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基、乙醯基及芳香族基可具有之取代基包含羧基；氟原子等之鹵原子；氰基。上述烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基及乙醯基可具有之取代基進而包含上述之芳香族基。芳香族基可具有之取代基進而包含上述之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基及乙醯基。其中， R^6 、 R^7 較好為氫原子、碳原子數 1~8（例如 1~4，典型為 1、2 或 3）之烷基。烷基可為直鏈狀亦可為分支狀。此外， R^6 、 R^7 亦較好為烷氧基、烷氧基烷基、羧烷基或乙醯基。上述烷氧基較好為碳原子數 1~8（例如 1~6，典型為 1~4）之烷氧基（例如甲氧基）。此外，烷氧基烷基較好為碳原子數 1~8（例如 1~6，典型為 1~4）之烷氧基烷基（例如甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基）。上述羧烷基更好為碳原子數

1~8 (例如 1~6, 典型為 1、2 或 3) 之羥烷基 (例如, 羥甲基、羥乙基、羥丙基)。R⁶、R⁷ 可相同亦可不同。

[0023] 本文揭示之聚合性單體 a 列舉為例如丙烯醯胺之 N-單取代體、N,N-二取代體及該等之 α -取代體 (例如甲基丙烯醯胺之 N-單取代體、N,N-二取代體) 等之丙烯醯胺衍生物。上述 N-單取代體之具體例列舉為例如 N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N-丙基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-丁基丙烯醯胺、N-異丁基丙烯醯胺、N-第三丁基丙烯醯胺、N-庚基丙烯醯胺、N-辛基丙烯醯胺、N-第三辛基丙烯醯胺、N-十二烷基丙烯醯胺、N-十八烷基丙烯醯胺等之 N-單烷基丙烯醯胺；N-(2-羥基乙基) 丙烯醯胺、N-(1,1-二甲基-2-羥基乙基) 丙烯醯胺、N-(1-乙基-羥基乙基) 丙烯醯胺、N-(2-氯乙基) 丙烯醯胺、N-(2,2,2-三氯-1-羥基乙基) 丙烯醯胺、N-(2-二甲胺基乙基) 丙烯醯胺、N-(3-二甲胺基丙基) 丙烯醯胺、N-[3-雙(2-羥基乙基) 胺基丙基] 丙烯醯胺、N-(1,1-二甲基-2-二甲胺基乙基) 丙烯醯胺、N-(2-甲基-2-苯基-3-二甲胺基丙基) 丙烯醯胺、N-(2,2-二甲基-3-二甲胺基丙基) 丙烯醯胺、N-(2-嗎啉基乙基) 丙烯醯胺、N-(2-胺基-1,2-二氰基乙基) 丙烯醯胺等之取代 N-單烷基丙烯醯胺；N-烯丙基丙烯醯胺等之 N-單烯基丙烯醯胺；N-(1,1-二甲基丙炔基) 丙烯醯胺等之 N-單炔基丙烯醯胺；N-苯基丙烯醯胺、N-苄基丙烯醯胺、N-[4-(苯基胺基) 苯基] 丙烯醯胺等之含芳香族基之丙烯醯胺；N-羥甲基丙烯醯胺、N-

經乙基丙烯醯胺、N-經丙基丙烯醯胺等之 N-單經烷基丙
 烯醯胺；N-甲氧基甲基丙烯醯胺、N-乙氧基甲基丙烯醯
 胺、N-丁氧基甲基丙烯醯胺、N-異丁氧基甲基丙烯醯胺等
 之 N-烷氧基烷基丙烯醯胺；N-甲氧基丙烯醯胺、N-乙氧
 基丙烯醯胺、N-丙氧基丙烯醯胺、N-丁氧基丙烯醯胺等之
 N-烷氧基丙烯醯胺；N-乙醯基丙烯醯胺、N-二丙酮丙烯醯
 胺；N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、N-丙基
 甲基丙烯醯胺、N-異丙基甲基丙烯醯胺、N-丁基甲基丙烯
 醯胺、N-異丁基甲基丙烯醯胺、N-第三丁基甲基丙烯醯
 胺、N-庚基甲基丙烯醯胺、N-辛基甲基丙烯醯胺、N-第三
 辛基甲基丙烯醯胺、N-十二烷基甲基丙烯醯胺、N-十八烷
 基甲基丙烯醯胺等之 N-單烷基甲基丙烯醯胺；N-（2-經
 基乙基）甲基丙烯醯胺、N-（1,1-二甲基-2-經基乙基）甲
 基丙烯醯胺、N-（1-乙基-經基乙基）甲基丙烯醯胺、N-
 （2-氯乙基）甲基丙烯醯胺、N-（2,2,2-三氯-1-經基乙
 基）甲基丙烯醯胺、N-（2-二甲胺基乙基）甲基丙烯醯
 胺、N-（3-二甲胺基丙基）甲基丙烯醯胺、N-[3-雙（2-經
 基乙基）胺基丙基]甲基丙烯醯胺、N-（1,1-二甲基-2-二
 甲胺基乙基）甲基丙烯醯胺、N-（2-甲基-2-苯基-3-二甲
 胺基丙基）甲基丙烯醯胺、N-（2,2-二甲基-3-二甲胺基丙
 基）甲基丙烯醯胺、N-（2-嗎啉基乙基）甲基丙烯醯胺、
 N-（2-胺基-1,2-二氰基乙基）甲基丙烯醯胺等之取代 N-
 單烷基甲基丙烯醯胺；N-烯丙基甲基丙烯醯胺等之 N-單
 烯基甲基丙烯醯胺；N-（1,1-二甲基丙炔基）甲基丙烯醯

胺等之 N-單炔基甲基丙烯醯胺；N-苯基甲基丙烯醯胺、N-苄基甲基丙烯醯胺、N-[4-(苯基胺基)苯基]甲基丙烯醯胺等之含有芳香族基之甲基丙烯醯胺；N-羥甲基甲基丙烯醯胺、N-羥乙基甲基丙烯醯胺、N-羥丙基甲基丙烯醯胺等之 N-單羥烷基甲基丙烯醯胺；N-甲氧基甲基甲基丙烯醯胺、N-乙氧基甲基甲基丙烯醯胺、N-丁氧基甲基甲基丙烯醯胺、N-異丁氧基甲基甲基丙烯醯胺等之 N-烷氧基烷基甲基丙烯醯胺；N-甲氧基甲基丙烯醯胺、N-乙氧基甲基丙烯醯胺、N-丙氧基甲基丙烯醯胺、N-丁氧基甲基丙烯醯胺等之 N-烷氧基甲基丙烯醯胺；N-乙醯基甲基丙烯醯胺；N-二丙酮基甲基丙烯醯胺等。

[0024] 上述 N-單取代體亦可為例如 N,N-二甲基胺基乙基丙烯醯胺、N,N-二乙基胺基乙基丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基丙基丙烯醯胺、N,N-二乙基胺基丙基丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基乙基甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基胺基乙基甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基胺基丙基甲基丙烯醯胺等二烷基胺基烷基（甲基）丙烯醯胺等。

[0025] 上述 N,N-二取代體之具體例列舉為 N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N,N-二丙基丙烯醯胺、N,N-二異丙基丙烯醯胺、N,N-二丁基丙烯醯胺、N,N-二異丁基丙烯醯胺、N,N-二-第三丁基丙烯醯胺、N,N-二庚基丙烯醯胺、N,N-二辛基丙烯醯胺、N,N-二-第三辛基丙烯醯胺、N,N-二-十二烷基丙烯醯胺、N,N-二-十八烷基

丙烯醯胺等之 N,N-二烷基丙烯醯胺；N,N-雙（2-羥基乙基）丙烯醯胺、N,N-雙（2-氰基乙基）丙烯醯胺等之取代 N,N-二烷基丙烯醯胺；N,N-二烯丙基丙烯醯胺等之 N,N-二烯基丙烯醯胺；N,N-二苯基丙烯醯胺、N,N-二苄基丙烯醯胺等之含有芳香族基之丙烯醯胺；N,N-二羥甲基丙烯醯胺、N,N-二羥乙基丙烯醯胺、N,N-二羥丙基丙烯醯胺等之 N,N-二羥烷基丙烯醯胺；N-甲基-N-甲氧基丙烯醯胺、N-甲基-N-乙氧基丙烯醯胺、N-甲基-N-丙氧基丙烯醯胺、N-甲基-N-丁氧基丙烯醯胺、N-乙基-N-甲氧基丙烯醯胺、N-乙基-N-乙氧基丙烯醯胺、N-乙基-N-丁氧基丙烯醯胺、N-丙基-N-甲氧基丙烯醯胺、N-丙基-N-乙氧基丙烯醯胺、N-丁基-N-甲氧基丙烯醯胺、N-丁基-N-乙氧基丙烯醯胺等之 N-烷氧基-N-烷基丙烯醯胺；N,N-二乙醯基丙烯醯胺；N,N-二丙酮基丙烯醯胺；N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基甲基丙烯醯胺、N,N-二丙基甲基丙烯醯胺、N,N-二異丙基甲基丙烯醯胺、N,N-二丁基甲基丙烯醯胺、N,N-二異丁基甲基丙烯醯胺、N,N-二-第三丁基甲基丙烯醯胺、N,N-二庚基甲基丙烯醯胺、N,N-二辛基甲基丙烯醯胺、N,N-二-第三辛基甲基丙烯醯胺、N,N-二-十二烷基甲基丙烯醯胺、N,N-二-十八烷基甲基丙烯醯胺等之 N,N-二烷基甲基丙烯醯胺；N,N-雙（2-羥基乙基）甲基丙烯醯胺、N,N-雙（2-氰基乙基）甲基丙烯醯胺等之取代 N,N-二烷基甲基丙烯醯胺；N,N-二烯丙基甲基丙烯醯胺等之 N-二烯基甲基丙烯醯胺；N,N-二苯基甲基丙烯醯胺、N,N-二苄基

甲基丙烯醯胺等之含有芳香族基之甲基丙烯醯胺；N,N-二羥甲基甲基丙烯醯胺、N,N-二羥乙基甲基丙烯醯胺、N,N-二羥丙基甲基丙烯醯胺等之 N,N-二羥烷基甲基丙烯醯胺；N-甲基-N-甲氧基甲基丙烯醯胺、N-甲基-N-乙氧基甲基丙烯醯胺、N-甲基-N-丙氧基甲基丙烯醯胺、N-甲基-N-丁氧基甲基丙烯醯胺、N-乙基-N-甲氧基甲基丙烯醯胺、N-乙基-N-乙氧基甲基丙烯醯胺、N-乙基-N-丁氧基甲基丙烯醯胺、N-丙基-N-甲氧基甲基丙烯醯胺、N-丙基-N-乙氧基甲基丙烯醯胺、N-丁基-N-甲氧基甲基丙烯醯胺、N-丁基-N-乙氧基甲基丙烯醯胺等之 N-烷氧基-N-烷基甲基丙烯醯胺；N,N-二乙醯基甲基丙烯醯胺；N,N-二丙酮基甲基丙烯醯胺；丙烯醯基哌啶；丙烯醯基嗎啉；丙烯醯基硫嗎啉；丙烯醯基吡咯啶等。上述聚合性單體 a 可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0026] 上述含醯胺基之聚合物較好為非離子性。換言之，較好為實質上不含陰離子性或陽離子性之構成單位之聚合物。此處，所謂實質上不含陰離子性或非離子性之構成單位係指該等構成單位之莫耳比未達 0.02%（例如未達 0.001%）。藉由使用含有非離子性之含醯胺基之聚合物之研磨用組成物，可較好地發揮缺陷或濁度之減低效果。其理由並不一定清楚，但可認為係非離子性之含醯胺基之聚合物在研磨時藉由適度吸附於研磨粒或矽晶圓上而有助於濁度之減低。且，可認為上述適度之吸附可較好地抑制洗淨步驟中之研磨粒或研磨屑之殘留而有助於缺陷減

低。

[0027] 上述含醯胺基之聚合物之分子量並無特別限制。例如含醯胺基之聚合物之 M_w 典型上未達 40×10^4 ，較好未達 25×10^4 ，更好未達 20×10^4 ，又更好未達 10×10^4 ，最好未達 5×10^4 。且，含醯胺基之聚合物之 M_w 典型上為 5×10^3 以上，就減低濁度之觀點而言較好為 1×10^4 以上，更好為 1.5×10^4 以上。

上述含醯胺基之聚合物為主鏈上具有源自以上述通式 (1) 表示之單體之構成單位 A 之含醯胺基之聚合物（例如，上述通式 (1) 之 R^2 、 R^3 為碳原子數 1~8 之烷基、或碳原子數 1~8（例如 1 或 2）之羥烷基之聚合物）時，就減低缺陷或濁度之觀點而言，其 M_w 較好未達 5×10^4 （例如未達 4×10^4 ，典型為未達 3×10^4 ）。上述含醯胺基之聚合物為主鏈上具有源自以上述通式 (2) 或 (3) 表示之單體之構成單位 A 之含醯胺基之聚合物時，其 M_w 為例如未達 40×10^4 ，較好未達 25×10^4 ，更好未達 20×10^4 ，又更好未達 10×10^4 。

[0028] 上述含醯胺基之聚合物之重量平均分子量 (M_w) 與數平均分子量 (M_n) 之關係並無特別限制。就防止凝聚物發生等之觀點而言，可較佳地使用例如分子量分佈 (M_w/M_n) 為 5.0 以下者。就研磨用組成物之性能安定性等之觀點而言，含醯胺基之聚合物之 M_w/M_n 較好為 4.0 以下，更好為 3.5 以下，又更好為 3.0 以下（例如 2.5 以下）。

又，理論上， M_w/M_n 為 1.0 以上。就原料之取得容易性或合成容易性之觀點而言，通常可較好地使用 M_w/M_n 為 1.05 以上之含醯胺基之聚合物。

[0029] 又，含醯胺基之聚合物之 M_w 及 M_n 可採用基於水系凝膠滲透層析儀（GPC）之值（水系、聚環氧乙烷換算）。

[0030] 本文揭示之含醯胺基之聚合物實質上較好僅由構成單位 A 所成。換言之，含醯胺基之聚合物較好構成單位 A 之莫耳數佔該聚合物之分子構造中所含之全部構造單位之莫耳數之比例（莫耳比）為 99 莫耳%以上（例如，99.9 莫耳%以上，典型為 99.9~100 莫耳%）。該聚合物之較佳例列舉為本文揭示之僅由聚合性單體 a 之 1 種所成之均聚物或由聚合性單體 a 之 2 種以上所成之共聚物。

[0031] 且，本文揭示之含醯胺基之聚合物在不大幅損及發明效果之範圍內，亦可為含源自可與聚合性單體 a 共聚合之單體 b 之 1 種或 2 種以上之構成單位（以下亦稱為「構成單位 B」）之共聚物。上述構成單位 B 定義為與構成單位 A 不同者。構成單位 B 可為不含第二級醯胺基及第三級醯胺基者。含醯胺基之聚合物中之上述構成單位 B 之比例（莫耳比）可設為未達 50 莫耳%（例如未達 30 莫耳%，典型上為未達 10 莫耳%）。

[0032] 又，上述「莫耳%」係以將源自一單體（包含聚合性單體 a 及單體 b）之一的構成單位視為 1 分子所算出之莫耳比。因此，上述構成單位 A、B 之比例可分別對

應於聚合所用之全部單體成分中所佔之聚合性單體 a 或單體 b 之莫耳比。

[0033]

<吸附比>

本文揭示之含醯胺基之聚合物之下述吸附比測定中之吸附比較好為 10%~80%。據此，可抑制研磨粒之凝聚，且可調整研磨粒機械研磨矽晶圓之作用。且，可實現研磨中產生之研磨屑與研磨粒之凝聚物之減低或提高研磨後之矽晶圓表面之洗淨性。上述吸附比較好為 10% ~70%（例如 10~60%，典型上為 15~50%）。

[0034] 上述吸附比測定係如下述般進行。更詳言之，可與後述實施例所記載之吸附比測定同樣，求出含醯胺基之聚合物之吸附比。

[吸附比測定]

（1）準備由含測定對象聚合物 0.018 質量%及氨 0.01 質量%且其餘部分為水所構成之試驗液 L0。

（2）準備由以 0.46 質量%之濃度含有研磨粒、以 0.018 質量%之濃度含有上述測定對象聚合物及以 0.01 質量%之濃度含有氨且其餘部分為水所構成之試驗液 L1。

（3）對上述試驗液 L1 進行離心分離處理而使上述研磨粒沉降。

（4）由上述試驗液 L0 中所含之上述測定對象聚合物之質量 W0，與上述試驗液 L1 之施以上述離心分離處理後

之上清液中所含之上述測定對象聚合物之質量 W_1 ，藉下式算出上述測定對象聚合物之吸附比：

$$\text{吸附比}(\%) = [(W_0 - W_1) / W_0] \times 100。$$

[0035] 上述離心分離處理可使用例如 Beckman Coulter 公司製之離心分離器，型號「Avanti HP-301」，以 20000 rpm 之轉數以 30 分鐘離心分離之條件進行。且，上述試驗液 L0 中所含之上述測定對象聚合物之質量 W_0 及對上述試驗液 L1 施以上述離心分離處理後之上清液中所含之上述測定對象聚合物之質量 W_1 ，可藉由測定上述試驗液 L1 及上述上清液之全部有機碳量（TOC）而求出。TOC 之測定可使用例如島津製作所公司製之全有機體碳計（燃燒觸媒氧化方式，型號「TOC-5000A」）或其相當儀器進行。

[0036] 作為測定對象聚合物之吸附比測定中使用之研磨粒宜使用與含該測定對象聚合物之研磨用組成物之研磨粒相同之研磨粒（例如，材質、粒徑及粒子形狀相同之研磨粒）。但，測定後述之洗滌用組成物中所含之含醯胺基之聚合物之吸附比時，宜使用與使用該洗滌用組成物洗滌步驟前之拋光步驟中使用之研磨用組成物中所含之研磨粒相同之研磨粒，或洗滌步驟後之拋光步驟中使用之研磨用組成物中所含之研磨粒相同之研磨粒進行測定。尤其，考慮實用上之方便，亦可在與使用上述研磨用組成物用之研磨粒進行吸附比測定時比較，於吸附比無太大差異之範圍內（例如，使用任一種研磨粒，測定對象聚合物之吸附

比均明顯大於 10%，或者明顯小之範圍內），使用與研磨用組成物用之研磨粒不同之研磨粒進行吸附比測定。亦可使用例如材質與研磨用組成物用之研磨粒相同但粒子尺寸或形狀（例如，平均一次粒徑、平均二次粒徑、粒徑分佈、長寬比、比表面積等之 1 種或 2 種以上之特性值）稍不同之研磨粒。通常，適宜使用材質與研磨用組成物用之研磨粒相同且比表面積大致相同（例如，與構成研磨用組成物之研磨粒之比表面積之差在 $\pm 10\%$ 以內）之研磨粒進行吸附比測定。

又，雖未特別限制，但本文揭示之技術可適當地應用於使用比表面積約 $20\sim 200\text{ mm}^2/\text{g}$ （典型為 $50\sim 150\text{ mm}^2/\text{g}$ ）之研磨粒之研磨用組成物中。

[0037]

<水>

本文揭示之研磨用組成物典型上除上述含醯胺基之聚合物以外亦含有水。水較好使用離子交換水（去離子水）、純水、超純水、蒸餾水等。為了儘可能地避免阻礙研磨用組成物中所含有之其他成分之作用，使用之水較好為例如過渡金屬離子之合計含量為 100 ppb 以下。例如，可藉離子交換樹脂去除雜質離子，藉過濾去除異物，藉蒸餾等操作提高水之純度。

本文中揭示之研磨用組成物亦可視需要進一步含有可與水均勻混合之有機溶劑（低級醇、低級酮等）。通常，較好研磨用組成物中所含之溶劑的 90 體積%以上為水，

更好 95 體積%以上（典型上為 99~100 體積%）為水。

[0038] 本文揭示之研磨用組成物（典型上為漿液狀之組成物）可較好地以例如其固體成分含量（非揮發性成分（non-volatile content）；NV）為 0.01 質量%~50 質量%，其餘部分為水系溶劑（水或水與上述有機溶劑之混合溶劑）之形態，或其餘部分為水系溶劑及揮發性化合物（例如氨）之形態實施。更好為上述 NV 為 0.05 質量%~40 質量%之形態。又，所謂上述固體成分含量（NV）係指使研磨用組成物在 105℃ 乾燥 24 小時後之殘留物於上述研磨用組成物中所佔之質量之比例。

[0039]

<研磨粒>

本文所揭示之研磨用組成物係在研磨粒存在下使用。研磨粒具有機械研磨矽晶圓表面之功能。研磨粒另具有在本文揭示之研磨用組成物中，使吸附於該研磨粒表面之上述含醯胺基之聚合物擦附於矽晶圓表面之功能，或具有將吸附於矽晶圓之上述含醯胺基之聚合物剝離之功能。藉此，藉由矽晶圓研磨促進劑而調整化學研磨。又，本說明書中「研磨用組成物係在研磨粒存在下使用」為可包含研磨用組成物中含研磨粒之樣態。該樣態係作為本文揭示之研磨用組成物之較佳一樣態被掌握。因此，「研磨用組成物係在研磨粒存在下使用」可換句話說為「研磨用組成物包含研磨粒」。或者，研磨粒亦可以例如內包於研磨墊中之固定研磨粒之形態使用。

[0040] 本文揭示之研磨粒之材質或性狀並無特別限制，可依據研磨用組成物之使用目的或使用樣態等適當選擇。作為研磨粒之例列舉為無機粒子、有機粒子及有機無機複合粒子。無機粒子之具體例列舉為二氧化矽粒子、氧化鋁粒子、氧化鈾粒子、氧化鉻粒子、二氧化鈦粒子、氧化銻粒子、氧化鎂粒子、二氧化錳粒子、氧化鋅粒子、氧化鐵（Bengala）粒子等之氧化物粒子；氮化矽粒子、氮化硼粒子等之氮化物粒子；碳化矽粒子、碳化硼粒子等之碳化物粒子；金剛石粒子；碳酸鈣或碳酸鋇等之碳酸鹽等。有機粒子之具體例列舉為聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）粒子或聚（甲基）丙烯酸粒子（此處，所謂（甲基）丙烯酸意指包括丙烯酸及甲基丙烯酸）、聚丙烯腈粒子等。該研磨粒可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

[0041] 上述研磨粒較好為無機粒子，其中以由金屬或半金屬氧化物所成之粒子較佳。本文揭示之技術中可使用之研磨粒之較佳例列舉為二氧化矽粒子。其理由係因為若使用與研磨對象物（矽晶圓）相同元素及氧原子所成之二氧化矽粒子作為研磨粒，則研磨後不會發生與矽不同之金屬或半金屬之殘留物，且不會有矽晶圓表面之污染或因與矽不同之金屬或半金屬擴散到研磨對象物內部造成之作為矽晶圓的電特性劣化等之虞。基於該觀點，作為較佳之研磨用組成物之一形態，係例示僅含二氧化矽粒子作為研磨粒之研磨用組成物。此外，二氧化矽具有容易獲得高純

度者之性質。此亦係較好以二氧化矽粒子作為研磨粒之列舉理由。二氧化矽粒子之具體例列舉為膠體二氧化矽、發煙二氧化矽、沉降二氧化矽等。基於於研磨對象物表面不易產生刮痕，可更實現濁度低之表面之觀點，作為較佳之二氧化矽粒子列舉為膠體二氧化矽及發煙二氧化矽。其中以膠體二氧化矽較佳。其中，可較好地採用膠體二氧化矽作為矽晶圓之拋光（尤其最終拋光）所用之研磨用組成物之研磨粒。

[0042] 構成二氧化矽粒子之二氧化矽的真比重較好為 1.5 以上，更好為 1.6 以上，又更好為 1.7 以上。藉由增大二氧化矽之真比重，於研磨矽晶圓時，可提高研磨速度（每單位時間去除研磨對象物表面之量）。就減低研磨對象物表面（研磨面）產生之刮痕之觀點而言，較好為真比重 2.2 以下之二氧化矽粒子。二氧化矽之真比重可採用使用乙醇作為置換液之液體置換法所得之測定值。

[0043] 本文揭示之技術中，研磨用組成物中所含之研磨粒可為一次粒子之形態，亦可為使複數的一次粒子凝聚之二次粒子形態。且，亦可混合存在一次粒子形態之研磨粒與二次粒子形態之研磨粒。較佳之一樣態為至少一部份研磨粒以二次粒子之形態包含於研磨用組成物中。

[0044] 研磨粒之平均一次粒徑 D_{p1} 並無特別限制。基於研磨效率等之觀點，平均一次粒徑 D_{p1} 較好為 5nm 以上，更好為 10nm 以上。就獲得更高研磨效果（例如，濁度之減低、缺陷去除等之效果）之觀點而言，平均一次粒

徑 D_{P1} 較好為 15nm 以上，更好為 20nm 以上（例如超過 20nm）。此外，基於容易獲得平滑性更高之表面的觀點，研磨粒之平均一次粒徑 D_{P1} 較好為 100nm 以下，更好為 50nm 以下，又更好為 40nm 以下。本文揭示之技術，基於容易獲得更高品質之表面（例如，LPD（光點缺陷（Light Point Defect））或 PID（拋光誘發效應（Polishing Induced Defect））等缺陷經減低之表面）等之觀點，亦可較好地以使用平均一次粒徑 D_{P1} 為 35nm 以下（更好為 32nm 以下，例如未達 30nm）之研磨粒之樣態實施。

[0045] 又，本文揭示之技術中，研磨粒之平均一次粒徑 D_{P1} 可由例如以 BET 法測定之比表面積 S (m^2/g)，以平均一次粒徑 D_{P1} (nm) = $2727/S$ 之式算出。研磨粒之比表面積的測定可使用例如 Micromeritics 公司製之表面積測定裝置商品名「Flow Sorb II 2300」進行。

[0046] 研磨粒之平均二次粒徑 D_{P2} 並無特別限制。基於研磨速度等之觀點，平均二次粒徑 D_{P2} 較好為 10nm 以上，更好為 20nm 以上。基於獲得更高研磨效果之觀點，平均二次粒徑 D_{P2} 較好為 30nm 以上，更好為 35nm 以上，又更好為 40nm 以上（例如超過 40nm）。且，基於獲得平滑性更高之表面的觀點，研磨粒之平均二次粒徑 D_{P2} 為 200nm 以下較恰當，較好為 150nm 以下，更好為 100nm 以下。本文揭示之技術，基於容易獲得更高品質之表面（例如 LPD 或 PID 等缺陷經減低之表面）等之觀

點，亦可較佳地以使用平均二次粒徑 D_{P2} 未達 70nm（更好為 60nm 以下，例如未達 50nm）之研磨粒之樣態實施。

研磨粒之平均二次粒徑 D_{P2} 可以成為對象之研磨粒的水分散液作為測定樣品，使用例如日機裝股份有限公司製之型號「UPA-UT151」，藉由動態光散亂法測定。

[0047] 研磨粒之平均二次粒徑 D_{P2} 一般係等於研磨粒之平均一次粒徑 D_{P1} 或以上（ $D_{P2}/D_{P1} \geq 1$ ），典型上比 D_{P1} 大（ $D_{P2}/D_{P1} > 1$ ）。雖未特別限制，但基於研磨效果及研磨後之表面平滑性之觀點，研磨粒之 D_{P2}/D_{P1} 通常宜在 1.2~3 之範圍內，較好為 1.5~2.5 之範圍，更好為 1.7~2.3（例如超過 1.9 且 2.2 以下）之範圍。

[0048] 研磨粒之形狀（外形）可為球形，亦可為非球形。成為非球形之研磨粒之具體例列舉為花生形狀（亦即，落花生殼之形狀）、繭型形狀、金平糖形狀、橄欖球形狀等。例如，可較好地採用研磨粒大多為花生形狀之研磨粒。

[0049] 雖無特別限制，但研磨粒之一次粒子之長徑/短徑比之平均值（平均長寬比）較好為 1.05 以上，更好為 1.1 以上。藉由增大研磨粒之平均長寬比，可實現更高之研磨速度。且，研磨粒之平均長寬比，基於減少刮痕等之觀點，較好為 3.0 以下，更好為 2.0 以下，又更好為 1.5 以下。

[0050] 上述研磨粒之形狀（外形）或平均長寬比可利用例如電子顯微鏡觀察而掌握。掌握平均長寬比之具體

順序為例如使用掃描型電子顯微鏡（SEM），針對可辨識獨立粒子形狀之既定個數（例如 200 個）之研磨粒子，描繪出外切於各粒子圖像之最小長方形。接著，針對對各粒子圖像描繪出之長方形，將其長邊之長度（長徑之值）除以短邊之長度（短徑之值）之值作為長徑/短徑比（長寬比）而算出。藉由算術平均上述既定個數之粒子長寬比，可求出平均長寬比。

[0051]

<矽晶圓研磨促進劑>

本文揭示之研磨用組成物典型上除了含醯胺基之聚合物及水外，尚含有矽晶圓研磨促進劑。矽晶圓研磨促進劑係藉由添加於研磨用組成物中而發揮化學研磨成為研磨對象之面的作用，而有助於研磨速度提高之成分。矽晶圓研磨促進劑具有化學蝕刻矽之作用，典型上為鹼性化合物。研磨用組成物中所含之鹼性化合物由於使研磨用組成物之 pH 增大、提高研磨粒或含醯胺基之聚合物之分散狀態，故可扮演提高研磨用組成物之分散安定性或提高利用研粒之機械研磨作用之角色。

[0052] 鹼性化合物可使用含氮之有機或無機之鹼性化合物、鹼金屬或鹼土類金屬之氫氧化物、各種碳酸鹽或碳酸氫鹽等。列舉為例如鹼金屬之氫氧化物、氫氧化四級銨或其鹽、氨、胺等。鹼金屬之氫氧化物之具體例列舉為氫氧化鉀、氫氧化鈉等。碳酸鹽或碳酸氫鹽之具體例列舉為碳酸氫銨、碳酸銨、碳酸氫鉀、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳

酸鈉等。氫氧化四級銨或其鹽之具體例列舉為氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨等。胺之具體例列舉為甲胺、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、六亞甲基二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、無水哌啶、哌啶六水合物、1-(2-胺基乙基)哌啶、N-甲基哌啶、胍、咪唑或三唑等唑(azole)類等。該等鹼性化合物可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0053] 基於提高研磨速度等之觀點，較佳之鹼性化合物列舉為氨、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、碳酸氫銨、碳酸銨、碳酸氫鉀、碳酸鉀、碳酸氫鈉及碳酸鈉。其中較佳者例示為氨、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化四甲基銨及氫氧化四乙基銨。更好者列舉為氨及氫氧化四甲基銨。最佳之鹼性化合物列舉為氨。

[0054]

<界面活性劑>

本文揭示之研磨用組成物可較好地以含界面活性劑(典型為分子量未達 1×10^4 之水溶性有機化合物)之樣態實施。藉由使用界面活性劑，可提高研磨用組成物之分散安定性。且，可容易地減低研磨面之濁度。界面活性劑可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0055] 至於界面活性劑，可較好地採用陰離子性或非離子性者。基於低起泡性或 pH 調整之容易性之觀點，

更好為非離子性之界面活性劑。列舉為例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等之氧基伸烷基聚合物；聚氧伸乙基烷基醚、聚氧伸乙基烷基苯基醚、聚氧伸乙基烷基胺、聚氧伸乙基脂肪酸酯、聚氧伸乙基甘油醚脂肪酸酯、聚氧伸乙基山梨糖醇酐脂肪酸酯等之聚氧伸烷基加成物；複數種之氧伸烷基之共聚物（二嵌段型、三嵌段型、無規型、交互型）等之非離子性界面活性劑。

[0056] 至於非離子性界面活性劑之具體例列舉為環氧乙烷（EO）與環氧丙烷（PO）之嵌段共聚物（二嵌段體、PEO（聚環氧乙烷）-PPO（聚環氧丙烷）-PEO 型三嵌段體、PPO-PEO-PPO 型三嵌段體等）、EO 與 PO 之無規共聚物、聚氧乙二醇、聚氧伸乙基丙基醚、聚氧伸乙基丁基醚、聚氧伸乙基戊基醚、聚氧伸乙基己基醚、聚氧伸乙基辛基醚、聚氧伸乙基-2-乙基己基醚、聚氧伸乙基壬基醚、聚氧伸乙基癸基醚、聚氧伸乙基異癸基醚、聚氧伸乙基十三烷基醚、聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基鯨蠟基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基異硬脂基醚、聚氧伸乙基油基醚、聚氧伸乙基苯基醚、聚氧伸乙基辛基苯基醚、聚氧伸乙基壬基苯基醚、聚氧伸乙基十二烷基苯基醚、聚氧伸乙基苯乙烯化苯基醚、聚氧伸乙基月桂基胺、聚氧伸乙基硬脂基胺、聚氧伸乙基油基胺、聚氧伸乙基硬脂基醯胺、聚氧伸乙基油醯胺、聚氧伸乙基單月桂酸酯、聚氧伸乙基硬脂酸酯、聚氧伸乙基二硬脂酸酯、聚氧伸乙基單油酸酯、聚氧伸乙基二油酸酯、單月桂酸聚氧伸乙基

山梨糖醇酐、單棕櫚酸聚氧伸乙基山梨糖醇酐、單硬脂酸聚氧伸乙基山梨糖醇酐、單油酸聚氧伸乙基山梨糖醇酐、三油酸聚氧伸乙基山梨糖醇酐、四油酸聚氧伸乙基山梨糖醇、聚氧伸乙基蓖麻油、聚氧伸乙基硬化蓖麻油等。其中較佳之界面活性劑列舉為 EO 與 PO 之嵌段共聚物（尤其，PEO-PPO-PEO 型之三嵌段體）、EO 與 PO 之無規共聚物及聚氧伸乙基烷基醚（例如聚氧伸乙基癸基醚）。

[0057] 界面活性劑之分子量典型上為未達 1×10^4 ，基於研磨用組成物之過濾性或研磨對象物之洗淨性之觀點，界面活性劑之分子量較佳為 9500 以下。且，界面活性劑之分子量典型上為 200 以上。基於濁度減低效果等之觀點，界面活性劑之分子量較好為 250 以上，更好為 300 以上（例如 500 以上）。又，界面活性劑之分子量可採用以 GPC 求得之重量平均分子量（Mw）（水性，聚乙二醇換算）或由化學式算出之分子量。

界面活性劑之分子量之更佳範圍亦可依界面活性劑之種類而異。例如，使用 EO 與 PO 之嵌段共聚物作為界面活性劑時，較好為 Mw 為 1000 以上者，更好為 2000 以上者，又更好為 5000 以上者。

[0058]

<任意聚合物>

本文揭示之研磨用組成物除上述含醯胺基之聚合物以外，亦可視需要含與上述含醯胺基之聚合物不同之水溶性聚合物（以下亦稱為「任意聚合物」）。該任意聚合物之

種類並無特別限制，可由研磨用組成物之領域中習知之水溶性聚合物適當選擇。

上述任意聚合物可為分子中具有選自陽離子性基、陰離子性基及非離子性基之至少 1 種官能基者。上述任意聚合物可為例如分子中具有羥基、羧基、醯氧基、磺基、一級醯胺構造、四級氮構造、雜環構造、乙烯基構造、聚氧伸烷基構造等者。基於凝聚物之減低或洗淨性提高之觀點，上述任意聚合物較好採用非離子性之聚合物。

[0059] 本文揭示之研磨用組成物中之任意聚合物之較佳例示為含有氧伸烷基單位之聚合物或含有氮原子之聚合物、聚乙烯醇等。

[0060] 含有氧基伸烷基單位之聚合物之例列舉為 PEO、EO 與 PO 之嵌段共聚物、EO 與 PO 之無規共聚物等。EO 與 PO 之嵌段共聚物可為含 PEO 嵌段與 PPO 嵌段之二嵌段體、三嵌段體等。上述三嵌段體之例包含 PEO-PPO-PEO 型三嵌段體及 PPO-PEO-PPO 型三嵌段體。通常，更好為 PEO-PPO-PEO 型三嵌段體。

EO 與 PO 之嵌段共聚物或無規共聚物中，構成該共聚物之 EO 與 PO 之莫耳比（EO/PO），基於對水之溶解性或洗淨性之觀點，較好大於 1，更好為 2 以上，又更好為 3 以上（例如 5 以上）。

[0061] 含有氮原子之聚合物可使用主鏈上含有氮原子之聚合物及側鏈官能基（側基）上具有氮原子之聚合物之任一種。主鏈上含有氮原子之聚合物之例列舉為 N-醯

基伸烷基亞胺型單體之均聚物及共聚物。N-醯基伸烷基亞胺型單體之具體例列舉為 N-乙醯基伸乙基亞胺、N-丙醯基伸乙基亞胺等。至於側基含有氮原子之聚合物列舉為例如含 N-乙烯型單體單位之聚合物等。例如，可採用 N-乙烯吡咯啉酮之均聚物及共聚物等。

[0062] 使用聚乙醇作為任意聚合物時，該聚乙醇之皂化度並無特別限制。

[0063] 本文揭示之研磨用組成物中可含有之任意聚合物之其他例列舉為羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、羥基乙基甲基纖維素、羥基丙基甲基纖維素、甲基纖維素、乙基纖維素、乙基羥基乙基纖維素、羧基甲基纖維素等之纖維素衍生物及普魯藍多糖（pullulan）。

[0064] 上述任意聚合物之分子量及分子量分佈（ M_w/M_n ）並無特別限制。例如，上述含醯胺基之聚合物中之較佳 M_w 及分子量分佈亦可適用於任意聚合物中之較佳 M_w 及分子量分佈。

[0065] 任意聚合物之使用量以成為研磨用組成物中所含之 M_w 1×10^4 以上之水溶性聚合物成分（包含上述含醯胺基之聚合物及視需要使用之任意聚合物）之總量之 50 質量%以下為適當，較好為 30 質量%以下，更好為 15 質量%以下（例如 10 質量%以下）。本文揭示之研磨用組成物可較好地以實質上不含任意聚合物（例如上述水溶性聚合物成分之總量中任意聚合物所佔之比例未達 1 質量%，或未檢出任意聚合物）之樣態實施。

[0066] 且，本文揭示之研磨用組成物含纖維素衍生物作為任意聚合物時，其使用量較好抑制在該研磨用組成物所含之 M_w 1×10^4 以上之水溶性聚合物成分之總量之 10 質量%以下，更好為 5 質量%以下（典型為 1 質量%以下）。據此，可更高度抑制源自天然物之纖維素衍生物之使用所引起之異物混入或凝聚。本文揭示之研磨用組成物可較好地以實質上不含纖維素衍生物（例如，上述水溶性聚合物成分總量中纖維素衍生物所佔之比例未達 1 質量%，或未檢出纖維素衍生物）之樣態實施。

[0067]

<其他成分>

本文揭示之研磨用組成物在不顯著妨礙本發明效果之範圍內，亦可視需要進一步含有螯合劑、有機酸、有機酸鹽、無機酸、無機酸鹽、防腐劑、防黴劑等之可使用於研磨用組成物（典型為矽晶圓之最終拋光所用之研磨用組成物）之習知添加劑。

[0068] 螯合劑之例列舉為胺基羧酸系螯合劑及有機膦酸系螯合劑。胺基羧酸系螯合劑之例包含乙二胺四乙酸、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、二伸乙基三胺五乙酸、二伸乙基三胺五乙酸鈉、三伸乙基四胺六乙酸及三伸乙基四胺六乙酸鈉。有機膦酸系螯合劑之例包含 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）、乙二胺肆（亞甲基膦酸）、

二伸乙基三胺五（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-膦醯基丁烷-1,2-二羧酸、1-膦醯基丁烷-2,3,4-三羧酸及 α -甲基膦醯基琥珀酸。該等中以有機膦酸系螯合劑較佳，其中較佳者列舉為乙二胺肆（亞甲基膦酸）及二伸乙基三胺五（亞甲基膦酸）。最佳之螯合劑列舉為乙二胺肆（亞甲基膦酸）。

[0069] 有機酸之例列舉為甲酸、乙酸、丙酸等脂肪酸，苯甲酸、鄰苯二甲酸等芳香族羧酸，檸檬酸、草酸、酒石酸、蘋果酸、馬來酸、富馬酸、琥珀酸、有機磺酸、有機膦酸等。有機酸鹽之例列舉為有機酸之鹼金屬鹽（鈉鹽、鉀鹽等）或銨鹽等。無機酸之例列舉為硫酸、硝酸、鹽酸、碳酸等。無機酸鹽之例列舉為無機酸之鹼金屬鹽（鈉鹽、鉀鹽等）或銨鹽。有機酸及其鹽、及無機酸及其鹽可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

防腐劑及防黴劑之例列舉為異噻唑啉系化合物、對羥基苯甲酸酯類、苯氧基乙醇等。

[0070]

<用途>

本文揭示之研磨用組成物可應用於由單結晶矽所成之研磨對象物（矽晶圓）之研磨。研磨對象物之形狀並無特別限制。本文揭示之研磨用組成物可較好地應用於例如板狀或多面體狀等之具有平面之研磨對象物的研磨。

[0071] 本文揭示之研磨用組成物可較好地應用於研磨對象物之最終拋光。因此，依據本說明書，提供包含使用上述研磨用組成物之最終拋光步驟之研磨物之製造方法（例如，矽晶圓之製造方法）。又，所謂最終拋光係指目標物之製造製程中之最後的拋光步驟（亦即，其步驟後不再進行進一步拋光之步驟）。本文揭示之研磨用組成物另亦可用於比最終拋光更上游之拋光步驟（係指粗研磨步驟與最終研磨步驟之間之步驟。典型含至少 1 次之拋光步驟，進而可含 2 次、3 次...等之拋光步驟）。本文揭示之研磨用組成物亦可應用於例如恰在最終拋光之前進行之拋光步驟。

[0072] 本文揭示之研磨用組成物可最好地使用於矽晶圓之研磨。例如可較好地使用作為用於矽晶圓之最終拋光或比其更上游之拋光步驟中使用之研磨用組成物。例如，可有效地應用於由上游步驟調製成表面粗糙度 $0.01\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 之表面狀態之矽晶圓之拋光（典型為最終拋光或其之前之拋光）。最好應用於最終拋光。

[0073]

<研磨液>

本文揭示之研磨用組成物典型上係以含該研磨用組成物之研磨液之形態供給於研磨對象物，使用於該研磨對象物之研磨。上述研磨液可為例如將本文揭示之任一研磨用組成物稀釋（典型上係以水稀釋）而調製者。或者，亦可直接使用該研磨用組成物作為研磨液。亦即，本文揭示之

技術中之研磨用組成物之概念包含供給於研磨對象物的該研磨對象物之研磨所用之研磨液（作用漿液）與經稀釋作為研磨液使用之濃縮液（研磨液之原液）兩者。至於含本文揭示之研磨用組成物的研磨液之其他例列舉為調整該組成物之 pH 而成之研磨液。

[0074] 研磨液中之含醯胺基之聚合物之含量並無特別限制，可為例如 1×10^{-4} 質量%以上。基於濁度減低等之觀點，較好含量為 5×10^{-4} 質量%以上，更好為 1×10^{-3} 質量%以上，例如 2×10^{-3} 質量%以上。又，基於研磨速度之觀點，較好將上述含量設為 0.2 質量%以下，更好設為 0.1 質量%以下（例如 0.05 質量%以下）。

[0075] 本文揭示之研磨用組成物含研磨粒時，研磨液中之研磨粒含量並未特別限制，典型上為 0.01 質量%以上，較好為 0.05 質量%以上，更好為 0.1 質量%以上，例如為 0.15 質量%以上。藉由增加研磨粒之含量，可實現更高的研磨速度。基於實現濁度更低之表面的觀點，通常上述含量以 10 質量%以下為適當，較好為 7 質量%以下，更好為 5 質量%以下，又更好為 2 質量%以下，例如 1 質量%以下，

[0076] 本文揭示之研磨液中之矽晶圓研磨促進劑之含量並無特別限制。基於提高研磨速度等之觀點，通常較好將其含量設為研磨液之 0.001 質量%以上，更好設為 0.003 質量%以上。且，基於減低濁度等之觀點，較好將上述含量設為未達 0.4 質量%，更好設為未達 0.25 質量

%。

[0077] 研磨液之 pH 之下限值較好為 8.0 以上，更好為 9.0 以上，又更好為 9.5 以上。研磨液之 pH 若為 8.0 以上（進而更好為 9.0 以上，又更好為 9.5 以上），則可提高矽晶圓之研磨速度，有效地獲得表面精度高之矽晶圓。且提高研磨液中粒子之分散安定性。研磨液之 pH 之上限值並無特別限制，但較好為 12.0 以下，更好為 11.0 以下。研磨液之 pH 若為 12.0 以下（進而較好為 11.0 以下），則可防止研磨液中所含之研磨粒（尤其是膠體二氧化矽、發煙二氧化矽、沉降二氧化矽等二氧化矽粒子）因鹼性化合物造成溶解，可抑制利用研磨粒之機械研磨作用之下降。上述 pH 可藉由例如上述鹼性化合物、上述其他成分中之有機酸或無機酸而調整。上述 pH 可較佳地應用於矽晶圓之研磨所用之研磨液（例如最終拋光用研磨液）中。研磨液之 pH 係藉由使用 pH 計（例如，堀場製作所製造之玻璃電極式氫離子濃度指示計（型號 F-23）），且使用標準緩衝液（鄰苯二甲酸鹽 pH 緩衝液 pH：4.01（25℃），中性磷酸鹽 pH 緩衝液 pH：6.86（25℃），碳酸鹽 pH 緩衝液 pH：10.01（25℃）），經 3 點校正後，將玻璃電極放入研磨液中，測定經過 2 分鐘以上安定後之值而得。

[0078] 本文揭示之研磨用組成物含界面活性劑時，研磨液中之界面活性劑含量並未特別限制，可為例如 1×10^{-4} 質量%以上。基於減低濁度等之觀點，較佳之含量

為 5×10^{-4} 質量%以上，更好為 1×10^{-3} 質量%以上，例如 2×10^{-3} 質量%以上。且，基於洗淨性或研磨速度等之觀點，上述含量較好為 0.2 質量%以下，更好為 0.1 質量%以下（例如 0.05 質量%以下）。

又，本文揭示之研磨用組成物含界面活性劑時，含醯胺基之聚合物含量 w_1 與界面活性劑含量 w_2 之質量比（ w_1/w_2 ）並無特別限制，但可設為例如 0.01~100 之範圍，較好為 0.05~50 之範圍，更好為 0.1~30 之範圍。

[0079] 本文揭示之研磨用組成物以含研磨粒之研磨液形態使用時，界面活性劑含量相對於該研磨粒 100 質量份設為例如 20 質量份以下為適當，較好為 15 質量份以下，更好為 10 質量份以下（例如 6 質量份以下）。基於進一步發揮界面活性劑使用效果之觀點，界面活性劑含量相對於研磨粒 100 質量份設為 0.001 質量份以上為適當，較好為 0.005 質量份以上，更好為 0.01 質量份以上（例如 0.1 質量份以上）。

或者，基於組成單純化等之觀點，本文揭示之研磨用組成物亦可較好以實質上不含界面活性劑之樣態實施。

[0080]

<濃縮液>

本文揭示之研磨用組成物在供給於研磨對象物之前亦可為經濃縮之形態（亦即，研磨液之濃縮液之形態）。該經濃縮形態之研磨用組成物基於製造、流通、保存等時之方便性或降低成本等之觀點較有利。濃縮倍率可為例如以

體積換算為 2 倍~100 倍左右，通常為 5 倍~50 倍左右較適當。較佳一樣態之研磨用組成物之濃縮倍率為 10 倍~40 倍，例如 15 倍~25 倍。

[0081] 處於該濃縮液形態之研磨用組成物可在期望之時點進行稀釋而調製研磨液，並將該研磨液供給於研磨對象物之樣態使用。上述稀釋典型上可藉由將前述水性溶劑添加於上述濃縮液中予以混合而進行。此外，上述水性溶劑為混合溶劑時，亦可僅添加該水性溶劑之構成成分中之一部分成分進行稀釋，亦可添加以與上述水性溶劑不同之量比含該等構成成分之混合溶劑加以稀釋。且，如後述之多劑型研磨用組成物中，亦可稀釋該等中之一部分藥劑後與其他藥劑混合而調製研磨液，亦可混合複數種藥劑後稀釋其混合物而調製研磨液。

[0082] 上述濃縮液之 NV 可為例如 50 質量%以下。基於研磨用組成物之安定性（例如，研磨粒之分散安定性）或過濾性等之觀點，通常濃縮液之 NV 為 40 質量%以下較適當，較好為 30 質量%以下，更好為 20 質量%以下，例如為 15 質量%以下。且，基於製造、流通、保存等時之方便性或降低成本等之觀點，濃縮液之 NV 以設為 0.5 質量%以上較適當，較好為 1 質量%以上，更好為 3 質量%以上，例如為 5 質量%以上。

[0083] 上述濃縮液中之含鹽胺基之聚合物含量可為例如 3 質量%以下。基於研磨用組成物之過濾性或洗淨性等之觀點，通常上述含量較好為 1 質量%以下，更好為

0.5 質量%以下。且，上述含量基於製造、流通、保存等時之方便性或降低成本等之觀點，通常以 1×10^{-3} 質量%以上較適當，較好為 5×10^{-3} 質量%以上，更好為 1×10^{-2} 質量%以上。

[0084] 本文揭示之研磨用組成物含研磨粒時，上述濃縮液中之研磨粒含量可為例如 50 質量%以下。基於研磨用組成物之安定性（例如，研磨粒之分散安定性）或過濾性等之觀點，通常上述含量較好為 45 質量%以下，更好為 40 質量%以下。較佳之一樣態中，可將研磨粒之含量設為 30 質量%以下，亦可為 20 質量%以下（例如 15 質量%以下）。此外，基於製造、流通、保存等時之方便性或降低成本等之觀點，研磨粒之含量可設為例如 0.5 質量%以上，較好為 1 質量%以上，更好為 3 質量%以上（例如為 5 質量%以上）。

[0085] 本文揭示之研磨用組成物可為一劑型，亦可為以二劑型為首之多劑型。例如，可構成為將含該研磨用組成物之構成成分中之一部分成分之 A 液（例如，含研磨粒（例如二氧化矽粒子）與矽晶圓研磨促進劑與水之分散液），與含其餘成分之 B 液（例如含有含醯胺基之聚合物之液體）予以混合而用於研磨對象物之研磨。或者，可對於含矽晶圓研磨促進劑與含醯胺基之聚合物及水之研磨用組成物，在既定之時點混合另外準備之研磨粒之樣態使用。

[0086]

<研磨用組成物之調製>

本文揭示之研磨用組成物之製造方法並未特別限制。例如可使用翼式攪拌機、超音波分散機、均質混合機等之習知混合裝置，混合研磨用組成物中所含之各成分。混合該等成分之樣態並未特別限制，例如可一次混合全部成分，亦可依適當設定之順序混合。

[0087]

<研磨>

本文揭示之研磨用組成物可以例如包含以下操作之樣態使用於研磨對象物之研磨。以下，針對使用本文揭示之研磨用組成物對研磨對象物進行研磨之方法的較佳一樣態加以說明。

亦即，準備含本文揭示之任一研磨用組成物之研磨液（典型上為漿液狀之研磨液，有時亦稱為研磨漿液）。準備上述研磨液時，可包含對研磨用組成物施加濃度調整（例如稀釋）、pH 調整等之操作而調製研磨液。或者，亦可直接使用上述研磨用組成物作為研磨液。又，多劑型之研磨用組成物之情況下，準備上述研磨液時，可包含混合該等藥劑、在該混合前稀釋 1 種或複數種藥劑、於該混合後稀釋該混合物等。

[0088] 接著，將該研磨液供給於研磨對象物，以常用方法進行研磨。例如，進行矽晶圓之最終拋光時，將經過研磨步驟及預拋光步驟之矽晶圓固定在一般研磨裝置上，通過該研磨裝置之研磨墊將研磨液供給於上述矽晶圓

表面（研磨對象面）。典型上，係邊連續供給上述研磨液，邊將研磨墊抵壓於矽晶圓表面並使二者相對移動（例如旋轉移動）。經過該研磨步驟而完成研磨對象物之研磨。

又，上述研磨步驟中所使用之研磨墊並無特別限制。例如可使用不織布類型、毛氈類型、含研磨粒者、不含研磨粒者等之任一種。

[0089]

<洗滌>

使用本文揭示之研磨用組成物之含研磨粒的研磨用組成物進行研磨之研磨物可使用除了不含研磨粒以外含有與上述研磨用組成物相同成分之洗滌液進行洗滌。換言之，本文揭示之技術亦可具有使用除了不含研磨粒以外含有與上述研磨用組成物相同成分之洗滌液洗滌上述研磨物之步驟（洗滌步驟）。藉由洗滌步驟，可降低成為研磨物表面缺陷或濁度原因之研磨粒等之殘留物。洗滌步驟可在拋光步驟與拋光步驟之間進行，亦可在最終拋光步驟後在後述之洗淨步驟前進行。藉由使用除了不含研磨粒以外含有與上述研磨用組成物相同成分之洗滌液進行洗滌，可不阻礙吸附於矽晶圓表面之上述含醯胺基之聚合物之作用，而可進一步減低缺陷或濁度。該洗滌液典型上可為含矽晶圓研磨促進劑與含醯胺基之聚合物與水之矽晶圓研磨用組成物（具體而言，為矽晶圓研磨之洗滌所用之組成物，亦稱為洗滌用組成物）。針對該矽晶圓之洗滌用組成物之組成

等，由於除了不含研磨粒以外與上述矽晶圓研磨用組成物基本上相同，故此處不重複說明。

[0090]

<洗淨>

此外，使用本文揭示之研磨用組成物進行研磨之研磨物典型上係於研磨後（若需要可在洗滌後）進行洗淨。該洗淨可使用適當洗淨液進行。所使用之洗淨液並未特別限制，可使用例如半導體等領域中之一般 SC-1 洗淨液（氫氧化銨（ NH_4OH ）、過氧化氫（ H_2O_2 ）與水（ H_2O ）之混合液。以下將使用 SC-1 洗淨液之洗淨稱為「SC-1 洗淨」）、SC-2 洗淨液（ HCl 、 H_2O_2 與 H_2O 之混合液）等。洗淨液之溫度可為例如常溫 $\sim 90^\circ\text{C}$ 左右。基於提高洗淨效果之觀點，較好使用 $50^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 左右之洗淨液。

[0091] 以下，說明本發明有關之數個實施例，但並非意圖將本發明限制於該實施例所示者。又，以下說明中「份」及「%」只要未特別指明則為質量基準。

[0092]

<吸附比之測定>

針對實施例及比較例中使用之水溶性聚合物各者，測定對研磨粒之吸附比。

供給於上述吸附比測定之水溶性聚合物係如下。

聚丙稀醯基嗎啉（PACMO） $\text{Mw } 4.5 \times 10^4$

聚-N-異丙基丙稀醯胺（PNIPAM） $\text{Mw } 6.0 \times 10^4$

聚乙稀醇（PVA） $\text{Mw } 2.6 \times 10^4$

陽離子化 PVA $M_w 2.6 \times 10^4$

聚乙炔吡咯啉酮 (PVP) $M_w 6.0 \times 10^4$

[0093] 具體而言，混合測定對象的上述水溶性聚合物（測定對象聚合物）、氨水（濃度 29%）及去離子水，調製由含 0.018%之測定對象聚合物、0.01%濃度之氨（ NH_3 ）且其餘部分為水所構成之試驗液 L0。針對該試驗液 L0，使用島津製作所公司製之全有機體碳計（燃燒觸媒氧化方式，型號「TOC-5000A」）測定全有機碳量（TOC）。

另一方面，混合與後述之實施例及比較例中使用者相同之研磨粒、測定對象聚合物、氨水（濃度 29%）及去離子水，調製由含 0.46%濃度之上述研磨粒、0.018%濃度之測定對象聚合物、0.01%濃度之氨（ NH_3 ）且其餘部分為水所構成之試驗液 L1。對該試驗液 L1，使用 Beckman Coulter 公司製之離心分離器，型號「Avanti HP-30I」，以 20000 rpm 之轉數進行 30 分鐘之離心分離處理。回收上述離心分離處理後之上清液，使用上述全有機碳計測量該上清液之 TOC。由上述試驗液 L0 之 TOC 值及上述試驗液 L1 之上清液之 TOC 值算出測定對象聚合物之吸附比。結果示於表 1。

[0094]

<研磨用組成物之調製>

（實施例 1）

混合研磨粒、水溶性聚合物、氨水（濃度 29%）及去

離子水，獲得研磨用組成物之濃縮液。以去離子水將該濃縮液稀釋成 20 倍，調製實施例 1 之研磨用組成物。

至於研磨粒係使用平均一次粒徑 35nm、平均二次粒徑 66nm 之膠體二氧化矽。上述平均一次粒徑係使用 Micromeritics 公司製之表面積測定裝置，商品名「Flow Sorb II 2300」測定者。且，上述平均二次粒徑係使用日機裝股份有限公司製之型號「UPA-UT151」測定之體積平均二次粒徑。

作為水溶性聚合物係使用 PACMO。

研磨粒、水溶性聚合物及氨水之使用量為使研磨用組成物中之研磨粒含量成為 0.46%、水溶性聚合物之含量成為 0.018%、氨（ NH_3 ）之含量成為 0.01%之量。該研磨用組成物之 pH 為 10.2，

[0095]

（實施例 2）

除了使用 PNIPAM 替代 PACMO 以外，餘與實施例 1 同樣，調製實施例 2 之研磨用組成物。

[0096]

（比較例 1~3）

除了使用 PVA（比較例 1）、陽離子化 PVA（比較例 2）、PVP（比較例 3）替代 PACMO 以外，餘與實施例 1 同樣，調製比較例 1~3 之研磨用組成物。

[0097]

<矽晶圓之研磨>

各例之研磨用組成物直接使用作為研磨液，以下述條件研磨矽晶圓表面。至於矽晶圓係使用藉由利用研磨漿液（Fujimi Incorporated 股份有限公司製，商品名「GLANZOX 2100」）對進行粗研磨之直徑為 300 mm、傳導型為 P 型、結晶方位為<100>、電阻率為 $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以上且未達 $100\Omega \cdot \text{cm}$ 者進行預研磨而調整成表面粗糙度 $0.1\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 。

[0098]

[研磨條件]

研磨機：岡本工作機械製作所股份有限公司製之葉片研磨機，型號「PNX-332B」

研磨檯：使用上述研磨機具有之 3 檯中之後段之 2 檯，實施預研磨後之最終研磨第 1 段及第 2 段。

（以下之條件於各檯均為相同）

研磨荷重：15 kPa

壓盤轉數：30 rpm

頭轉數：30 rpm

研磨時間：2 分鐘

研磨液溫度：20℃

研磨液之供給速度：2.0 升/分鐘（源源流出而使用）

[0099]

<洗淨>

使用 NH_4OH （29%）： H_2O_2 （31%）：去離子水（DIW）=1：3：30（體積比）之洗淨液洗淨研磨後之矽

晶圓（SC-1 洗淨）。更具體而言，準備 2 個安裝有頻率 950 kHz 之超音波振盪器之洗淨槽，於該等第 1 及第 2 之洗淨槽之各槽中收容上述洗淨液且保持於 60℃，分別使各上述超音波振盪器作動之狀態下，使研磨後之矽晶圓浸漬於第 1 洗淨槽中 6 分鐘，隨後經過利用超純水與超音波之洗滌槽，並浸漬於第 2 洗淨槽中 6 分鐘。

[0100]

<微小顆粒數評價>

使用 KLA Tencor 公司製之晶圓檢查裝置，商品名「Surfscan SP2」，計算存在於洗淨後之直徑 300 mm 之矽晶圓表面之 37nm 以上大小的顆粒之個數（LPD 數）。所得結果換算成以比較例 1 之 LPD 數作為 100%時之相對值且示於表 1。此外，顯示 LPD 數之欄中之「無法測定」係表示以上述晶圓檢查裝置進行缺陷測定中為數據過載（Data Overload），亦即 LPD 數超過測定之上限。

[0101]

<濁度測定>

針對洗淨後之矽晶圓表面，使用 KLA Tencor 公司製之晶圓檢查裝置，商品名「Surfscan SP2」，以 DWO 模式測定濁度（ppm）。將所得結果換算成以比較例 1 之濁度值作為 100%之相對值並示於表 1。

[0102]

[表 1]

	水溶性聚合物			濁度 [%]	LPD [%]
	種類	Mw[×10 ⁴]	吸附比[%]		
實施例 1	PACMO	4.5	15	85	22
實施例 2	PNIPAM	6.0	35	71	41
比較例 1	PVA	2.6	0	100	100
比較例 2	陽離子化 PVA	2.6	11	95	115
比較例 3	PVP	6.0	90	199	無法測定

[0103] 如表 1 所示，使用具有第二級醯胺基或第三級醯胺基，且其羰基碳原子直接鍵結於構成聚合物主鏈之碳原子上之含醯胺基之聚合物（主鏈上具有構成單位 A 之含醯胺基之聚合物）作為水溶性聚合物之實施例 1 及 2 之研磨用組成物，相較於使用 PVA 或陽離子化 PVA、PVP 作為水溶性聚合物之比較例 1~3，係 LPD 數減低及濁度減低之任一效果均優異者。由該等之結果，可知使用上述含有上述含醯胺基之聚合物之矽晶圓研磨用組成物研磨時，可有效地減低缺陷及濁度。

[0104] 以上，雖已詳細說明本發明之具體例，但該等不過為例示，並非限定專利申請範圍者。專利申請範圍所記載之技術中包含以上例示之具體例的各種變形、變更者。

公告本

I650410

發明摘要

※申請案號：103117769

※申請日：103 年 05 月 21 日

※IPC 分類：

C09K 3/14 (2006.01)
C09G 1/02 (2006.01)
C09G 1/16 (2006.01)
C08F 20/34 (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
H01L 21/304 (2006.01)
B08B 3/08 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

矽晶圓研磨用組成物

【中文】

本發明提供一種在研磨粒存在下使用之矽晶圓研磨用組成物。該組成物包含矽晶圓研磨促進劑、含醯胺基之聚合物及水。且，前述含醯胺基之聚合物於主鏈上具有構成單位 A。前述構成單位 A 含有構成前述含醯胺基之聚合物之主鏈的主鏈構成碳原子、與第二級醯胺基或第三級醯胺基。而且，構成前述第二級醯胺基或第三級醯胺基之羰基碳原子係直接鍵結於前述主鏈構成碳原子上。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種矽晶圓研磨用組成物，其係在研磨粒存在下使用之矽晶圓研磨用組成物，其特徵為

含有矽晶圓研磨促進劑、含醯胺基之聚合物及水，且不含氧化劑，

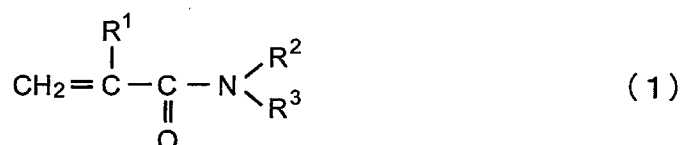
前述含醯胺基之聚合物係

於主鏈上具有源自由以下述通式（1）表示之單體的構成單位 A 且該含醯胺基之聚合物的重量平均分子量未達 5×10^4 ，構成單位 A 之莫耳數佔該聚合物之分子構造中所含之全部構造單位之莫耳數之比例為 99 莫耳%以上，或前述含醯胺基之聚合物係包含與前述構成單位 A 不同的構成單位 B，該含醯胺基之聚合物中的前述構成單位 B 之比例未達 10 莫耳%，或者是

於主鏈上具有源自由以下述通式（2）表示之單體及以下述通式（3）表示之單體所組成群選出之至少 1 種的構成單位 A，

通式（1）為

【化1】



（式中， R^1 為氫原子、甲基、苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基或氰基， R^2 、 R^3 為相同或不同，均為氫原子、碳原子數 1~18 之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羥烷基（alkylol）、乙醯基或碳原子數

6~60 之芳香族基，該等中除氫原子外，係包含具有取代基者，但， R^2 、 R^3 二者為氫原子者除外），

通式（2）為

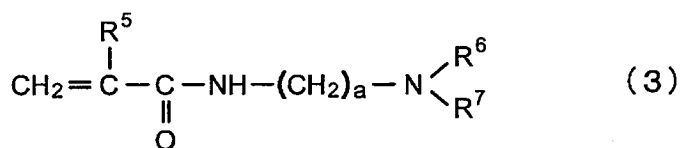
【化2】



（式中， R^4 為氫原子、甲基、苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基或氰基，X 為 $(\text{CH}_2)_n$ （但，n 為 4~6 之整數）、 $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ 或 $(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$ ），

通式（3）為

【化3】



（式中， R^5 為氫原子、甲基、苯基、苄基、氯基、二氟甲基、三氟甲基或氰基， R^6 、 R^7 為相同或不同，均為氫原子、碳原子數 1~8 之烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羥烷基、乙醯基或碳原子數 6~60 之芳香族基，該等中除氫原子外，係包含具有取代基者，a 為 1~5 之整數）。

2.如請求項 1 之矽晶圓研磨用組成物，其中前述含醯胺基之聚合物為非離子性。

3.如請求項 1 之矽晶圓研磨用組成物，其中前述研磨粒為二氧化矽粒子。

4.一種矽晶圓之洗滌用組成物，其係不含研磨粒之矽

晶圓之洗滌用組成物，其特徵係含有矽晶圓研磨促進劑、含醯胺基之聚合物及水且不含氧化劑，

前述含醯胺基之聚合物係於主鏈上具有構成單位 A，

前述構成單位 A 係含有構成前述含醯胺基之聚合物之主鏈的主鏈構成碳原子、與第二級醯胺基或第三級醯胺基，

構成前述第二級醯胺基或第三級醯胺基之羰基碳原子係直接鍵結於前述主鏈構成碳原子上。