



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I846823 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：109105749

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 21 日

(51)Int. Cl. : C01B33/18 (2006.01)

C01B33/14 (2006.01)

B24B37/00 (2012.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2019/02/21 日本

2019-029141

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：京谷智裕 KYOTANI, TOMOHIRO (JP)；出島崇治 DEJIMA, EIJI (JP)；住谷直子
SUMITANI, NAOKO (JP)；加藤友寬 KATO, TOMOHIRO (JP)；沢井毅 SAWAI,
TAKESHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200848368A

TW 201534562A

JP 2002-338951A

JP 2018-109074A

US 6338744B1

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

二氧化矽粒子及其製造方法、二氧化矽溶膠、研磨組合物、研磨方法、半導體晶圓之製造方法以及
半導體裝置之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種研磨特性、保存穩定性優異之二氧化矽粒子。本發明係關於一種二
氧化矽粒子，其係於將表面矽烷醇基之含有率設為 x 質量%，將總體矽烷醇基之含有率設為 y 質
量%時， $(x/y) \times 100\%$ 所表示之表面所存在之矽烷醇基之比率為 15% 以下。

I846823

【發明摘要】

【中文發明名稱】

二氧化矽粒子及其製造方法、二氧化矽溶膠、研磨組合物、研磨方法、半導體晶圓之製造方法以及半導體裝置之製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供一種研磨特性、保存穩定性優異之二氧化矽粒子。本發明係關於一種二氧化矽粒子，其係於將表面矽烷醇基之含有率設為x質量%，將總體矽烷醇基之含有率設為y質量%時， $(x/y) \times 100\%$ 所表示之表面所存在之矽烷醇基之比率為15%以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

二氧化矽粒子及其製造方法、二氧化矽溶膠、研磨組合物、研磨方法、半導體晶圓之製造方法以及半導體裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種二氧化矽粒子及其製造方法、二氧化矽溶膠、研磨組合物、研磨方法、半導體晶圓之製造方法以及半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】 作為研磨金屬或無機化合物等材料之表面之方法，已知有使用研磨液之研磨方法。其中，於半導體用原始矽晶圓或該等之再生矽晶圓之最終精研磨、及製造半導體裝置時之層間絕緣膜之平坦化、金屬插塞之形成、嵌入配線形成等化學機械研磨(CMP)中，該等零件之表面狀態大幅影響半導體特性，故而要求極高精度地研磨該等零件之表面或端面。

【0003】 於此種精密研磨中，採用包含二氧化矽粒子之研磨組合物，關於作為其主成分之研磨粒，廣泛地使用膠體二氧化矽。膠體二氧化矽根據其製造方法之不同，已知有藉由四氯化矽之熱分解所獲得者(發煙二氧化矽等)、藉由水玻璃等矽酸鹼鹽之脫離子所獲得者、藉由烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應(一般稱為「溶膠凝膠法」)所獲得者等。

【0004】 關於膠體二氧化矽之製造方法，迄今為止了大量研究。例如於專利文獻1～3中揭示有藉由烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應而製造二氧化矽粒子之方法。於專利文獻4中揭示有藉由於烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應後於鹼性下進行加熱處理而製造二氧化矽粒子之方法。於專

利文獻5中揭示有藉由於烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應後於酸性下進行加熱處理而製造二氧化矽粒子之方法。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本專利特開平11-60232號公報

專利文獻2：國際公開第2008/123373號

專利文獻3：國際公開第2008/015943號

專利文獻4：日本專利特開2010-83744號公報

專利文獻5：日本專利特開2018-90798號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 已知藉由二氧化矽粒子來研磨矽晶圓之機制之一在於：二氧化矽粒子表面之矽烷醇基與矽晶圓表面之矽烷醇基脫水縮合而形成矽氧烷鍵。若於該機制下進行研磨，則於二氧化矽粒子表面必需一定量之矽烷醇基。另一方面，若矽烷醇基過量，則與矽烷醇基氫鍵結之水分子成為覆膜而覆蓋二氧化矽粒子表面，二氧化矽粒子與矽晶圓之接觸機會減少，而變得無法研磨。或者，若矽烷醇基過量，則矽氧烷鍵變得牢固而殘留於矽晶圓表面之二氧化矽粒子變多，使矽晶圓之質量變差。進而，若矽烷醇基過量，則此處成為反應活性點，亦使保存穩定性變差。如此，亦要求使表面所存在之矽烷醇基之含有率成為一定量以下。

【0007】 但是，一般藉由烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應所獲得之二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子不可謂縮合度足夠高。認為其原因在於：水解反應與縮合反應同時進行，而容易殘存烷氧基或矽烷醇基。關於

縮合度較低之二氧化矽粒子， SiO_4 四面體連結所形成之員環之形成不充分，員環尺寸較小，應變較大，機械強度較差。若將此種縮合度較低之二氧化矽粒子用於研磨，則於研磨中二氧化矽粒子遭到破壞且遭到破壞之二氧化矽粒子附著於被研磨體等，而於研磨中造成不良影響。又，縮合度較低之二氧化矽粒子由於矽烷醇基大量殘存，故而於保存中所殘存之矽烷醇基成為反應活性點，而使保存穩定性變差。

【0008】 專利文獻1～3中所揭示之藉由烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應而製造二氧化矽溶膠之方法未對所獲得之二氧化矽溶膠進行加壓加熱處理等提高二氧化矽粒子之縮合度的處理，從而認為所獲得之二氧化矽粒子之員環形成不充分，應變較大，機械強度較差，保存穩定性較差。又，藉由專利文獻4及5中所揭示之方法所獲得之二氧化矽粒子亦同樣地機械強度較差，保存穩定性較差，並且有酸性下或鹼性下之加熱處理會引起二氧化矽粒子之凝集或二氧化矽骨架之破壞之虞。

【0009】 本發明係鑒於此種問題而完成者，本發明之目的在於提供一種研磨特性、保存穩定性優異之二氧化矽粒子及其製造方法、二氧化矽溶膠、研磨組合物。又，本發明之另一目的在於提供一種被研磨體之生產性優異之研磨方法、半導體晶圓之製造方法、半導體裝置之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0010】 先前之二氧化矽粒子、尤其是藉由烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應所獲得之二氧化矽粒子未必可謂其研磨特性、保存穩定性充分。然而，本發明人等反覆進行了努力研究，結果發現藉由使根據藉由西爾斯法進行測定所得之表面矽烷醇基之含有率、及藉由固體 ^{29}Si -DD/MAS-NMR進行測定所得之總體矽烷醇基之含有率算出的表面所存在

之矽烷醇基之比率最佳化，二氧化矽粒子之研磨特性、保存穩定性提昇，從而完成本發明。

【0011】 即，本發明之主旨如下所述。

[1]一種二氧化矽粒子，其係於將藉由西爾斯法進行測定所得之表面矽烷醇基之含有率設為x質量%，將藉由固體²⁹Si-DD/MAS-NMR進行測定所得之總體矽烷醇基之含有率設為y質量%時， $(x/y) \times 100\%$ 所表示之表面所存在之矽烷醇基之比率為15%以下。

[2]如上述[1]所記載之二氧化矽粒子，其中上述表面所存在之矽烷醇基之比率為10%以下。

[3]如上述[1]或[2]所記載之二氧化矽粒子，其中上述表面所存在之矽烷醇基之比率為1%以上。

[4]如上述[1]至[3]中任一項所記載之二氧化矽粒子，其中藉由BET法進行測定所得之平均一次粒徑為10 nm～60 nm。

[5]如上述[1]至[4]中任一項所記載之二氧化矽粒子，其中藉由DLS法進行測定所得之平均二次粒徑為20 nm～100 nm。

[6]如上述[1]至[5]中任一項所記載之二氧化矽粒子，其中金屬雜質含有率為5 ppm以下。

[7]如上述[1]至[6]中任一項所記載之二氧化矽粒子，其係以四烷氧基矽烷縮合物作為主成分。

[8]如上述[7]所記載之二氧化矽粒子，其中上述四烷氧基矽烷縮合物包含四甲氧基矽烷縮合物。

[9]一種二氧化矽粒子之製造方法，其係對二氧化矽粒子進行加壓加熱處理，獲得如上述[1]至[8]中任一項所記載之二氧化矽粒子。

[10]一種二氧化矽溶膠，其包含如上述[1]至[8]中任一項所記載之二氧化矽粒子。

[11]如上述[10]所記載之二氧化矽溶膠，其中二氧化矽粒子之含有率於二氧化矽溶膠總量中為3質量%～50質量%。

[12]一種研磨組合物，其包含如上述[10]或[11]所記載之二氧化矽溶膠。

[13]一種研磨方法，其係使用如上述[12]所記載之研磨組合物進行研磨。

[14]一種半導體晶圓之製造方法，其包括使用如上述[12]所記載之研磨組合物進行研磨之步驟。

[15]一種半導體裝置之製造方法，其包括使用如上述[12]所記載之研磨組合物進行研磨之步驟。

[發明之效果]

【0012】 本發明之二氧化矽粒子、藉由本發明之製造方法所獲得之二氧化矽粒子、本發明之二氧化矽溶膠、本發明之研磨組合物係研磨特性、保存穩定性優異。又，本發明之研磨方法、本發明之半導體晶圓之製造方法、本發明之半導體裝置之製造方法係被研磨體之生產性優異。

【實施方式】

【0013】 以下對本發明進行詳述，但本發明並不限定於以下之實施形態，可於其主旨之範圍內進行各種變更而實施。再者，於本說明書中，於使用「～」之表現之情形時，係以包含其前後之數值或物性值之表現來使用。

【0014】 (二氧化矽粒子)

本實施形態之二氧化矽粒子係於將藉由西爾斯法進行測定所得之表面矽烷醇基之含有率設為 x 質量%，將藉由固體 ^{29}Si -DD/MAS-NMR進行測定所得之總體矽烷醇基之含有率設為 y 質量%時， $(x/y) \times 100\%$ 所表示之表面所存在之矽烷醇基之比率為15%以下。若表面所存在之矽烷醇基之比率為15%以下，則共有 SiO_4 四面體之氧並且促進員環之形成，員環尺寸變大而應變變小，二氧化矽粒子不易彈性變形，機械強度優異，研磨組合物之研磨特性優異。

【0015】 二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之含有率係設為藉由西爾斯法進行測定所得之值。具體而言，於下述所示之條件下進行測定。

採取相當於二氧化矽粒子1.5 g之二氧化矽溶膠，加入純水而使液量成為90 mL。於25℃之環境下加入0.1 mol/L之鹽酸水溶液直至pH值成為3.6為止，加入氯化鈉30 g，一面慢慢加入純水一面使氯化鈉完全溶解，加入純水直至最終試驗液之總量成為150 mL為止，獲得試驗液。

將所獲得之試驗液放入至自動滴定裝置中，滴下0.1 mol/L之氫氧化鈉水溶液，測定pH值自4.0成為9.0所需之0.1 mol/L之氫氧化鈉水溶液之滴定量 $A(\text{mL})$ 。

使用下述式(1)算出每1.5 g二氧化矽粒子之pH值自4.0成為9.0所需的0.1 mol/L之氫氧化鈉水溶液之消耗量 $V(\text{mL})$ ，使用下述式(2)算出二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之含有率 x (質量%)。

$$V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C) \quad (1)$$

A ：每1.5 g二氧化矽粒子之pH值自4.0成為9.0所需之0.1 mol/L之氫氧化鈉水溶液之滴定量(mL)

f ：所使用之0.1 mol/L之氫氧化鈉水溶液之力價

C：二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之濃度(質量%)

W：二氧化矽溶膠之採取量(g)

$$x = (B \times 17 / M) \times 100 \quad (2)$$

B：根據V所算出之每1.5 g二氧化矽粒子之pH值自4.0成為9.0所需之氫氧化鈉量(mol)

M：二氧化矽粒子量(1.5 g)

【0016】再者，上述二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之含有率之測定、算出方法係以「G. W. Sears, Jr., Analytical Chemistry, Vol.28, No.12, pp.1981-1983 (1956).」、「羽場真一，半導體積體電路製程用研磨劑之開發，高知工科大学博士論文，pp.39-45，2004年3月」、「日本專利第5967118號公報」、「日本專利第6047395號公報」作為參考。

【0017】二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之含有率較佳為0.01質量%以上，更佳為0.05質量%以上，又，較佳為1.4質量%以下，更佳為1.0質量%以下。若二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之含有率為0.01質量%以上，則二氧化矽粒子具有適度之表面回彈，二氧化矽溶膠之分散穩定性優異。又，若二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之含有率為1.4質量%以下，則二氧化矽粒子具有適度之表面回彈，可抑制二氧化矽粒子之凝集。

【0018】二氧化矽粒子之總體矽烷醇基之含有率係設為藉由固體²⁹Si-DD/MAS-NMR進行測定所得之值。具體而言，於下述所示之條件下進行測定。

使包含二氧化矽粒子之二氧化矽溶膠冷凍乾燥而製成測定樣本。使用400 MHz之核磁共振裝置並安裝直徑7.5 mm之CP/MAS用探針，將觀察核設為²⁹Si，藉由DD/MAS法進行測定。測定條件係將²⁹Si共振頻率設為

79.43 MHz，將 ^{29}Si 90°脈衝寬度設為5 μs ，將 ^1H 共振頻率設為399.84 MHz，將 ^1H 去耦頻率設為50 kHz，將MAS轉速設為4 kHz，將光譜寬度設為30.49 kHz，將測定溫度設為23°C。資料分析係對於傅立葉變換後之光譜之各波峰，將藉由混合勞倫茲波形與高斯波形所製作之波峰形狀之中心位置、高度、半值寬作為可變參數，並藉由非線性最小平方方法進行最佳化計算。以Q1、Q2、Q3及Q4這4個結構單元作為對象，根據所獲得之Q1之含有率、Q2之含有率、Q3之含有率及Q4之含有率，使用下述式(3)算出總體矽烷醇基之含有率y(質量%)。

$$y = \{(Q3\text{之含有率} \times 17 + Q2\text{之含有率} \times 17 \times 2 + Q1\text{之含有率} \times 17 \times 3) / (60 + Q3\text{之含有率} \times 1 + Q2\text{之含有率} \times 2 + Q1\text{之含有率} \times 3)\} \times 100 \quad (3)$$

【0019】於本實施形態中，二氧化矽粒子之總體矽烷醇基之含有率係藉由DD/MAS法(Dipolar Decoupling/Magic Angle Spinning，偶極去耦/魔角旋轉)進行測定，而非CP/MAS法(Cross Polarization/Magic Angle Spinning，交叉極化/魔角旋轉)。

若為CP/MAS法，則會使附近存在 ^1H 之Si敏化而檢測，故而所獲得之波峰未準確地反映出Q1之含有率、Q2之含有率、Q3之含有率及Q4之含有率。

另一方面，DD/MAS由於並無如CP/MAS法之敏化效果，故而所獲得之波峰準確地反映出Q1之含有率、Q2之含有率、Q3之含有率及Q4之含有率，而適於定量分析。

【0020】結構單元根據 SiO_4 四面體之連結程度，分為Q1～Q4，且分別如下所述。

Q1係於Si之周圍介隔氧具有1個Si之結構單元， SiO_4 四面體與另外1

個 SiO_4 四面體連結，於固體 ^{29}Si -DD/MAS-NMR光譜中於-80 ppm附近具有波峰。

Q2係於Si之周圍介隔氧具有2個Si之結構單元， SiO_4 四面體與另外2個 SiO_4 四面體連結，於固體 ^{29}Si -DD/MAS-NMR光譜中於-91 ppm附近具有波峰。

Q3係於Si之周圍介隔氧具有3個Si之結構單元， SiO_4 四面體與另外3個 SiO_4 四面體連結，於固體 ^{29}Si -DD/MAS-NMR光譜中於-101 ppm附近具有波峰。

Q4係於Si之周圍介隔氧具有4個Si之結構單元， SiO_4 四面體與另外4個 SiO_4 四面體連結，於固體 ^{29}Si -DD/MAS-NMR光譜中於-110 ppm附近具有波峰。

【0021】 二氧化矽粒子之總體矽烷醇基之含有率較佳為0.1質量%以上，更佳為0.5質量%以上，又，較佳為8.0質量%以下，更佳為7.5質量%以下。若二氧化矽粒子之總體矽烷醇基之含有率為0.1質量%以上，則可容易地進行二氧化矽粒子之製造。又，若二氧化矽粒子之總體矽烷醇基之含有率為8質量%以下，則共有 SiO_4 四面體之氧同時促進員環之形成，員環尺寸變大，缺陷較少，二氧化矽粒子之機械強度優異，研磨組合物之研磨特性優異。

【0022】 關於二氧化矽粒子之表面所存在之矽烷醇基之比率，於將藉由西爾斯法進行測定所得之表面矽烷醇基之含有率設為x質量%，將藉由固體 ^{29}Si -DD/MAS-NMR進行測定所得之總體矽烷醇基之含有率設為y質量%時，由 $(x/y) \times 100\%$ 表示。

【0023】 就可容易地進行二氧化矽粒子之製造之方面而言，二氧化

矽粒子之表面所存在之矽烷醇基之比率較佳為1%以上，更佳為2%以上。

【0024】 就維持非晶形結構，並且共有SiO₄四面體之氧而促進員環之形成，二氧化矽粒子之缺陷較少，二氧化矽粒子之機械強度優異，研磨組合物之研磨特性優異之方面而言，二氧化矽粒子之表面所存在之矽烷醇基之比率為15%以下，較佳為10%以下。

【0025】 二氧化矽粒子之表面所存在之矽烷醇基之比率可藉由調整烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應之條件或其後之處理之條件而設定為所需範圍。具體而言，可列舉如下方法：對藉由烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應所獲得之二氧化矽溶膠進行加壓加熱處理；分開進行水解反應與縮合反應；於水解反應及縮合反應中添加反應促進劑等。於該等方法中，就容易控制二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之含有率及二氧化矽粒子之總體矽烷醇基之含有率，可精密地控制二氧化矽粒子之表面所存在之矽烷醇基之比率的方面而言，較佳為對藉由烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應所獲得之二氧化矽溶膠進行加壓加熱處理之方法。

【0026】 二氧化矽粒子之平均一次粒徑較佳為5 nm以上，更佳為10 nm以上，又，較佳為100 nm以下，更佳為60 nm以下。若二氧化矽粒子之平均一次粒徑為5 nm以上，則二氧化矽溶膠之保存穩定性優異。又，若二氧化矽粒子之平均一次粒徑為100 nm以下，則可降低以矽晶圓為代表之被研磨體之表面粗糙度或損傷，可抑制二氧化矽粒子之沈降。

【0027】 二氧化矽粒子之平均一次粒徑係藉由BET法進行測定。具體而言，使用比表面積自動測定裝置測定二氧化矽粒子之比表面積，使用下述式(4)算出平均一次粒徑。

$$\text{平均一次粒徑(nm)} = 6000 / (\text{比表面積(m}^2\text{/g)} \times \text{密度(g/cm}^3\text{)}) \quad (4)$$

【0028】 二氧化矽粒子之平均一次粒徑可藉由公知之條件、方法而設定為所需範圍。

【0029】 二氧化矽粒子之平均二次粒徑較佳為10 nm以上，更佳為20 nm以上，又，較佳為200 nm以下，更佳為100 nm以下。若二氧化矽粒子之平均二次粒徑為10 nm以上，則研磨後清洗中之粒子等之去除性優異，二氧化矽溶膠之保存穩定性優異。若二氧化矽粒子之平均二次粒徑為200 nm以下，則可降低研磨時之以矽晶圓為代表之被研磨體之表面粗糙度或損傷，研磨後清洗中之粒子等之去除性優異，可抑制二氧化矽粒子之沈降。

【0030】 二氧化矽粒子之平均二次粒徑係藉由DLS法進行測定。具體而言，使用動態光散射粒徑測定裝置進行測定。

【0031】 二氧化矽粒子之平均二次粒徑可藉由公知之條件、方法而設定為所需範圍。

【0032】 二氧化矽粒子之cv值較佳為15以上，更佳為20以上，進而較佳為25以上，又，較佳為50以下，更佳為40以下，進而較佳為35以下。若二氧化矽粒子之cv值為15以上，則以矽晶圓為代表之被研磨體之研磨速率優異，矽晶圓之生產性優異。又，若二氧化矽粒子之cv值為50以下，則可降低研磨時之以矽晶圓為代表之被研磨體之表面粗糙度或損傷，研磨後清洗中之粒子等之去除性優異。

【0033】 二氧化矽粒子之cv值係使用動態光散射粒徑測定裝置測定二氧化矽粒子之平均二次粒徑，並使用下述式(5)所算出之值，且為成為均一之粒徑之指標之值。

$$cv值 = (標準偏差(nm)/平均二次粒徑(nm)) \times 100 \quad (5)$$

【0034】 二氧化矽粒子之締合比較佳為1.0以上，更佳為1.1以上，又，較佳為4.0以下，更佳為3.0以下。若二氧化矽粒子之締合比為1.0以上，則對以矽晶圓為代表之被研磨體之研磨速率優異，矽晶圓之生產性優異。又，若二氧化矽粒子之締合比為4.0以下，則可降低研磨時之以矽晶圓為代表之被研磨體之表面粗糙度或損傷，可抑制二氧化矽粒子之凝集。

【0035】 二氧化矽粒子之締合比係根據藉由上述測定方法進行測定所得之平均一次粒徑、及藉由上述測定方法進行測定所得之平均二次粒徑，使用下述式(6)算出締合比。

$$\text{締合比} = \text{平均二次粒徑} / \text{平均一次粒徑} \quad (6)$$

【0036】 二氧化矽粒子之金屬雜質含有率較佳為5 ppm以下，更佳為2 ppm以下。再者，於本說明書中，表示上述金屬雜質含有率之ppm意指質量ppm。

【0037】 於半導體裝置之矽晶圓之研磨中，金屬雜質會附著於被研磨體之表面並將之污染，而對晶圓特性造成不良影響，並且擴散至晶圓內部而使品質變差，因此藉由此種晶圓所製造之半導體裝置之性能明顯降低。

又，若於二氧化矽粒子中存在金屬雜質，則顯示酸性之表面矽烷醇基與金屬雜質產生配位相互作用，而使表面矽烷醇基之化學性質(酸性度等)產生變化，或使二氧化矽粒子表面之立體環境(二氧化矽粒子之凝集容易度等)產生變化，從而對研磨速率造成影響。

【0038】 二氧化矽粒子之金屬雜質含有率係藉由高頻感應耦合電漿質譜法(ICP-MS)進行測定。具體而言，準確地量取包含0.4 g二氧化矽粒子之二氧化矽溶膠，加入硫酸與氫氟酸，進行加溫、溶解及蒸發，於殘存

之硫酸滴液中以總量準確地成為10 g之方式加入純水而製作試驗液，使用高頻感應耦合電漿質譜裝置進行測定。對象之金屬係設為鈉、鉀、鐵、鋁、鈣、鎂、鋅、鈷、鉻、銅、錳、鉛、鈦、銀、鎳，將該等金屬之含有率之合計設為金屬雜質含有率。

【0039】 關於二氧化矽粒子之金屬雜質含有率，藉由以烷氧基矽烷作為主原料進行水解反應及縮合反應而獲得二氧化矽粒子，可設為5 ppm以下。

於藉由水玻璃等矽酸鹼鹽之脫離子之方法中，由於殘存源自原料之鈉等，故而極難使二氧化矽粒子之金屬雜質含有率成為5 ppm以下。

【0040】 作為二氧化矽粒子之形狀，例如可列舉：球狀、鏈狀、繭狀(亦被稱為瘤狀或花生狀)、異形狀(例如疣狀、彎曲狀、分枝狀等)等。該等二氧化矽粒子之形狀中，於欲降低研磨時之以矽晶圓為代表之被研磨體之表面粗糙度或損傷的情形時，較佳為球狀，於欲更為提高對於以矽晶圓為代表之被研磨體之研磨速率之情形時，較佳為異形狀。

【0041】 就機械強度、保存穩定性優異之方面而言，本實施形態之二氧化矽粒子較佳為不具有細孔。

二氧化矽粒子有無細孔係藉由使用以氮氣作為吸附氣體之吸附等溫線之BET多點法分析來進行確認。

【0042】 就機械強度、保存穩定性優異之方面而言，本實施形態之二氧化矽粒子較佳為以烷氧基矽烷縮合物作為主成分，更佳為以四烷氧基矽烷縮合物作為主成分。主成分係指於構成二氧化矽粒子之所有成分中為50質量%以上。

【0043】 作為四烷氧基矽烷縮合物，例如可列舉：四甲氧基矽烷、

四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷等縮合物。該等四烷氧基矽烷縮合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等四烷氧基矽烷縮合物中，就水解反應較快，未反應物不易殘留，生產性優異，可容易地獲得穩定之二氧化矽溶膠之方面而言，較佳為四甲氧基矽烷縮合物、四乙氧基矽烷縮合物，更佳為四甲氧基矽烷縮合物。

【0044】 為了獲得以烷氧基矽烷縮合物作為主成分之二氧化矽粒子，較佳為以烷氧基矽烷作為主原料。為了獲得以四烷氧基矽烷縮合物作為主成分之二氧化矽粒子，較佳為以四烷氧基矽烷作為主原料。主原料係指於構成二氧化矽粒子之所有原料中為50質量%以上。

【0045】 (二氧化矽粒子之製造方法)

作為二氧化矽粒子之製造方法，例如可列舉：藉由四氯化矽之熱分解之方法；藉由水玻璃等矽酸鹼鹽之脫離子之方法；藉由烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應之方法等。於該等二氧化矽粒子之製造方法中，就可降低金屬雜質含有率，容易控制二氧化矽粒子之形狀之方面而言，較佳為藉由烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應之方法，更佳為藉由四烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應之方法。

【0046】 作為四烷氧基矽烷，例如可列舉：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷等。該等四烷氧基矽烷可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等四烷氧基矽烷中，就水解反應較快，未反應物不易殘留，生產性優異，可容易地獲得穩定之二氧化矽溶膠之方面而言，較佳為四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷，更佳為四甲氧基矽烷。

【0047】 構成二氧化矽粒子之原料亦可使用四烷氧基矽烷之低縮合物等四烷氧基矽烷以外之原料，就反應性優異之方面而言，較佳為於構成

二氧化矽粒子之所有原料中，四烷氧基矽烷為50質量%以上，四烷氧基矽烷以外之原料為50質量%以下，更佳為四烷氧基矽烷為90質量%以上，四烷氧基矽烷以外之原料為10質量%以下。

【0048】 進行水解反應及縮合反應時之反應中所使用之溶劑或分散介質例如可列舉：水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、乙二醇等。該等溶劑或分散介質可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等溶劑或分散介質中，就水解反應及縮合反應中所使用者與副產者相同，且製造上之便利性優異之方面而言，較佳為水、醇，更佳為水、甲醇。

【0049】 於進行水解反應及縮合反應時，可於觸媒之存在下進行，亦可於無觸媒下進行，就可促進水解反應及縮合反應之方面而言，較佳為於觸媒之存在下進行。

作為觸媒，例如可列舉：鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、乙酸、甲酸、檸檬酸等酸觸媒；乙二胺、二仲乙基三胺、三仲乙基四胺、氨、脲、乙醇胺、四甲基氫氧化銨等鹼觸媒等。於該等觸媒中，就觸媒作用優異，容易控制粒子形狀之方面而言，較佳為鹼觸媒，就可抑制金屬雜質之混入，揮發性較高，縮合反應後之去除性優異之方面而言，較佳為鹼觸媒，更佳為氨。

【0050】 為了提高二氧化矽粒子之縮合度，於本實施形態之二氧化矽粒子之製造方法中，較佳為於烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應結束後，對於所獲得之二氧化矽粒子進行加壓加熱處理。

【0051】 加壓加熱處理之壓力較佳為0.10 MPa以上，更佳為0.14 MPa以上，又，較佳為2.3 MPa以下，更佳為1.0 MPa以下。若加壓加熱處理之壓力為0.10 MPa以上，則可提高二氧化矽粒子之縮合度。又，若

加壓加熱處理之壓力為2.3 MPa以下，則可不使平均一次粒徑、平均二次粒徑、cv值、締合比大幅變化而製造二氧化矽粒子，二氧化矽溶膠之分散穩定性優異。

【0052】 加壓加熱處理之溫度較佳為100℃以上，更佳為110℃以上，又，較佳為220℃以下，更佳為180℃以下。若加壓加熱處理之溫度為100℃以上，則可提高二氧化矽粒子之縮合度。若加壓加熱處理之溫度為220℃以下，則可不使平均一次粒徑、平均二次粒徑、cv值、締合比大幅變化而製造二氧化矽粒子，二氧化矽溶膠之分散穩定性優異。

【0053】 加壓加熱處理之時間較佳為0.25小時以上，更佳為0.5小時以上，又，較佳為6小時以下，更佳為4小時以下。若加壓加熱處理之時間為0.25小時以上，則可提高二氧化矽粒子之縮合度。若加壓加熱處理之時間為6小時以下，則可不使平均一次粒徑、平均二次粒徑、cv值、締合比大幅變化而製造二氧化矽粒子，二氧化矽溶膠之分散穩定性優異。

【0054】 加壓加熱處理可於空氣中進行，亦可於溶劑或分散介質中進行，就二氧化矽溶膠之分散穩定性優異之方面而言，較佳為於溶劑或分散介質中進行，就可不使平均一次粒徑、平均二次粒徑、cv值、締合比大幅變化而精密地控制二氧化矽粒子之表面所存在之矽烷醇基之比率之方面而言，更佳為於水分散液中進行。

【0055】 加壓加熱處理可於水解反應及縮合反應剛結束後進行，亦可於去除水解反應及縮合反應後之反應液中之成分中之不必需成分並添加必需成分後進行，就可將操作壓力保持為較低之方面而言，較佳為於去除水解反應及縮合反應後之反應液中之成分中之不必需成分並添加必需成分後進行，更佳為於去除有機化合物並添加水後進行。

【0056】 於水分散液中進行加壓加熱處理時之pH值較佳為6.0以上，更佳為6.5以上，又，較佳為8.0以下，更佳為7.8以下。若於水分散液中進行加壓加熱處理時之pH值為6.0以上，則可抑制二氧化矽溶膠之凝膠化。又，若於水分散液中進行加壓加熱處理時之pH值為8.0以下，則可防止由溶解所引起之結構破壞且不使平均一次粒徑、平均二次粒徑、cv值、締合比大幅變化而精密地控制二氧化矽粒子之表面所存在之矽烷醇基之比率，可抑制二氧化矽粒子之凝集，二氧化矽溶膠之分散穩定性優異。

【0057】 (二氧化矽溶膠)

本實施形態之二氧化矽溶膠較佳為包含本實施形態之二氧化矽粒子及溶劑或分散介質。

【0058】 二氧化矽溶膠之溶劑或分散介質例如可列舉：水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、乙二醇等。該等二氧化矽溶膠之溶劑或分散介質可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等二氧化矽溶膠之溶劑或分散介質中，就與二氧化矽粒子之親和性優異之方面而言，較佳為水、醇，更佳為水。

【0059】 二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之含有率於二氧化矽溶膠總量中，較佳為3質量%以上，更佳為4質量%以上，進而較佳為5質量%以上，又，較佳為50質量%以下，更佳為40質量%以下，進而較佳為30質量%以下。若二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之含有率為3質量%以上，則對以矽晶圓為代表之被研磨體之研磨速率優異。又，若二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之含有率為50質量%以下，則可抑制二氧化矽溶膠或研磨組合物中之二氧化矽粒子之凝集，二氧化矽溶膠或研磨組合物之保存穩定性優異。

【0060】 二氧化矽溶膠中之溶劑或分散介質之含有率於二氧化矽溶膠總量中，較佳為50質量%以上，更佳為60質量%以上，進而較佳為70質量%以上，又，較佳為97質量%以下，更佳為96質量%以下，進而較佳為95質量%以下。若二氧化矽溶膠中之溶劑或分散介質之含有率為50質量%以上，則可抑制二氧化矽溶膠或研磨組合物中之二氧化矽粒子之凝集，二氧化矽溶膠或研磨組合物之保存穩定性優異。又，若二氧化矽溶膠中之溶劑或分散介質之含有率為97質量%以下，則對於以矽晶圓為代表之被研磨體之研磨速率優異。

【0061】 二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子或者溶劑或分散介質之含有率可藉由去除水解反應及縮合反應結束後之反應液中之成分中之不必需成分並添加必需成分，而設定為所需範圍。

【0062】 本實施形態之二氧化矽溶膠除二氧化矽粒子及溶劑或分散介質以外，亦可於無損其性能之範圍內，視需要包含氧化劑、防腐劑、防黴劑、pH調節劑、pH緩衝劑、界面活性劑、螯合劑、抗菌・殺生物劑等其他成分。

尤其是就二氧化矽溶膠之保存穩定性優異之方面而言，較佳為使抗菌・殺生物劑包含於二氧化矽溶膠中。

【0063】 作為抗菌・殺生物劑，例如可列舉：過氧化氫、氨、氫氧化四級銨、四級銨鹽、乙二胺、戊二醛、對羥基苯甲酸甲酯、亞氯酸鈉等。該等抗菌・殺生物劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等抗菌・殺生物劑中，就與二氧化矽溶膠之親和性優異之方面而言，較佳為過氧化氫。

殺生物劑亦包含一般稱為殺菌劑者。

【0064】 二氧化矽溶膠中之抗菌・殺生物劑之含有率於二氧化矽溶膠總量中，較佳為0.0001質量%以上，更佳為0.001質量%以上，又，較佳為10質量%以下，更佳為1質量%以下。若二氧化矽溶膠中之抗菌・殺生物劑之含有率為0.0001質量%以上，則二氧化矽溶膠之保存穩定性優異。若二氧化矽溶膠中之抗菌・殺生物劑之含有率為10質量%以下，則無損二氧化矽溶膠之原本性能。

【0065】 二氧化矽溶膠之pH值較佳為6.0以上，更佳為6.5以上，又，較佳為9.0以下，更佳為7.8以下。若二氧化矽溶膠之pH值為6.0以上，則二氧化矽溶膠之長期保存穩定性優異。又，若二氧化矽溶膠之pH值為9.0以下，則可抑制二氧化矽粒子之凝集，二氧化矽溶膠之分散穩定性優異。

二氧化矽溶膠之pH值可藉由添加pH調節劑而設定為所需範圍。

【0066】 (二氧化矽溶膠之製造方法)

本實施形態之二氧化矽溶膠可直接使用水解反應及縮合反應結束後之反應液，亦可去除水解反應及縮合反應結束後之反應液中之成分中之必需成分並添加必需成分而進行製造。

【0067】 於二氧化矽溶膠之製造中，為了去除粗大粒子，或者避免由微粒子所引起之凝集，亦可包括過濾步驟。

作為過濾方法，例如可列舉：常壓下之自然過濾、減壓過濾、加壓過濾、離心過濾等。

過濾可進行任意之時間、任意之次數，就研磨組合物之保存穩定性或研磨特性優異之方面而言，較佳為於即將製備研磨組合物之前進行。

【0068】 (研磨組合物)

本實施形態之研磨組合物較佳為包含本實施形態之二氧化矽溶膠，進而包含水溶性高分子。

【0069】 水溶性高分子會提高研磨組合物對於以矽晶圓為代表之被研磨體之潤濕性。水溶性高分子較佳為保有水親和性較高之官能基之高分子，該水親和性高之官能基與二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之親和性高，於研磨組合物中二氧化矽粒子與水溶性高分子將更於附近穩定地分散。因此，於研磨以矽晶圓為代表之被研磨體時，二氧化矽粒子與水溶性高分子之效果協同地發揮作用。

【0070】 作為水溶性高分子，例如可列舉：纖維素衍生物、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、具有聚乙烯吡咯啉酮骨架之共聚物、具有聚氧伸烷基結構之聚合物等。

【0071】 作為纖維素衍生物，例如可列舉：羥乙基纖維素、實施過水解處理之羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥乙甲纖維素、羥丙甲纖維素、甲基纖維素、乙基纖維素、乙基羥乙基纖維素、羧甲基纖維素等。

作為具有聚乙烯吡咯啉酮骨架之共聚物，例如可列舉聚乙烯醇與聚乙烯吡咯啉酮之接枝共聚物等。

作為具有聚氧伸烷基結構之聚合物，例如可列舉：聚氧乙烯、聚氧丙烯、環氧乙烷與環氧丙烷之共聚物等。

【0072】 該等水溶性高分子可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等水溶性高分子中，就與二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之親和性較高，協同地發揮作用而對被研磨體之表面賦予良好之親水性之方面而言，較佳為纖維素衍生物，更佳為羥乙基纖維素。

【0073】 水溶性高分子之質量平均分子量較佳為1,000以上，更佳

為5,000以上，進而較佳為10,000以上，又，較佳為3,000,000以下，更佳為2,000,000以下，進而較佳為1,000,000以下。若水溶性高分子之質量平均分子量為1,000以上，則研磨組合物之親水性提昇。又，若水溶性高分子之質量平均分子量為3,000,000以下，則與二氧化矽溶膠之親和性優異，對於以矽晶圓為代表之被研磨體之研磨速率優異。

【0074】 水溶性高分子之質量平均分子量係以聚環氧乙烷換算在以0.1 mol/L之NaCl溶液作為流動相之條件下藉由尺寸排除層析法進行測定。

【0075】 研磨組合物中之水溶性高分子之含有率於研磨組合物總量中，較佳為0.02質量%以上，更佳為0.05質量%以上，又，較佳為10質量%以下，更佳為5質量%以下。若研磨組合物中之水溶性高分子之含有率為0.02質量%以上，則研磨組合物之親水性提昇。又，若研磨組合物中之水溶性高分子之含有率為10質量%以下，則可抑制製備研磨組合物時之二氧化矽粒子之凝集。

【0076】 本實施形態之研磨組合物除二氧化矽溶膠及水溶性高分子以外，亦可於無損其性能之範圍內，視需要包含鹼性化合物、研磨促進劑、界面活性劑、親水性化合物、防腐劑、防黴劑、pH調節劑、pH緩衝劑、界面活性劑、螯合劑、抗菌・殺生物劑等其他成分。

尤其是就可對於以矽晶圓為代表之被研磨體之表面賦予化學作用而進行化學研磨(化學蝕刻)，藉由與二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之協同效應，可提昇以矽晶圓為代表之被研磨體之研磨速度之方面而言，較佳為使研磨組合物中包含鹼性化合物。

【0077】 作為鹼性化合物，例如可列舉：有機鹼性化合物、鹼金屬

氫氧化物、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼金屬碳酸鹽、氨等。該等鹼性化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等鹼性化合物中，就水溶性較高，與二氧化矽粒子或水溶性高分子之親和性優異之方面而言，較佳為氨、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、碳酸氫銨、碳酸銨，更佳為氨、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨，進而較佳為氨。

【0078】 研磨組合物中之鹼性化合物之含有率於研磨組合物總量中，較佳為0.001質量%以上，更佳為0.01質量%以上，又，較佳為5質量%以下，更佳為3質量%以下。若研磨組合物中之鹼性化合物之含有率為0.001質量%以上，則可提昇以矽晶圓為代表之被研磨體之研磨速度。又，若研磨組合物中之鹼性化合物之含有率為5質量%以下，則研磨組合物之穩定性優異。

【0079】 研磨組合物之pH值較佳為8.0以上，更佳為9.0以上，又，較佳為12.0以下，更佳為11.0以下。若研磨組合物之pH值為8.0以上，則可抑制研磨組合物中之二氧化矽粒子之凝集，研磨組合物之分散穩定性優異。又，若研磨組合物之pH值為12.0以下，則可抑制二氧化矽粒子之溶解，研磨組合物之穩定性優異。

研磨組合物之pH值可藉由添加pH調節劑而設定為所需範圍。

【0080】 本實施形態之研磨組合物係藉由將本實施形態之二氧化矽溶膠及視需要之水溶性高分子或其他成分加以混合而獲得，但考慮保管、搬運，亦可暫時以高濃度製備，於即將研磨之前藉由水等進行稀釋。

【0081】 (用途)

本實施形態之二氧化矽粒子、藉由本實施形態之製造方法所獲得之二氧化矽粒子、本實施形態之二氧化矽溶膠、本實施形態之研磨組合物可

較佳地用於研磨用途，例如可用於矽晶圓等半導體材料之研磨、硬碟基板等電子材料之研磨、製造積體電路時之平坦化步驟中之研磨(化學機械研磨)、光罩或液晶所使用之合成石英玻璃基板之研磨、磁碟基板之研磨等，其中，可尤佳地用於矽晶圓之研磨或化學機械研磨。

【0082】 (研磨方法)

本實施形態之研磨方法較佳為使用本實施形態之研磨組合物進行研磨之方法。

作為具體之研磨方法，例如可列舉如下方法：將矽晶圓之表面壓抵於研磨墊，於研磨墊上滴下本實施形態之研磨組合物而研磨矽晶圓之表面。

【0083】 (半導體晶圓之製造方法)

本實施形態之半導體晶圓之製造方法係包括使用本實施形態之研磨組合物進行研磨之步驟的方法，具體之研磨方法如上所述。

作為半導體晶圓，例如可列舉：矽晶圓、化合物半導體晶圓等。

【0084】 (半導體裝置之製造方法)

本實施形態之半導體裝置之製造方法係包括使用本實施形態之研磨組合物進行研磨之步驟的方法，具體之研磨方法如上所述。

實施例

【0085】 以下，使用實施例進一步具體地說明本發明，但本發明只要不脫離其主旨，則不限定於以下之實施例之記載。

【0086】 (平均一次粒徑之測定)

將包含實施例、比較例中所獲得之二氧化矽粒子之二氧化矽溶膠進行冷凍乾燥，使用比表面積自動測定裝置「Flowsorb II」(機種名，島津

製作所股份有限公司製造)測定二氧化矽粒子之比表面積，使用下述式(4)，將密度設為 2.2 g/cm^3 ，算出平均一次粒徑。

$$\text{平均一次粒徑(nm)} = 6000 / (\text{比表面積(m}^2\text{/g)} \times \text{密度(g/cm}^3\text{)}) \quad (4)$$

【0087】 (平均二次粒徑、cv值之測定)

對於包含實施例、比較例中所獲得之二氧化矽粒子之二氧化矽溶膠，使用動態光散射粒徑測定裝置「Zetasizer Nano ZS」(機種名，Malvern Instruments公司製造)測定二氧化矽粒子之平均二次粒徑，並使用下述式(5)算出cv值。

$$\text{cv值} = (\text{標準偏差(nm)} / \text{平均二次粒徑(nm)}) \times 100 \quad (5)$$

【0088】 (縮合比之算出)

根據所測定之平均一次粒徑及平均二次粒徑，使用下述式(6)算出縮合比。

$$\text{縮合比} = \text{平均二次粒徑} / \text{平均一次粒徑} \quad (6)$$

【0089】 (表面矽烷醇基之含有率之測定)

將包含實施例、比較例中所獲得之二氧化矽粒子之二氧化矽溶膠之相當於二氧化矽粒子 1.5 g 之量採取至 200 mL 高型燒杯中，加入純水而使液量成為 90 mL 。

於 25°C 之環境下，於高型燒杯插入pH電極，藉由磁力攪拌器將試驗液攪拌5分鐘。於藉由磁力攪拌器持續攪拌之狀態下，加入 0.1 mol/L 之鹽酸水溶液直至pH值成為3.6為止。自高型燒杯卸除pH電極，於藉由磁力攪拌器持續攪拌之狀態下，加入氯化鈉 30 g ，一面慢慢加入純水一面使氯化鈉完全地溶解。加入純水直至最終試驗液之總量成為 150 mL 為止，藉由磁力攪拌器將試驗液攪拌5分鐘，獲得試驗液。

【0090】 將裝有所獲得之試驗液之高型燒杯安裝於自動滴定裝置「COM-1600」(平沼產業股份有限公司製造)，將裝置所附帶之pH電極及滴定管插入至高型燒杯。一面藉由磁力攪拌器攪拌試驗液，一面通過滴定管滴下0.1 mol/L之氫氧化鈉水溶液，測定pH值自4.0成為9.0所需之0.1 mol/L之氫氧化鈉水溶液之滴定量A(mL)。

使用下述式(1)算出每1.5 g二氧化矽粒子之pH值自4.0成為9.0所需之0.1 mol/L之氫氧化鈉水溶液之消耗量V(mL)，並使用下述式(2)算出二氧化矽粒子之表面矽烷醇基之含有率x(質量%)。

$$V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C) \quad (1)$$

A：每1.5 g二氧化矽粒子之pH值自4.0成為9.0所需之0.1 mol/L之氫氧化鈉水溶液之滴定量(mL)

f：所使用之0.1 mol/L之氫氧化鈉水溶液之力價

C：二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之濃度(質量%)

W：二氧化矽溶膠之採取量(g)

$$x = (B \times 17 / M) \times 100 \quad (2)$$

B：根據V所算出之每1.5 g二氧化矽粒子之pH值自4.0成為9.0所需之氫氧化鈉量(mol)

M：二氧化矽粒子量(1.5 g)

【0091】 (總體矽烷醇基之含有率之測定)

使實施例、比較例中所獲得之二氧化矽溶膠冷凍乾燥而製成測定樣本。使用400 MHz之核磁共振裝置(機種名「Varian NMR Systems 400WB」，Varian公司製造)並安裝直徑7.5 mm之CP/MAS用探針，將觀察核設為²⁹Si，藉由DD/MAS法進行測定。測定條件係將²⁹Si共振頻率設為

79.43 MHz，將 ^{29}Si 90°脈衝寬度設為5 μs ，將 ^1H 共振頻率設為399.84 MHz，將 ^1H 去耦頻率設為50 kHz，將MAS轉速設為4 kHz，將光譜寬度設為30.49 kHz，將測定溫度設為23°C。資料分析係對於傅立葉變換後之光譜之各波峰，以藉由混合勞倫茲波形與高斯波形所製作之波峰形狀之中心位置、高度、半值寬作為可變參數，藉由非線性最小平方法進行最佳化計算。以Q1、Q2、Q3及Q4這4個結構單元作為對象，根據所獲得之Q1之含有率、Q2之含有率、Q3之含有率及Q4之含有率，使用下述式(3)算出總體矽烷醇基之含有率y(質量%)。

$$y = \{(Q3 \text{ 之含有率} \times 17 + Q2 \text{ 之含有率} \times 17 \times 2 + Q1 \text{ 之含有率} \times 17 \times 3) / (60 + Q3 \text{ 之含有率} \times 1 + Q2 \text{ 之含有率} \times 2 + Q1 \text{ 之含有率} \times 3)\} \times 100 \quad (3)$$

【0092】(金屬雜質含有率之測定)

準確地量取包含0.4 g之比較例1中所獲得之二氧化矽粒子之二氧化矽溶膠，加入硫酸與氫氟酸，進行加溫、溶解及蒸發，以總量準確地成為10 g之方式於殘存之硫酸滴液中加入純水而製作試驗液，使用高頻感應耦合電漿質譜裝置「ELEMENT2」(機種名，Thermo Fisher Scientific公司製造)來測定金屬雜質含有率。

關於二氧化矽粒子中之金屬雜質含有率，鈉為1.1 ppm，鉀為0.140 ppm，鐵為0.015 ppm，鋁為0.135 ppm，鈣為0.075 ppm，鋅為0.07 ppm，鎂、鈷、鉻、銅、錳、鉛、鈦、銀、鎳均未達0.005 ppm。

根據該情況，認為實施例1～3及比較例2、3之二氧化矽粒子中之金屬雜質含有率亦均為5 ppm以下。

【0093】(保存穩定性)

對實施例、比較例中所獲得之二氧化矽粒子，於購買或製造後經過1

年後，藉由肉眼確認二氧化矽粒子有無沈降而評價保存穩定性。

將藉由肉眼未確認到沈降之二氧化矽粒子之情形設為保存穩定性良好並於表中以「A」表示。將存在確認到沈降之二氧化矽粒子之情形及未確認到沈降之二氧化矽粒子之情形兩者之情形設為保存穩定性為中等程度並於表中以「B」表示。將大量之二氧化矽粒子沈降之情形設為無保存穩定性並於表中以「C」表示。

【0094】 [比較例1]

將四甲氧基矽烷與甲醇以3：1(體積比)加以混合而製備原料溶液。於具備溫度計、攪拌機、供給管、餾出管線之反應槽中添加預先混合甲醇、純水、氨而成之反應溶劑。反應溶劑中之水之濃度為15質量%，反應溶劑中之氨之濃度為1質量%。

一面將反應溶劑之溫度保持為20℃，一面使反應溶劑與原料溶液為9.2：1(體積比)，歷時25分鐘將原料溶液以均等速度滴下至反應槽中，獲得二氧化矽溶膠。針對所獲得之二氧化矽溶膠，一面以二氧化矽粒子之含有率成為約20質量%之方式利用純水追加調整液量，一面提高溫度而去除甲醇與氨，獲得二氧化矽粒子之含有率為約20質量%之二氧化矽溶膠。

將所獲得之二氧化矽粒子之評價結果示於表1。

【0095】 [實施例1～3及比較例2、3]

於表1之條件下對比較例1中所獲得之二氧化矽溶膠進行加壓加熱處理，獲得二氧化矽粒子之含有率為約20質量%之二氧化矽溶膠。

將所獲得之二氧化矽溶膠中所包含之二氧化矽粒子之評價結果示於表1。再者，於表中，表示比較例2及3之粒子物性之「-」意指由於明顯之粒子凝集而無法測定。

【0096】 [比較例4]

直接使用市售之二氧化矽溶膠(商品名「PL-3」，扶桑化學工業股份有限公司製造)。

將此種二氧化矽溶膠中所包含之二氧化矽粒子之評價結果示於表1。

【0097】

[表1]
表1

	加壓加熱處理條件				粒子物性							評價結果
	溫度 [℃]	壓力 [MPa]	時間 [小時]	pH值	表面矽烷醇基比率 (x/y)×100 [%]	表面矽烷醇基含有率(x) [質量%]	總體矽烷醇基之含有率(y) [質量%]	平均一次粒徑 [nm]	平均二次粒徑 [nm]	cv值 [%]	縮合比	保存穩定性
實施例1	140	0.36	3	7.5	8.5	0.6	7.1	39.3	61.0	26.7	1.6	A
實施例2	140	0.36	5	7.5	5.6	0.4	7.1	34.4	61.0	26.0	1.8	A
實施例3	200	1.56	5	7.5	5.0	0.3	6.0	37.0	63.1	26.7	1.6	A
比較例1	-	-	-	-	19.5	1.6	8.2	34.9	66.1	26.5	1.9	A
比較例2	140	0.36	3	11.2	-	-	-	-	-	-	-	C
比較例3	140	0.36	3	3.0	-	-	-	-	-	-	-	C
比較例4	-	-	-	-	17.1	1.3	7.6	36.1	71.2	28.6	2.0	B

【0098】 根據表1可知，相對於未進行加壓加熱處理之比較例1、或是否進行過加壓加熱處理並不明確之比較例4，進行過加壓加熱處理之實施例1～3中所獲得之二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之平均一次粒徑、平均二次粒徑、cv值、縮合比幾乎無變化，表面所存在之矽烷醇基之比率降低。平均一次粒徑、平均二次粒徑、cv值、縮合比幾乎無變化之情況下之表面所存在之矽烷醇基之比率的降低表示形成較大之員環，意指藉由共有

SiO₄四面體之氧而促進員環之形成，二氧化矽粒子之缺陷較少。其意指4員環較少，故而應變較少，不易彈性變形，因此期待二氧化矽粒子之機械強度優異，研磨組合物之研磨特性優異。又，認為由於進行加壓加熱處理，故而烷氧基或矽烷醇基之含量降低，而期待反應活性之部位較少，二氧化矽溶膠之保存穩定性亦優異。又，期待藉由表面矽烷醇基比率較小，而成為不易沈降之穩定之二氧化矽粒子。

又，關於雖進行過加壓加熱處理但於鹼性下進行過處理之比較例2、及於酸性下進行處理之比較例3，二氧化矽粒子明顯凝集，無法測定表面所存在之矽烷醇基之比率。

於作為市售之二氧化矽溶膠之比較例4中，可見產生二氧化矽粒子之沈降之情形及並非如此之情形，保存穩定性為中等程度。

於未進行加壓加熱處理之比較例1中，雖於本次之評價中藉由肉眼未確認到沈降之二氧化矽粒子，但認為烷氧基或矽烷醇基之含量多於實施例1～3，從而認為於反應活性之部位較多並進一步長期保存之情形時，產生二氧化矽粒子之沈降。

進而於比較例1及比較例4中，表面矽烷醇基比率較大。認為因表面矽烷醇基比率較大，故未形成較大之員環而藉由共有SiO₄四面體之氧來促進員環之形成，二氧化矽粒子之缺陷較多。其意指4員環較多，故而應變較多，容易彈性變形，因此預想二氧化矽粒子之機械強度較差，研磨組合物之研磨特性較差。

【0099】 已詳細地且參照特定之實施態樣說明了本發明，但業者明白可不脫離本發明之精神及範圍而進行各種變更或修正。本申請案係基於2019年2月21日提出申請之日本專利申請案(日本專利特願2019-029141)

者，其內容係作為參照而併入至本文中。

[產業上之可利用性]

【0100】 本發明之二氧化矽粒子、藉由本發明之製造方法所獲得之二氧化矽粒子、本發明之二氧化矽溶膠、本發明之研磨組合物可較佳地用於研磨用途，例如可用於矽晶圓等半導體材料之研磨、硬碟基板等電子材料之研磨、製造積體電路時之平坦化步驟中之研磨(化學機械研磨)、光罩或液晶所使用之合成石英玻璃基板之研磨、磁碟基板之研磨等，其中，可尤佳地用於矽晶圓之研磨或化學機械研磨。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種二氧化矽粒子，其係於將藉由西爾斯法進行測定所得之表面矽烷醇基之含有率設為 x 質量%，將藉由固體 ^{29}Si -DD/MAS-NMR進行測定所得之總體矽烷醇基之含有率設為 y 質量%時， $(x/y) \times 100\%$ 所表示之表面所存在之矽烷醇基之比率為15%以下。

【請求項2】

如請求項1之二氧化矽粒子，其中上述表面所存在之矽烷醇基之比率為10%以下。

【請求項3】

如請求項1或2之二氧化矽粒子，其中上述表面所存在之矽烷醇基之比率為1%以上。

【請求項4】

如請求項1或2之二氧化矽粒子，其中藉由BET法進行測定所得之平均一次粒徑為10 nm～60 nm。

【請求項5】

如請求項1或2之二氧化矽粒子，其中藉由DLS法進行測定所得之平均二次粒徑為20 nm～100 nm。

【請求項6】

如請求項1或2之二氧化矽粒子，其中金屬雜質含有率為5 ppm以下。

【請求項7】

如請求項1或2之二氧化矽粒子，其係以四烷氧基矽烷縮合物作為主成分。

【請求項8】

如請求項7之二氧化矽粒子，其中上述四烷氧基矽烷縮合物包含四甲氧基矽烷縮合物。

【請求項9】

一種二氧化矽粒子之製造方法，其係於pH為6～8下對二氧化矽粒子進行加壓加熱處理，獲得如請求項1至8中任一項之二氧化矽粒子。

【請求項10】

一種二氧化矽溶膠，其包含如請求項1至8中任一項之二氧化矽粒子。

【請求項11】

如請求項10之二氧化矽溶膠，其中二氧化矽粒子之含有率於二氧化矽溶膠總量中為3質量%～50質量%。

【請求項12】

一種研磨組合物，其包含如請求項10或11之二氧化矽溶膠。

【請求項13】

一種研磨方法，其係使用如請求項12之研磨組合物進行研磨。

【請求項14】

一種半導體晶圓之製造方法，其包括使用如請求項12之研磨組合物進行研磨之步驟。

【請求項15】

一種半導體裝置之製造方法，其包括使用如請求項12之研磨組合物進行研磨之步驟。