



(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 201042019 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099112311

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C09K3/14

(2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/20 日本 2009-101919

2009/04/20 日本 2009-101920

2009/04/21 日本 2009-102919

2009/07/24 日本 2009-173334

2009/07/24 日本 2009-173352

2009/07/24 日本 2009-173355

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：野村豐 NOMURA, YUTAKA (JP)；野部茂 NOBE, SHIGERU (JP)；天野倉仁
AMANOKURA, JIN (JP)；小山直之 KOYAMA, NAOYUKI (JP)；飛田文子
TOBITA, AYAKO (JP)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：17 共 113 頁

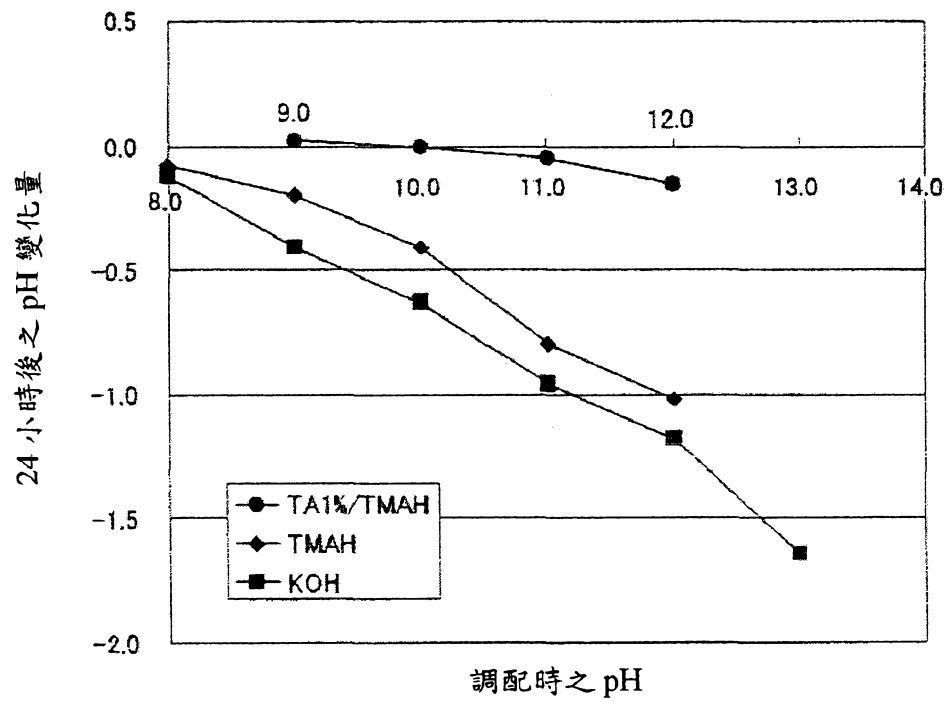
(54)名稱

半導體基板用研磨液及半導體基板的研磨方法

POLISHING AGENT FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND METHOD FOR POLISHING
SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)摘要

本發明是有關於一種半導體基板用研磨液，其含有研磨粒子、1,2,4-三唑、鹼性化合物，所述鹼性化合物是含氮鹼性化合物或無機鹼性化合物，所述鹼性化合物的含量為 0.1 質量%以上，pH 為 9 以上且 12 以下。





(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 201042019 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099112311

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 20 日

(51)Int. Cl. : *C09K3/14 (2006.01)* *H01L21/304 (2006.01)*

(30)優先權：2009/04/20	日本	2009-101919
2009/04/20	日本	2009-101920
2009/04/21	日本	2009-102919
2009/07/24	日本	2009-173334
2009/07/24	日本	2009-173352
2009/07/24	日本	2009-173355

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：野村豐 NOMURA, YUTAKA (JP)；野部茂 NOBE, SHIGERU (JP)；天野倉仁
AMANOKURA, JIN (JP)；小山直之 KOYAMA, NAOYUKI (JP)；飛田文子
TOBITA, AYAKO (JP)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：17 共 113 頁

(54)名稱

半導體基板用研磨液及半導體基板的研磨方法

POLISHING AGENT FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND METHOD FOR POLISHING
SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)摘要

本發明是有關於一種半導體基板用研磨液，其含有研磨粒子、1,2,4-三唑、鹼性化合物，所述鹼性化合物是含氮鹼性化合物或無機鹼性化合物，所述鹼性化合物的含量為 0.1 質量%以上，pH 為 9 以上且 12 以下。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種適用於半導體基板之表面加工的半導體基板用研磨液、以及半導體基板的研磨方法。

【先前技術】

以矽為代表之半導體基板的研磨步驟通常有：用以進行由於切片（slicing）所產生之表面凹凸的平滑化及基板面內厚度之均一化的磨削（lapping）步驟、用以精加工為目標表面精度之拋光（polishing）步驟（研磨步驟）。拋光步驟進一步分為被稱為粗研磨的 1 次拋光步驟、與被稱為精密研磨的最終拋光（final polishing）步驟。1 次拋光步驟可以根據情況進一步分為被稱為 1 次拋光步驟及 2 次拋光步驟這兩個步驟。

拋光步驟不僅可用於通常之半導體基板之製造步驟中，而且還可以用於對使用後之半導體基板所進行的再生處理中。而且，近年來開始研究在具有被稱為矽貫通電極（Silicon Through-Via, TSV）之結構的半導體基板之製造中使用拋光步驟。

被稱為 TSV 之結構是以貫穿半導體基板內部之形式形成如下所述之電極的結構，所述電極將形成於半導體基板表層之元件（device）與半導體基板之背面連接。於先前，於積層多枚半導體元件而形成一個半導體裝置（半導體封裝）之情形時，以打線接合（wire bonding）來進行上下之半導體元件彼此之間的連接。藉由採用所述之 TSV 結

構來代替該打線接合之連接，可進一步縮小上下之半導體元件彼此之間的連接所需之區域，因此期待形成 TSV 之技術成為取代打線接合之新型技術。

作為形成 TSV 之步驟，一般而言是在半導體基板上形成孔，對形成有孔之面的背面進行研削（背面研磨），使孔貫穿之步驟。而且，研究了在對背面進行研磨之步驟中使用 CMP（chemical mechanical polishing，化學機械研磨）之方法（例如參照 OKI Technical Review 2007 年 10 月/第 211 號 VOL.74 No.3）。自製造效率之觀點考慮，對在該背面之拋光步驟中所使用之研磨液要求高速的研磨速度。

然而，在先前提出了各種研磨液作為用以研磨形成半導體基板之代表性物質的矽（Si）的研磨液。例如，在美國專利第 3170273 號說明書中揭示了：膠體二氧化矽（colloid silica）及矽膠（silica gel）可用作在半導體元件（semiconductor device）之製造中最頻繁使用的半導體結晶表面之研磨劑。而且，在美國專利第 3170273 號說明書中記載了：所使用之溶膠（sol）之膠體二氧化矽及矽膠的一次粒子的粒徑為 4 nm～200 nm。

在美國專利第 4169337 號說明書中揭示了：藉由使用將一次粒子之粒徑為 4 nm～200 nm、較佳的是 4 nm～100 nm 的膠體形態的二氧化矽或矽膠之任意者與水溶性胺組合而成者作為研磨劑，可有效地對半導體基板、特別是矽之半導體基板表面進行研磨。與存在於矽溶膠或凝膠中之二氧化矽相關的胺之量為 0.5 質量%～5.0 質量%、較佳的

是 1.0 質量%~5.0 質量%、最佳的是 2.0 質量%~4.0 質量%。

在美國專利第 4462188 號說明書中揭示了：藉由使用 0.1 質量%~5.0 質量%（最佳的是 2.0 質量%~4.0 質量%）的水溶性四級銨鹽或者添加有四級銨鹽基的水性二氧化矽組成物，可改良矽基板的研磨速度。

在日本專利特公昭 57-58775 號公報中揭示了：將矽或鍺半導體材料研磨為高度之表面精加工狀態的方法。在日本專利特公昭 57-58775 號公報中記載之技術中，研磨液是使用具有經改質處理之膠體狀矽膠，二氧化矽濃度為約 2 質量%~約 50 質量%，且 pH 為 11~12.5 的研磨液。而且，於膠體狀矽膠之改質處理中，用化學性鍵結之鋁原子包覆比表面積為約 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ~ $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 之二氧化矽粒子的表面以使每 100 個未包覆粒子表面上的矽原子表面包覆有約 1 個~約 50 個鋁原子。通常情況下，在 pH 為 11 以上之範圍內，作為研磨粒子之二氧化矽解聚成為鹼矽酸鹽而使 pH 降低，相對於此，在日本專利特公昭 57-58775 號公報中並不產生解聚合，可以在 pH 為 11 以上之範圍內迅速地進行研磨。

在日本專利特開昭 62-30333 號公報中揭示了一種研磨液，所述研磨液含有哌嗪或於氮上附有低級烷基取代基之哌嗪、水性膠體矽溶膠或凝膠，且相對於溶膠之 SiO_2 之含量而含有 0.1 質量%~5 質量%之哌嗪。而且，在日本專利特開昭 62-30333 號公報中揭示了矽晶圓及與其相同

材料的研磨方法。藉由日本專利特開昭 62-30333 號公報，於研磨液中含有哌嗪之情形時，與使用胺基乙基乙醇胺（amino ethyl ethanolamine）之情形相比，以少量之膠體二氧化矽即可獲得同等之研磨速度。而且，在日本專利特開昭 62-30333 號公報中記載了：在強鹼性的哌嗪的系統中，調整 pH 所必需的苛性鹼（caustic alkali）的添加量為少量。

在日本專利特開 2006-80302 號公報中揭示了一種研磨用組成物，其特徵在於含有：研磨材料、唑類及其衍生物的至少任一種、水。而且，在日本專利特開 2006-80302 號公報中記載了藉由將唑類及其衍生物添加至研磨用組成物中，可提高研磨用組成物之研磨能力。指出其原因是五員雜環之氮原子的未共用電子對（unshared electron pair）直接作用於研磨對象物上，並且具體揭示了應用咪唑的實例。

在日本專利特開平 02-158684 號公報中，作為減低半導體基板表面凹凸之研磨液，揭示了含有水、膠體二氧化矽、如聚丙烯醯胺之類的水溶性高分子、及如氯化鈣之類的水溶性鹽類的研磨液。然而，於使用日本專利特開平 02-158684 號公報中記載之研磨液之情形時產生了如下之問題：由於添加了水溶性高分子而造成研磨速度降低，加工時間變長。

在日本專利特開 2008-53414 號公報中，至於用以減低作為缺陷之一種的亮點缺陷（light point defect）的研磨液，揭示了研磨用組成物中之鈉離子及乙酸離子之任一者的濃

度為 10 ppb 以下、或者研磨用組成物中之鈉離子及乙酸離子之濃度均為 10 ppb 以下，研磨用組成物較佳地含有如羥乙基纖維素之類的水溶性高分子、如氨之類的鹼、及如膠體二氧化矽之類的研磨粒的研磨液。在日本專利特開 2008-53414 號公報中記載之研磨液中，含有羥乙基纖維素及聚乙烯醇作為水溶性高分子，鈉離子及乙酸離子之濃度越少，則越顯示出改善 LPD 的結果。然而，在實例中所示之水溶性高分子的添加量為 0.002 質量%以下，因此在使用日本專利特開 2008-53414 號公報中記載之研磨液之情形時，減低 LPD 以外之缺陷（例如基板表面之凹凸）等的效果並不充分。

半導體基板的拋光步驟藉由分為多個步驟而達成加工時間之縮短化、效率化及高品質化，在各個拋光步驟中之目的並不相同，在各個拋光步驟中所使用之研磨液之特性亦不相同。

在粗研磨之階段，為了消除在磨削步驟等中產生的比較大的凹凸或者除去受到損傷（damage）的半導體基板部分，而要求高速之研磨速度。

另一方面，在精加工研磨中，主要目的在於實現在粗研磨中未能達成的表面之高度平滑化以及半導體基板之缺陷之減低。

為滿足上述特性，雖然發明了如先前技術中所示之各種研磨液及研磨方法，但並不能充分滿足上述特性，要求進一步改良研磨液及研磨方法。

在對矽等形成半導體基板之材料進行研磨之情形時，為了使研磨速度高速化，有效的是提高研磨液之 pH。然而，這樣的研磨液在多數情況下於其研磨特性方面存在偏差。即，即使是同一組成之研磨液，但研磨速度、傷痕、平坦性、面內均一性等研磨特性並不穩定。而且，在使用增加了研磨粒子之量的研磨液之情形時，存在如下問題：由於研磨粒而造成產生傷痕、廢棄處理之成本增加。

【發明內容】

本發明之第一目的在於提供一種可藉由高速穩定之拋光而減低半導體基板之加工時間、使步驟管理變容易、以及加工品質穩定之半導體基板的半導體基板研磨液以及使用該半導體基板研磨液的半導體基板的研磨方法。

本發明之第二目的在於提供一種可將半導體基板之表面研磨加工為凹凸少且平滑、缺陷少之表面的半導體基板用研磨液以及半導體基板用研磨液的研磨方法。

本發明之第三目的在於提供一種可以實用之研磨速度且較少之研磨量而將半導體基板之表面研磨加工為凹凸少之平滑表面的半導體基板用研磨液以及半導體基板用研磨液的研磨方法。

本發明者等人發現於研磨粒子中使用二氧化矽(SiO_2)之情形時，可降低時間及研磨液之 pH，降低研磨速度。另外，本發明者等人發現藉由將規定之添加劑與二氧化矽併用，可控制 pH 及研磨速度，且可減低研磨後之基板表面之粗糙度，從而完成本發明。

<第一半導體基板用研磨液（第一發明）>

本發明之第一半導體基板用研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、鹼性化合物，所述鹼性化合物是含氮鹼性化合物或無機鹼性化合物，所述鹼性化合物的含量為 0.1 質量%以上，pH 為 9 以上且 12 以下。

藉由第一發明，可高速地進行由以矽等為代表之材料所形成之半導體基板的研磨。而且，藉由所述第一發明，可控制於保存時或使用時研磨液之 pH 降低，因此可使研磨速度之降低及變動極其小。

於第一發明中，鹼性化合物起到用以獲得研磨速度之溶解劑的作用。而且，存在半導體基板用研磨液中之鹼性化合物之添加量越多，則研磨速度會變得越高之傾向。自獲得較高之研磨速度之觀點考慮，鹼性化合物之含量較佳的是 0.15 質量%以上，更佳的是 0.2 質量%以上。而且，自抑制由於蝕刻之增加而造成之表面粗糙度惡化或二氧化矽解聚合之觀點考慮，鹼性化合物之含量較佳的是 5 質量%以下，更佳的是 2 質量%以下。

較佳的是於第一發明中，含氮鹼性化合物含有氫氧化銨或氫氧化四甲基銨。而且，較佳的是於第一發明中，無機鹼性化合物含有氫氧化鉀或氫氧化鈉。這些鹼性化合物於低臭味之方面較為優異。

<第二半導體基板用研磨液（第二發明）>

本發明之第二半導體基板用研磨液含有表面經鋁酸鹽改質之改質二氧化矽、無機鹼性化合物，所述改質二氧化

矽之含量為 0.01 質量%以上且 1.5 質量%以下，pH 為 9 以上且 12 以下。

藉由第二發明，可高速地進行由以矽等為代表之材料所形成之半導體基板的研磨。因此，藉由本發明可減低半導體基板之加工時間。

較佳的是於第二發明中，改質二氧化矽之一次粒徑為 7 nm～50 nm。

藉由使改質二氧化矽之一次粒徑為 7 nm 以上，變得容易獲得實用之研磨速度。而且，藉由使改質二氧化矽之一次粒徑為 50 nm 以下，變得容易抑制傷痕等研磨缺陷之產生。

較佳的是於第二發明中，無機鹼性化合物含有氫氧化鉀或氫氧化鈉。

如上所述，於第二發明中，無機鹼性化合物亦起到用以獲得研磨速度之溶解劑的作用。而且，存在半導體基板用研磨液中之無機鹼性化合物之添加量越多，則研磨速度會變得越高之傾向。而且，於第二發明中，藉由改質二氧化矽與無機鹼性化合物之組合而使改質二氧化矽（研磨粒子）之表面電位變得最大，因此可使研磨速度高速化。於無機鹼性化合物中，於低臭味之方面而言，氫氧化鉀或氫氧化鈉較為優異。

較佳的是第二發明更含有 1,2,4-三唑。

藉此可抑制保存時或使用時研磨液之 pH 降低，研磨液之品質穩定，因此可使研磨速度之降低及變動極其小。

其結果可進行穩定之拋光，使步驟管理變容易，以及加工品質穩定之半導體基板。

另外，作為半導體基板的研磨方法之發明，本發明提供一種半導體基板的研磨方法，其是用以形成矽貫通電極的半導體基板的研磨方法，其包括：在矽基板之其中一個面上形成凹凸部之步驟；使金屬埋入至所述凹凸部之步驟；對矽基板之另一個面進行背面研磨之步驟；使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液，對另一個面進行研磨以使金屬露出之研磨步驟。

由此可以一面保持良好之研磨速度，一面將在形成矽貫通電極之過程中所產生的背面研磨後之矽損傷層充分地平坦化。

而且，作為半導體基板的研磨方法之發明，本發明提供一種半導體基板的研磨方法，其包括：將對矽單晶晶塊進行切片而所得的矽晶圓磨削或研磨後，對矽晶圓進行蝕刻，準備粗晶圓之步驟；使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液，對粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟。另外，在本發明中，將用以對成為產品之矽晶圓進行精加工的最終研磨加工稱為「精加工研磨」，將作為精加工研磨之前之階段而進行的研磨加工稱為「粗研磨」。

若為此種半導體基板的研磨方法，則可高速地對半導體基板之表面進行研磨加工。

作為半導體基板的研磨方法之發明，本發明進一步提供一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體

基板的研磨方法，其包括：對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻之步驟；使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液，對經濕式蝕刻之矽晶圓進行研磨之粗研磨步驟。

若為此種半導體基板的研磨方法，則可自為了再利用而回收的半導體基板（測試晶圓等）之表面除去不需要之附著物，且高速研磨加工為凹凸較少之平滑表面。

<第三半導體基板用研磨液（第三發明）>

本發明之第三半導體基板用研磨液含有：研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，pH 為 9 以上且 12 以下。

藉由第三發明，可將由以矽等為代表之材料所形成之半導體基板之表面研磨加工為凹凸較少之平滑表面。

另外，較佳的是水溶性高分子之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.001 質量%以上且 10 質量%以下。而且，較佳的是 1,2,4-三唑之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.01 質量%以上且 10 質量%以下。

藉由使水溶性高分子及 1,2,4-三唑之含量為上述範圍，可更確實地將半導體基板之表面研磨加工為凹凸較少之平滑表面。

<第四半導體基板用研磨液（第四發明）>

本發明之第四半導體基板用研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，所述 1,2,4-三唑之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.05 質量%

以上且 0.5 質量%以下，所述水溶性高分子之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.001 質量%以上且 0.1 質量%以下，pH 為 9 以上且 12 以下。

由此可將由以矽等為代表之材料所形成之半導體基板之表面研磨加工為凹凸少且平滑、缺陷少之表面。

另外，作為半導體基板的研磨方法之發明，本發明提供一種半導體基板的研磨方法，其包括：將對矽單晶晶塊進行切片而所得的矽晶圓磨削或研磨後，對矽晶圓進行蝕刻，準備粗晶圓之步驟；對粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟；使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液，對粗研磨步驟後的矽晶圓進一步進行研磨的精加工研磨步驟。

由此可充分消除於矽晶圓上所存在之微小凹凸，且研磨加工為缺陷少之表面。

而且，作為半導體基板的研磨方法之發明，本發明提供一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體基板的研磨方法，其包括：對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻之步驟；對經濕式蝕刻之矽晶圓進行研磨之粗研磨步驟；使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液，對粗研磨步驟後的矽晶圓進一步進行研磨的精加工研磨步驟。

若為此種半導體基板的研磨方法，則可自為了再利用而回收的半導體基板（測試晶圓等）之表面除去不需要之附著物，且提供於矽晶圓上所存在之微小凹凸被消除且缺

陷較少之可再利用的半導體基板。

<第五半導體基板用研磨液（第五發明）>

本發明之第五半導體基板用研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，所述1,2,4-三唑之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為0.2質量%以上且3.0質量%以下，所述水溶性高分子之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為0.01質量%以上且0.2質量%以下，pH為9以上且12以下。

由此可維持對於半導體基板的規定的研磨速度，且在基板表面存在凹凸之情形時優先研磨凸部。

另外，作為半導體基板的研磨方法之發明，本發明提供一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體基板的研磨方法，其包括：對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻後，對矽晶圓進行研磨而準備粗晶圓之步驟；使用第三半導體基板用研磨液或第五半導體基板用研磨液，對所述粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟。

若為此種半導體基板的研磨方法，則可以將先前分為數個步驟進行的粗研磨以一個步驟來進行，因此可減低在粗研磨中產生的半導體基板的研磨損耗。由此亦可獲得可使矽晶圓的再利用次數變多的效果。

另外，作為半導體基板的研磨方法之發明，本發明提供一種半導體基板的研磨方法，其是用以形成矽貫通電極的半導體基板的研磨方法，其包括：在矽基板之其中一個面上形成凹部之步驟；使金屬埋入至所述凹部之步驟；對

矽基板之另一個面進行背面研磨之步驟；使用第三半導體基板用研磨液或第五半導體基板用研磨液，對另一個面進行研磨以使金屬露出之研磨步驟。

由此可以較少之研磨量而將在形成矽貫通電極之過程中產生的背面研磨後之研削痕充分地平坦化。

另外，於所述粗研磨步驟中，於將粗晶圓之研磨量定義為 L (nm)、將粗晶圓之初始階差定義為 R_{t0} (nm) 及將經粗研磨之粗晶圓之階差定義為 R_{t1} (nm) 之情形時，較佳的是在滿足 $R_{t0} \leq L \leq R_{t0} \times 1.3$ 且研磨粗晶圓僅 L (nm) 時（即，僅以初始階差的 1.3 倍以下的研磨量進行研磨），同時滿足 $L / (R_{t0} - R_{t1}) \leq 1.3$ 及 $R_{t1} \leq 100$ (nm)。另外，最終的研磨量當然也可以為上述之範圍（ $R_{t0} \leq L \leq R_{t0} \times 1.3$ ）以上。

而且，較佳的是於上述之半導體基板的研磨方法中，亦可更包含使用研磨液對粗研磨步驟後之粗晶圓進行研磨之精加工研磨步驟，所述研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，pH 為 9 以上且 12 以下。由此可將半導體基板之表面研磨加工為凹凸少且平滑、缺陷少之表面。

另外，較佳的是於上述之半導體基板的研磨方法中，更包含使用研磨液對粗研磨步驟後之粗晶圓進行研磨之精加工研磨步驟，所述研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，所述 1,2,4-三唑之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.05 質量%以上且 0.5 質

量%以下，所述水溶性高分子之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.001 質量%以上且 0.1 質量%以下，pH 為 9 以上且 12 以下。由此可將半導體基板之表面更確實地精加工研磨加工為凹凸少且平滑、缺陷少之表面。

另外，較佳的是於上述第三半導體基板用研磨液、第四半導體基板用研磨液及第五半導體基板用研磨液中，水溶性高分子為非離子性高分子。藉由使用非離子性高分子，可使減低半導體基板表面之凹凸的效果變得更顯著。較佳的是非離子性高分子是選自聚乙烯吡咯烷酮及聚乙烯吡咯烷酮之共聚物的至少一種。而且，水溶性高分子亦可為包含選自聚乙烯吡咯烷酮及聚乙烯吡咯烷酮之共聚物的至少一種的混合物。

於上述本發明之半導體基板用研磨液中，作為研磨對象之半導體基板較佳的是矽或者於基板構成中包含矽的基板。即，本發明對矽或者於基板構成中包含矽的基板的研磨速度特別優異。

於本發明之半導體基板的研磨方法中，使用上述本發明之半導體基板用研磨液而研磨半導體基板之表面。藉由此種研磨方法，可將半導體基板之表面高速研磨加工為平滑且缺陷少之表面。

[發明之效果]

於本發明中，可提供一種可藉由高速穩定之拋光而減低半導體基板之加工時間、使步驟管理變容易、以及加工品質穩定之半導體基板的半導體基板研磨液以及使用該半

導體基板研磨液的半導體基板的研磨方法。

而且，藉由本發明可提供一種可將半導體基板之表面研磨加工為凹凸少且平滑、缺陷少之表面的半導體基板用研磨液以及半導體基板用研磨液的研磨方法。

而且，藉由本發明可提供一種可以實用之研磨速度且較少之研磨量而將半導體基板之表面研磨加工為凹凸少之平滑表面的半導體基板用研磨液以及半導體基板用研磨液的研磨方法。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

以下，視需要參照圖式對本發明之一實施形態之半導體基板用研磨液及使用該研磨液之半導體基板的研磨方法加以詳細說明。

<第一半導體基板用研磨液>

作為第一發明之實施形態，對含有研磨粒子、1,2,4-三唑、鹼性化合物，所述鹼性化合物是含氮鹼性化合物或無機鹼性化合物，所述鹼性化合物的含量為 0.1 質量%以上，pH 為 9 以上且 12 以下的半導體基板用研磨液加以說明。

於第一實施形態中，即使在研磨液之 pH 為 9 以上且 12 以下之較高的鹼性區域中亦可控制 pH 之降低，因此可使隨時間經過所造成之研磨速度降低以及變動極其小，且

可進行高速之半導體基板拋光。

(pH)

於第一實施形態中，為獲得對於半導體基板之充分之研磨速度，使半導體基板用研磨液之 pH 之下限為 9.0 以上。於獲得更優異之研磨速度之方面而言，較佳的是 pH 為 9.5 以上。另外，為了充分抑制在保存時或使用時研磨液之 pH 降低，pH 之上限為 12.0，較佳的是 11.5 以下，更佳的是 11.0 以下。

pH 例如可藉由 1,2,4-三唑及/或鹼性化合物之添加量而調整。另外，半導體基板用研磨液之 pH 可藉由 pH 計(例如橫河電機股份有限公司製造、Model pH81)而進行測定。

(1,2,4-三唑及鹼性化合物)

第一實施形態之半導體基板用研磨液的重要特徵是併用 1,2,4-三唑與鹼性化合物。併用 1,2,4-三唑與鹼性化合物對於獲得本發明之效果而言較為重要的理由具體尚不明確，但認為藉由使半導體基板用研磨液含有 1,2,4-三唑與鹼性化合物這兩者可達成下述事項 1、事項 2，這是用以起到本發明之效果的重要因素之一。

[事項 1]可使鹼性化合物之添加量增多。

[事項 2]可使半導體基板用研磨液之 pH 隨著時間之經過的變動減少。

對上述事項 1 加以詳細說明。鹼性化合物起到作為半導體基板之溶解劑之作用。因此，自獲得較高之研磨速度之觀點而言，鹼性化合物之添加量越多越好。然而，例如

將研磨液之 pH 之目標值設定為 11，添加氫氧化鉀作為鹼性化合物之情形時，會造成半導體基板用研磨液之 pH 迅速上升。然而，若事先於半導體基板用研磨液中添加 1,2,4-三唑，則 1,2,4-三唑之 pK_{a1} 低至 2.2，因此可抑制隨著鹼性化合物之添加而造成的半導體基板用研磨液之 pH 上升之現象。由於此種理由，藉由併用 1,2,4-三唑與鹼性化合物，可增加鹼性化合物之量。

若於研磨液中單獨含有 1,2,4-三唑，則基本上沒有提高研磨速度之效果。為了提高砥磨速度，重要的是將 1,2,4-三唑與起到作為溶解劑之作用的鹼性化合物併用。

根據本發明者等人之研究可知：若藉由添加硫酸或鹽酸等酸而代替 1,2,4-三唑，則雖然可增加鹼性化合物之量，但在此種情況下，未能充分獲得對於矽之研磨速度，或者調配後之 pH 降低之抑制效果較小。

對上述事項 2 加以說明。於含有 1,2,4-三唑之研磨液中，即使自其調配起經過時間亦可使 pH 之降低極其小。在使用具有與 1,2,4-三唑類似之結構之 1,2,3-三唑（ $pK_{a1}=2.1$ ）或 1H-苯并三唑（ $pK_{a1}=8.2$ ）代替 1,2,4-三唑之情形時，如上述事項 1 所說明那樣，可知雖然可以增加鹼性化合物於研磨液中之添加量，但是調配後之 pH 降低之抑制效果小，而且不能獲得與鹼性化合物之添加量相符之研磨速度提高效果。而且，於使用咪唑化合物代替 1,2,4-三唑之情形時，咪唑化合物之 pK_{a1} 高至 14.5，因此不能增加發揮作為溶解劑之作用的鹼性化合物之添加量，且調配

後之 pH 降低之抑制效果亦小。

自可充分獲得抑制研磨液之 pH 降低以及提高研磨速度之效果之方面而言，第一實施形態之半導體基板用研磨液中的 1,2,4-三唑之添加量較佳的是 0.1 質量%以上，更佳的是 0.25 質量%以上。而且，於易於防止研磨粒子凝集等異常之方面而言，1,2,4-三唑之添加量較佳的是 10 質量%以下，更佳的是 7 質量%以下，最佳的是 5 質量%以下。另外，研磨粒子之凝集並不能一概而言是僅僅因為 1,2,4-三唑之添加量，研磨粒子之粒徑或添加量亦可引起研磨粒子之凝集。

自低臭味之方面而言，第一實施形態之半導體基板用研磨液所含有之鹼性化合物較佳的是選自氫氧化銨及氫氧化四甲基銨之一種以上的含氮鹼性化合物、或者選自氫氧化鉀及氫氧化鈉之一種以上的無機鹼性化合物。該些化合物可單獨使用，或者使用多種。

（研磨粒子）

於第一實施形態中，較佳的是使用二氧化矽作為半導體基板用研磨液中所含之研磨粒子。由此可容易獲得較高之研磨速度。作為可使用之二氧化矽，可廣泛使用公知之二氧化矽，具體而言例如可列舉：氣相法二氧化矽（fumed silica）、膠體二氧化矽（colloidal silica）、沈澱法二氧化矽等。其中，自容易獲得高純度者之方面而言，較佳的是氣相法二氧化矽或膠體二氧化矽，自於水中之分散穩定性或難以產生傷痕等研磨缺陷之方面而言，更佳的是膠體二氧

化矽。而且，二氧化矽亦可視需要與其他研磨粒子併用。可與二氧化矽併用之其他研磨粒子具體而言例如可列舉氧化鋁、二氧化鈣、二氧化鈦、氧化鋅、有機聚合物等。

自可獲得實用之研磨速度之方面而言，二氧化矽之一次粒徑較佳的是 5 nm 以上，更佳的是 7 nm 以上，特別佳的是 9 nm 以上。而且，自容易抑制傷痕等研磨缺陷之產生之方面而言，二氧化矽之一次粒徑較佳的是 200 nm 以下，更佳的是 100 nm 以下，特別佳的是 50 nm 以下，極其佳的是 40 nm 以下。於使二氧化矽之一次粒徑在上述範圍內之情形時，藉由依賴於粒徑之機械作用所產生之研磨促進效果、與伴隨著小粒徑化之粒子數增加所產生之研磨促進效果的組合，可最大程度地提高研磨速度。

於第一實施形態中，所謂二氧化矽之一次粒徑，是指可由 BET 比表面積 V 而算出的粒子之平均直徑，根據利用氣體吸附法之吸附比表面積(稱為 BET 比表面積，下同)之測定，由以下之式(1)而算出：

$$D1 = 6 / (\rho \times V) \dots (1)。$$

於式(1)中， $D1$ 表示粒子之暫時粒徑(單位：m)、 ρ 表示粒子之密度(單位： kg/m^3)、 V 表示 BET 比表面積(單位： m^2/g)。

更具體而言，首先將研磨粒於真空冷凍乾燥機中進行乾燥，用研鉢(磁性、100 ml)將其殘餘部分研碎而製成測定用試樣，使用 Yuasa-ionics 股份有限公司製造之 BET 比表面積測定裝置(產品名 Autosorb 6)測定其 BET 比表

面積 V ，算出一次粒徑 $D1$ 。另外，於粒子為膠體二氧化矽之情形時，粒子之密度 ρ 為 $\rho=2200 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ 。

因此，若代入 BET 比表面積 $V \text{ (m}^2\text{/g)}$ ，則成為：

$$D1=2.727 \times 10^{-6}/V \text{ (m)} = 2727/V \text{ (nm)},$$

從而可求出一次粒徑。

研磨粒子之添加量相對於研磨液整體較佳的是 0.01 質量%以上且 5.0 質量%以下，更佳的是 0.05 質量%以上且 3.0 質量%以下，進一步更佳的是 0.1 質量%以上且 1.0 質量%以下。藉由使研磨粒子之添加量為 0.01 質量%以上，變得容易獲得充分之研磨速度。而且，藉由使研磨粒子之添加量為 5.0 質量%以下，變得容易抑制研磨傷等缺陷之產生。

（其他成分）

於第一實施形態中，除上述成分以外，可以在不損及上述研磨液之作用效果之範圍內，於半導體基板用研磨液中添加除水以外之溶劑、防蝕劑、氧化劑、水溶性高分子聚合物等通常添加於研磨液中之成分。

（保存形態）

第一實施形態之半導體基板用研磨液可以將其成分濃度預先提高之濃縮形態而進行保存。於使用研磨液時，將濃縮形態之研磨液用水等稀釋至本來之成分濃度而使用即可。另外，亦可以將半導體基板用研磨液之成分分為若干部分的分液形態而保存，在使用時將其等混合而使用。

於第一實施形態中，抑制半導體基板用研磨液於調配

後 pH 降低之效果，不依據二氧化矽之添加量即可獲得。而且，於第一實施形態中，可使半導體基板用研磨液之 pH 為規定之範圍，且增加作為溶解劑之鹼性化合物之添加量，因此可使有助於研磨之化學作用增強。其結果，即使減少作為研磨粒子之二氧化矽之添加量，亦可獲得較高之研磨速度。

<第二半導體基板用研磨液>

其次，作為第二發明之實施形態，對第二半導體基板用研磨液加以說明。另外，關於與第一半導體基板用研磨液之說明重複之部分予以適宜省略。

於所述第一半導體基板用研磨液中，藉由併用 1,2,4-三唑與鹼性物質（無論是有機鹼性物質還是無機鹼性物質均可）而獲得對於矽而言良好之研磨速度，藉由使用表面藉由鋁酸鹽化而改質之改質二氧化矽作為研磨粒子，將其與無機鹼性物質併用，亦可獲得對於矽而言良好之研磨速度。

即，第二實施形態提供一種半導體基板用研磨液，其含有表面經鋁酸鹽改質之改質二氧化矽、無機鹼性化合物，所述改質二氧化矽之含量為 0.01 質量%以上且 1.5 質量%以下，pH 為 9 以上且 12 以下。於改質二氧化矽、與作為半導體基板之溶解劑的無機鹼性化合物的組合中，改質二氧化矽（研磨粒子）之表面電位最大程度地變大，因此可使研磨速度高速化。

（改質二氧化矽）

利用鋁酸鹽之二氧化矽表面之改質，例如可使用鋁酸鉀[$(\text{AlO}(\text{OH})_2\text{K})$]等鋁化合物而進行。於二氧化矽表面之改質中，例如於二氧化矽之分散液中添加鋁酸鉀，於 60°C 以上進行回流，藉此使二氧化矽表面之矽醇基成為更容易離子化之 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_2$ 基。

可使用之改質二氧化矽例如可列舉藉由鋁酸鹽化將氣相法二氧化矽、膠體二氧化矽、沈澱法二氧化矽等之表面改質而成的改質二氧化矽。其中，自容易獲得高純度者之方面而言，較佳的是改質氣相法二氧化矽或改質膠體二氧化矽，於在水中之分散穩定性或難以產生傷痕等研磨缺陷之方面而言，最佳的是改質膠體二氧化矽。改質二氧化矽亦可視需要與其他研磨粒子併用。可與改質二氧化矽併用之其他研磨粒子具體而言例如可列舉氧化鋁、二氧化鈾、二氧化鈦、氧化鋯、有機聚合物等。

另外，假設使用氫氧化四甲基銨等有機胺類作為溶解劑之情形時，存在研磨粒子之表面電位變小，無法獲得研磨速度提高效果之虞。而且，使用表面具有磺酸基或胺基等之改質二氧化矽代替藉由鋁酸鹽化而改質之改質二氧化矽之情形時，存在改質二氧化矽（研磨粒子）之表面電位變小，無法獲得研磨速度提高效果之虞。

於第二實施形態中，所謂改質二氧化矽之表面電位，是指用 ζ 電位（zeta potential）測定裝置所測定之改質二氧化矽的 ζ 電位。 ζ 電位之值反映了改質二氧化矽之表面狀態。在較高的鹼性範圍中，改質二氧化矽顯示出負的 ζ 電

位。於 ζ 電位之值較小之情形時，可認為是可消除電位之化合物（例如有機胺類等）與改質二氧化矽相互作用。本發明者等人認為當可消除電位之化合物存在於改質二氧化矽表面之情形時，緩衝改質二氧化矽之機械研磨作用，不能發揮出本來之研磨力。

於日本專利特公昭 57-58775 號公報中記載之先前技術中，抑制於研磨液之 pH 為 10.5 以上之範圍所產生之二氧化矽之解聚合而獲得研磨速度，但本發明之效果與日本專利特公昭 57-58775 號公報中記載之先前技術不同。於本發明中，藉由併用藉由鋁酸鹽化而改質之改質二氧化矽與無機鹼性化合物，而發揮出改質二氧化矽（研磨粒子）本來所具有之研磨力，因此即使減少研磨粒子之添加量亦可獲得充分之研磨速度。藉由鋁酸鹽化而改質之改質二氧化矽之添加量相對於研磨液整體較佳的是 0.01 質量%以上且 1.5 質量%以下，更佳的是 0.05 質量%以上且 1.0 質量%以下，進一步更佳的是 0.1 質量%以上且 0.8 質量%以下。於本發明中，藉由使改質二氧化矽之添加量為 0.01 質量%以上，變得容易獲得充分之研磨速度。而且，於本發明中，即使改質二氧化矽之添加量較少，為 1.5 質量%以下，亦可獲得充分之研磨速度。

於可獲得實用之研磨速度之方面而言，改質二氧化矽之一次粒徑較佳的是 5 nm 以上，更佳的是 7 nm 以上，特別佳的是 9 nm 以上。而且，自容易抑制傷痕等研磨缺陷之產生之方面而言，改質二氧化矽之一次粒徑較佳的是

200 nm 以下，更佳的是 100 nm 以下，特別佳的是 50 nm 以下，極其佳的是 40 nm 以下。於使改質二氧化矽之一次粒徑為上述範圍內之情形時，藉由依賴於粒徑之機械作用所產生之研磨促進效果、與伴隨著小粒徑化之粒子數之增加所產生之研磨促進效果的組合，可最大程度地提高研磨速度。

另外，改質二氧化矽之一次粒徑可藉由與第一半導體基板用研磨液中之二氧化矽之一次粒徑同樣之方式進行測定。

（無機鹼性化合物）

無機鹼性化合物可作為用以獲得研磨速度之溶解劑而發揮作用，且可使改質二氧化矽（研磨粒子）之表面電位最大化，因此可使研磨速度高速化。於低臭味之方面而言，無機鹼性化合物較佳的是選自氫氧化鉀及氫氧化鈉之至少一種。該些化合物可單獨使用，或者可使用多種。自獲得較高之研磨速度之觀點而言，無機鹼性化合物之添加量越多越好，因此較佳的是 0.01 質量%以上，更佳的是 0.05 質量%以上，進一步更佳的是 0.07 質量%以上。而且，自抑制蝕刻之增加所造成之表面粗糙度惡化或者二氧化矽之解聚合之觀點而言，無機鹼性化合物之含量較佳的是 5 質量%以下，更佳的是 3 質量%以下，特別佳的是 1 質量%以下。

於第二實施形態中，1,2,4-三唑并非必須構成，為了獲得對於矽之更高速之研磨速度，較佳的是更包含 1,2,4-三唑。

於使用 1,2,4-三唑之情形時，可變得容易提高研磨速度，且可進一步減少隨時間經過所造成之研磨速度降低及變動。其結果，可藉由高速且穩定之拋光，而更確實地減低半導體基板之加工時間、使步驟管理變容易、及加工品質穩定之半導體基板。

於此情形時，1,2,4-三唑於第二半導體基板用研磨液中之添加量較佳的是與所述第一半導體基板用研磨液之添加量同樣之範圍。

<第三半導體基板用研磨液>

其次，作為第三發明之實施形態，對第三半導體基板用研磨液加以說明。另外，關於與第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液之說明重複之部分予以適宜省略。

第三實施形態之半導體基板用研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，pH 為 9 以上且 12 以下。藉由此種半導體基板用研磨液，可將半導體基板之表面研磨加工為凹凸較少之平滑表面。

更詳細地加以說明，於第三實施形態中，藉由含有 1,2,4-三唑，即使研磨液於 pH 為 9 以上且 12 以下之較高的鹼性範圍內，亦可抑制 pH 之降低，因此可使隨時間經過所造成之研磨速度之降低及變動極其小，可進行穩定之半導體基板之拋光。而且，於第三實施形態中，可藉由穩定之拋光而加工品質穩定之半導體基板。而且，於第三實施形態中，藉由水溶性高分子及 1,2,4-三唑而減低基板表

面之凹凸，可將半導體基板之表面研磨加工為凹凸較少之平滑表面。

(1,2,4-三唑)

另外，為了利用 1,2,4-三唑而獲得上述效果，較佳的是 1,2,4-三唑之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.001 質量%以上且 10 質量%以下。

(水溶性高分子)

半導體基板用研磨液所含有之水溶性高分子（水溶性聚合物）可列舉海藻酸（algin acid）、果膠酸（pectic acid）、羧甲基纖維素（carboxymethyl cellulose）、瓊脂（agar）、三仙膠（xanthan gum）、聚葡萄糖胺糖（chitosan）、甲基乙二醇聚葡萄糖胺糖、甲基纖維素、乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羥乙基纖維素、卡德蘭多糖（curdlan）及聚三葡萄糖（pullulan）等多糖類；聚天門冬胺酸、聚麩胺酸、聚離胺酸、聚蘋果酸、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸銨鹽、聚甲基丙烯酸鈉鹽、聚醯胺酸、聚馬來酸、聚伊康酸、聚富馬酸、聚（對苯乙烯羧酸）、聚乙烯基硫酸、聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、胺基聚丙烯醯胺、聚丙烯酸銨鹽、聚丙烯酸鈉鹽、聚醯胺酸、聚醯胺酸銨鹽、聚醯胺酸鈉鹽及聚乙醛酸等多羧酸及其鹽；聚乙烯亞胺（polyethylenimine）及其鹽；聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮及聚丙烯醛等乙烯系聚合物；聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、乙二醇-丙二醇嵌段共聚物等。其中，較佳的是羧甲基纖維素、瓊脂、三仙膠、聚葡萄糖胺糖、甲基乙二醇聚葡

萄胺糖、甲基纖維素、乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羥乙基纖維素、卡德蘭多糖及聚三葡萄糖等多糖類，聚丙烯醯胺、聚乙烯亞胺、聚乙醇、聚乙吡咯烷酮及聚丙烯醛、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、乙二醇-丙二醇嵌段共聚物等非離子性高分子，更佳的是聚乙吡咯烷酮及其共聚物。另外，上述水溶性高分子（水溶性聚合物）可單獨使用，亦可將多種混合使用。而且，在將上述水溶性高分子中的多種混合而使用之情形時，較佳的是該混合物包含選自聚乙吡咯烷酮及其共聚物之至少一種。

本發明者等人認為：本發明中之半導體基板表面凹凸之減低是由於半導體基板與水溶性聚合物之疏水部之疏水性相互作用而造成水溶性聚合物吸附於半導體基板表面上所引起的。即，吸附於半導體基板表面之水溶性聚合物，吸附於半導體基板表面之凹凸上，與凹部相比，更容易由研磨墊或研磨粒子而除去凸部之水溶性聚合物，結果促進凸部之研磨而形成平滑之表面。因此，於使用無離子性基之非離子性水溶性聚合物作為水溶性聚合物之情形時，減低凹凸之效果變顯著。

水溶性聚合物之添加量，相對於研磨液較佳的是 0.001 質量%以上且 10 質量%以下，更佳的是 0.01 質量%以上且 1 質量%以下。藉由使水溶性聚合物之添加量為 0.001 質量%以上，容易使減低凹凸之效果增大。而且，藉由使水溶性聚合物之添加量為 10 質量%以下，變得容易防止隨著添

加水溶性聚合物而造成研磨液之高黏度化及高黏度化所造成之流動性降低，且變得容易防止研磨粒子凝集。

於通常情況下，若提高研磨液之溶解作用，則存在半導體基板表面之凹凸變大之傾向。然而，本發明之半導體基板用研磨液所含有之 1,2,4-三唑與水溶性聚合物相比較差，但具有減低基板表面之凹凸的效果。因此，於本發明中，藉由併用 1,2,4-三唑與水溶性聚合物，能夠以較高之研磨速度將半導體基板之表面研磨加工為凹凸較少之平滑面。

<第四半導體基板用研磨液>

其次，作為第四發明之實施形態，對第四半導體基板用研磨液加以說明。另外，關於與第一半導體基板用研磨液、第二半導體基板用研磨液及第三半導體基板用研磨液之說明重複之部分予以適宜省略。

第四實施形態之半導體基板用研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，所述 1,2,4-三唑之添加量為 0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下，所述水溶性高分子之添加量為 0.001 質量%以上且 0.1 質量%以下，pH 為 9 以上且 12 以下。

第四實施形態特別適合用於半導體晶圓之製造步驟中之精加工研磨用途。即，是與對於矽基板之研磨速度相比，重點更在於消除矽基板上存在之凹凸、除去矽基板上殘存之異物(由研磨粒子及研磨墊之磨損所產生之磨損粉末等)及減低半導體基板之結晶缺陷的研磨液。

(pH)

於第四實施形態中，自減少由於異物附著於矽基板表面等而造成之缺陷的觀點而言，pH 為 9 以上，更佳的是 pH 為 9.5 以上。而且，自抑制由於過度蝕刻所造成之缺陷之產生的觀點而言，pH 為 12 以下，較佳的是 11 以下，更佳的是 10.5 以下。

(1,2,4-三唑)

於第四實施形態中，所述 1,2,4-三唑之添加量為 0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下。於容易獲得 1,2,4-三唑所具有之 pH 穩定性或者由於作為溶解劑之鹼性化合物之增量而造成的研磨速度提高效果之方面、及獲得作為晶圓表面之粗度指標之霧度 (HAZE, 濁度) 之改善效果之方面而言，添加量為 0.05 質量%以上，較佳的是 0.1 質量%以上。另一方面，於避免變得無法獲得與添加量相符之霧度改善效果，另外可抑制研磨粒子凝集之方面而言，添加量為 0.5 質量%以下，更佳的是 0.4 質量%以下，特別佳的是 0.3 質量%以下。

(水溶性高分子)

第四實施形態中，水溶性高分子 (水溶性聚合物) 之添加量為 0.001 質量%以上且 0.1 質量%以下之範圍。於充分獲得減低矽基板表面缺陷之效果的方面而言，添加量為 0.001 質量%以上，較佳的是 0.003 質量%以上，更佳的是 0.005 質量%以上，特別佳的是 0.01 質量%以上。而且，於可抑制產生研磨之阻礙、缺陷之增加、霧度改善之阻礙等

異常的方面而言，添加量為 0.1 質量%以下，較佳的是 0.08 質量%以下，更佳的是 0.07 質量%以下，特別佳的是 0.05 質量%以下，極其佳的是 0.03 質量%以下。另外，此處所謂矽基板上之缺陷，是指由於研磨粒子或研磨墊之磨損所產生之磨損粉末等異物、或者於矽基板上所產生之結晶缺陷或傷痕等之總稱。

添加水溶性高分子而減低缺陷是藉由如下方式而獲得：水溶性高分子吸附於半導體基板表面，由此可防止由於研磨粒子或研磨墊之磨損所產生之磨損粉末等異物之固著，並且可抑制半導體基板表面之懸鍵（dangling bond）或者晶體原生顆粒缺陷（Crystal Originated Particle, COP）所引起之特定方向之蝕刻。

另外，霧度及缺陷之值，可以在對研磨結束後之矽基板表面進行清洗（例如以含有 0.06% 氫氧化銨之清洗液，使用通常之清洗刷進行 60 秒之清洗）後，使用市售之缺陷檢查裝置而進行測定。

具體而言，例如可以將以如下所述之條件而測定之值定義為霧度及缺陷。

缺陷檢查裝置：LS6700（日立電子工程公司製造）

步驟條件檔案（測定參數）：VeM10L

缺陷測定範圍：0.1 μm ～3.0 μm

投光條件：垂直

如上所述，第四實施形態如半導體晶圓之製造步驟中之精加工研磨用途那樣，與對於矽基板之研磨速度相比，

重點更在於消除矽基板上存在之微小凹凸以及減低缺陷。因此，較佳的是使研磨粒子之添加量相對於研磨液整體為 0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下。如果研磨粒子之添加量為 0.05 質量%以上，則可消除凹凸；如果研磨粒子之添加量為 0.5 質量%以下，則可抑制矽基板被過度研磨。

<第五半導體基板用研磨液>

其次，作為第五發明之實施形態，對第五半導體基板用研磨液加以說明。另外，關於與第一半導體基板用研磨液、第二半導體基板用研磨液及第三半導體基板用研磨液之說明重複之部分予以適宜省略。

第五實施形態之半導體基板用研磨液是含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子及鹼性化合物，所述 1,2,4-三唑之添加量為 0.2 質量%以上且 3.0 質量%以下，所述水溶性高分子之添加量為 0.01 質量%以上且 0.2 質量%以下，pH 為 9 以上且 12 以下之半導體基板用研磨液。

(pH)

於第五實施形態中，於獲得所述之對於矽之規定之研磨速度的觀點而言，所述 pH 為 9 以上，更佳的是 pH 為 9.5 以上，進一步更佳的是 pH 為 10.0 以上。而且，自抑制過度之蝕刻所造成之缺陷之觀點而言，所述 pH 為 12 以下，較佳的是 11 以下。

第五實施形態與第四半導體基板用研磨液相比，1,2,4-三唑之添加量多，且所述水溶性高分子之添加量亦多。由此可製成具有如下性質的半導體基板用研磨液：可獲得對

於矽基板之規定之研磨速度，且於表面具有凹凸之情形時可優先研磨凸部。特別是於進行了機械研削加工（研磨等）的矽基板之類的具有較高之階差的矽基板中，可以優先研磨所述階差之凸部，且除去於所述研削加工時產生之研削痕。

若為此種半導體基板的研磨方法，則可以利用一個步驟進行在先前分為數個步驟進行的粗研磨，因此可減低粗研磨中產生之半導體基板之研磨損耗。由此亦可獲得使矽晶圓之再利用次數變得更多之效果。

另外，於所述粗研磨步驟中，於將粗晶圓之研磨量定義為 L (nm)、將粗晶圓之初始階差定義為 R_{t0} (nm) 及將經粗研磨之粗晶圓之階差定義為 R_{t1} (nm) 之情形時，較佳的是在滿足 $R_{t0} \leq L \leq R_{t0} \times 1.3$ 且研磨粗晶圓僅 L (nm) 時（即，僅以初始階差的 1.3 倍以下的研磨量進行研磨），同時滿足 $L / (R_{t0} - R_{t1}) \leq 1.3$ 及 $R_{t1} \leq 100$ (nm)。另外，最終的研磨量當然也可以為上述之範圍（ $R_{t0} \leq L \leq R_{t0} \times 1.3$ ）以上。

其中，所謂研磨量 L 是表示藉由研磨自粗晶圓除去之部分的厚度。而且，所謂初始階差 R_{t0} 是粗研磨前之粗晶圓表面之凸部與凹部之高度差的最大值。所謂經粗研磨之粗晶圓之階差 R_{t1} 是經粗研磨之粗晶圓表面之凸部與凹部之高度差的最大值。

另外，圖 17 是表示第三半導體基板用研磨液～第五半導體基板用研磨液中的 1,2,4-三唑及水溶性高分子之含量

的圖表。如上所述，於第三半導體基板用研磨液中，相對於半導體基板用研磨液之總質量，1,2,4-三唑之含量較佳的是 0.01 質量%以上且 10 質量%以下，水溶性高分子之含量較佳的是 0.001 質量%以上且 10 質量%以下(圖 17 之第三半導體基板用研磨液之較佳的範圍)。而且，於第四半導體基板用研磨液中，相對於半導體基板用研磨液之總質量，1,2,4-三唑之含量為 0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下，水溶性高分子之含量為 0.001 質量%以上且 0.3 質量%以下。另外，於第五半導體基板用研磨液中，相對於半導體基板用研磨液之總質量，1,2,4-三唑之含量為 0.2 質量%以上且 3.0 質量%以下，水溶性高分子之含量為 0.01 質量%以上且 0.2 質量%以下。

<半導體基板的研磨方法>

其次，對使用以上所說明之第一半導體基板用研磨液～第五半導體基板用研磨液而研磨半導體基板之表面的研磨方法加以說明。作為研磨方法之一例，例如一面將本實施形態之半導體基板用研磨液供給至研磨定盤之研磨布上，一面於將被研磨基板（半導體基板）按壓在研磨布之狀態下，使研磨定盤與被研磨基板相對運動而研磨半導體基板之表面。

作為可於本實施形態的研磨方法中使用之研磨裝置，例如可使用通常的研磨裝置，所述研磨裝置具有：保持被研磨基板之固持器（holder）、可貼附研磨布（墊）且安裝有轉速可變之馬達等的研磨定盤。研磨定盤上之研磨布並

無特別之限制，可使用通常之不織布、泡沫聚胺酯（foamed polyurethane）、多孔氟樹脂（porous fluorine resin）等。於將半導體基板按壓在研磨布之狀態下使研磨布與被研磨基板相對運動時，具體而言使基板與研磨定盤之至少一者運動即可。除使研磨定盤旋轉以外，亦可藉由使固持器旋轉或搖動而進行研磨。

而且，研磨方法可列舉使研磨定盤行星式旋轉之研磨方法、使帶狀之研磨布沿長度方向之一個方向直線狀運動之研磨方法等。另外，固持器可以是固定、旋轉、搖動之任意狀態。該些研磨方法如果是使研磨布與半導體基板相對運動，則可以根據被研磨基板或研磨裝置而適宜選擇。於進行研磨期間，較佳的是用泵等將半導體基板用研磨液連續地供給至研磨布。

<使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液之研磨方法>

本實施形態之第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液，在使用如上所述之研磨方法對矽或於基板構成中包含矽之基板進行研磨之情形時，具有優異之研磨特性。其中對於矽或於基板構成中包含矽之基板之研磨速度優異。

以下，對使用第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液之半導體基板的研磨方法之實施形態加以說明。

（矽貫通電極背面研磨方法）

使用圖 13 (a)、圖 13 (b)、圖 13 (c) 說明活用第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液之研磨特性的研磨製程之一例。另外，本發明之半導體基板的研磨方法並不限定於該例。圖 13 (a)、圖 13 (b)、圖 13 (c) 是表示矽貫通電極形成步驟之一例的剖面模式圖。

於圖 13 (a) 中，於矽等半導體基板 1 上形成有通孔用凹凸，以埋上該凹凸之方式形成銅等配線用金屬 2。其次，用公知方法對半導體基板 1 之形成有凹凸之面的相反面（背面）進行背面研磨。此時，由於背面研磨之較強之機械作用，如圖 13 (b) 所示那樣，在半導體基板 1 之背面產生受到機械損傷之矽損傷層 3。最後，使用本實施形態之半導體基板用研磨液，對上述矽損傷層 3 及半導體基板 1 進行研磨，直至配線用金屬 2 露出於背面，形成如圖 13 (c) 所示之矽貫通電極。

於矽損傷層 3 之表面可存在微細之凹凸，但藉由使用本實施形態之半導體基板用研磨液之半導體基板的研磨方法，即使對於表面具有凹凸之半導體基板亦可獲得良好之研磨速度。因此，使用本實施形態之半導體基板用研磨液的半導體基板的研磨方法可用於研磨半導體基板之各種用途中。

即，本實施形態是一種半導體基板的研磨方法，其是用以形成矽貫通電極的半導體基板的研磨方法，其包括：在矽基板之其中一個面上形成凹部之步驟；使金屬埋入至凹部之步驟；對矽基板之另一個面進行背面研磨之步驟；

使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液，對另一個面進行研磨以使金屬露出之研磨步驟。

而且，於此種矽貫通電極之背面研磨中，於最終階段應用精加工研磨之情形時，亦可使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液。

（矽晶圓製造步驟之研磨方法）

使用圖 14 及圖 15 (a)、圖 15 (b)、圖 15 (c)、圖 15 (d)說明活用第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液之研磨特性的研磨製程之另外一例。圖 14 是通常的矽晶圓之加工技術之流程。矽晶圓是經過包含對矽單晶進行切片之步驟 (slicing)、磨削步驟或研磨步驟、蝕刻步驟等的步驟而加工為晶圓形狀。上述磨削步驟或研磨步驟進行機械研削，因此會對矽結晶造成結晶缺陷等損傷。因此，在後續之蝕刻步驟中，通常是消除此種損傷以及某種程度上消除表面之凹凸。

然而，即使是經過蝕刻步驟後之矽晶圓，仍未實現所謂之用以製造半導體裝置所需的充分程度之平坦性以及消除結晶缺陷等損傷。因此，通常如圖 15 (a)、圖 15 (b)、圖 15 (c)、圖 15 (d) 所示那樣，經過多階段之研磨步驟而獲得平坦之矽晶圓。於圖 15 (a)、圖 15 (b)、圖 15 (c)、圖 15 (d) 中表示了 (a) 至 (b)、(b) 至 (c) 這 2 個階段的粗研磨（粗切削）步驟以及 (c) 至 (d) 之精加工研磨（最終研磨）步驟，但該研磨步驟因晶圓廠商或晶圓之等級 (grade) 而不同，亦存在需要更多階段之情況。

所述粗研磨是一面依序將使用之研磨布之硬度由硬切換為柔軟一面進行研磨，一面減少膜厚一面緩緩消除凹凸及損傷。於精加工研磨步驟中，基本上無需對於矽之研磨速度，不新產生缺陷，是用以除去粗研磨時附著之研磨粒子，消除微小之凹凸，使晶圓鏡面化的研磨步驟。

此處，第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液適於上述粗研磨。即，本實施形態是包括將對矽單晶晶塊進行切片而所得的矽晶圓磨削或研磨後，對該矽晶圓進行蝕刻，準備粗晶圓之步驟；使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液，對粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟的半導體基板的研磨方法。

（矽晶圓再生之研磨方法）

而且，所述第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液活用對於矽之較高的研磨速度，可適宜使用於研磨再生晶圓之方法中。以下，對研磨再生晶圓之方法加以說明。

通常情況下，於由矽晶圓製造半導體元件之各要素步驟中，為了進行製程測試，使用大量的晶圓作為測試晶圓。此種測試晶圓可列舉於平坦之矽基板上形成有絕緣膜或金屬膜等各種膜的測試晶圓。製造該些測試晶圓之目的在於廣泛用於如下情形：研究用於在矽基板上形成各種膜之最佳條件之情形；研究於矽基板上塗層光阻膜並曝光時之最佳條件之情形；定期對所述各最佳條件進行監控（monitoring）之情形；評價研磨液對於在矽基板上形成之

各種膜的研磨特性之情形等。

該些測試晶圓為了再次利用為測試晶圓，需進行再生處理。作為再生處理，通常是藉由濕式蝕刻而除去所述各種膜等附著物，經過粗研磨及精加工研磨步驟而再次獲得平坦之晶圓。而且，所述測試晶圓存在於回到再生步驟之前附有較大之傷痕或者於評價時形成凹凸之情形。於此情形時，通常是藉由研削加工而除去傷痕或凹凸，對其進行粗研磨及精加工研磨，由此而再次獲得平坦之晶圓。

本發明之半導體基板用研磨液中，第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液可適宜用於對此種再生晶圓進行粗研磨。即，本實施形態是一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體基板的研磨方法，其包括：對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻之步驟；使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液，對經濕式蝕刻之矽晶圓進行研磨之粗研磨步驟。

另外，於欲再利用之矽基板之表面具有凹凸或傷痕之情形時，較佳的是於使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液進行研磨之步驟之前，具有機械研削步驟。

<使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液之研磨方法>

本實施形態之半導體基板用研磨液中，第三半導體基板用研磨液藉由使含有研磨粒子、1,2,4-三唑及鹼性化合物，且 pH 為 9 以上且 12 以下之半導體基板用研磨液含有

水溶性高分子，從而可消除矽表面之凹凸。

而且，於第三半導體基板用研磨液中，為了調節研磨速度或者改變欲消除之凹凸之目標尺寸，而使 1,2,4-三唑、水溶性高分子之添加量最佳化，且視需要控制 pH 等，由此可獲得第四半導體基板用研磨液。

以下，對使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液之半導體基板的研磨方法的實施形態加以說明。

（矽晶圓製造步驟之研磨方法）

如上所述，為了獲得平坦之矽晶圓，通常如圖 15(a)、圖 15(b)、圖 15(c)、圖 15(d) 所示那樣經過粗研磨（粗切削）步驟及精加工研磨（最終研磨）步驟。此處，第三半導體基板用研磨液及第四半導體基板用研磨液是與對於矽基板之研磨速度相比，重點更在於消除矽基板上存在之凹凸及除去矽基板上殘存之異物（由研磨粒子及研磨墊之磨損所產生之磨損粉末等）的研磨液，特別適合於矽晶圓之製造步驟中的精加工研磨用途。即，本實施形態是一種半導體基板的研磨方法，其包括：將對矽單晶晶塊進行切片而所得的矽晶圓磨削或研磨後，對該矽晶圓進行蝕刻，準備粗晶圓之步驟；對粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟；使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液，對粗研磨步驟後矽晶圓進一步進行研磨之精加工研磨步驟。另外，於對粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟中，亦可使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液。

（矽晶圓再生之研磨方法）

而且，第三半導體基板用研磨液及第四半導體基板用研磨液亦可適用於前述之獲得再生晶圓之步驟中的精加工研磨中。即，本實施形態是一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體基板的研磨方法，其包括：對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻之步驟；對經濕式蝕刻之矽晶圓進行研磨之粗研磨步驟；使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液，對粗研磨步驟後之矽晶圓進一步進行研磨之精加工研磨步驟。另外，於對經濕式蝕刻之矽晶圓進行研磨之粗研磨步驟中，亦可使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液。

另外，於欲再利用之矽基板之表面具有凹凸或傷痕之情形時，較佳的是於使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液進行研磨之步驟之前，具有機械研削步驟。

而且，與對於矽之研磨速度相比，為了減低矽基板上之缺陷、消除表面之微小凹凸而獲得高度之鏡面而使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液之情形時，研磨墊較佳的是某種程度軟的研磨墊，例如較佳的是用 ASKER 橡膠硬度計 C 型而測定之硬度（Asker C 硬度）小於 60 度的研磨墊。

<使用第三半導體基板用研磨液或第五半導體基板用研磨液之研磨方法>

本實施形態之半導體基板用研磨液中，第五半導體基

板用研磨液與第四半導體基板用研磨液相比，可以一面消除表面之凹凸一面獲得對於矽之某種程度的研磨速度。由此可優先研磨具有比較大之凹凸之半導體基板的凸部。另外，於後述之研磨方法中，亦可使用第三半導體基板用研磨液代替第五半導體基板用研磨液。

於以下，對使用第五半導體基板用研磨液之半導體基板的研磨方法之實施形態加以說明。

圖 16 (a) 是矽晶圓之通常的再生步驟流程。為了再利用而被回收之矽晶圓，在進行了接受檢查後，經過用以除去附著物之濕式蝕刻步驟、用以消除比較大之凹凸之研磨步驟而成為粗晶圓。以規定之方法對該粗晶圓進行清洗後，於粗研磨步驟中分為多階段（第一次研磨、第二次研磨……）而進行粗研磨，進一步經過精加工研磨步驟、清洗步驟而製成再生晶圓而出貨。

然而，現狀是藉由研磨後之多階段的粗研磨，會必要程度以上地削去矽晶圓。因此，為了減低此種「研磨損耗」，更有效率地再利用矽晶圓，尚需要加以改善。

另一方面，藉由使用第五半導體基板用研磨液，可提供一種可進行此種改善之先前所沒有的新型研磨方法。即，本實施形態是一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體基板的研磨方法，其包括：對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻後，對矽晶圓進行研磨而準備粗晶圓之步驟；使用第五半導體基板用研磨液，對所述粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟。

若為此種半導體基板的研磨方法，則可以將先前分為數個步驟進行的粗研磨以一個步驟來進行（參照圖 16 (b)），因此可減低在粗研磨中產生的半導體基板的研磨損耗。由此亦可獲得可使矽晶圓的再利用次數變多的效果。

另外，於所述粗研磨步驟中，於將粗晶圓之研磨量定義為 L (nm)、將粗晶圓之初始階差定義為 R_{t0} (nm) 及將經粗研磨後之粗晶圓之階差定義為 R_{t1} (nm) 之情形時，較佳的是在滿足 $R_{t0} \leq L \leq R_{t0} \times 1.3$ 且研磨粗晶圓僅 L (nm) 時（即，僅以初始階差的 1.3 倍以下的研磨量進行研磨），同時滿足 $L / (R_{t0} - R_{t1}) \leq 1.3$ 及 $R_{t1} \leq 100$ (nm)。另外，最終的研磨量當然也可以為上述之範圍（ $R_{t0} \leq L \leq R_{t0} \times 1.3$ ）以上。

而且，較佳的是於上述之半導體基板的研磨方法中，亦可更包含使用研磨液對粗研磨步驟後之粗晶圓進行研磨之精加工研磨步驟，所述研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，pH 為 9 以上且 12 以下。由此可將半導體基板之表面以高速而精加工研磨加工為凹凸較少之平滑表面。

另外，較佳的是於上述之半導體基板的研磨方法中，亦可更包含使用研磨液對粗研磨步驟後之粗晶圓進行研磨之精加工研磨步驟，所述研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，所述 1,2,4-三唑之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下，所述水溶性高分子之含量相對於半導體基

板用研磨液之總質量為 0.001 質量%以上且 0.1 質量%以下，pH 為 9 以上且 12 以下。由此可將半導體基板之表面更確實地以高速而精加工研磨加工為凹凸較少之平滑表面。

而且，第五半導體基板用研磨液亦可適宜應用於所述之 TSV 背面研磨方法中。通常情況下，TSV 背面並不要求電路面（活性面）那樣的平坦性，因此在實施一階段之機械研削後，使用第五半導體基板用研磨液進行 TSV 背面研磨，由此可獲得充分耐實用之 TSV 基板。於先前，TSV 之背面研磨，在進行研磨之前經過多階段之機械研削步驟，但藉由本發明之方法可使 TSV 之製造步驟大幅簡略化。

而且，於第五半導體基板用研磨液中，為了一面消除由於研磨等而在表面產生之某種程度大小之凹凸一面獲得對於矽之某種程度的研磨速度，較佳的是研磨墊具有某種程度之硬度，例如較佳的是用 ASKER 橡膠硬度計 C 型而測定之硬度（Asker C 硬度）是 60 度以上，更佳的是 70 度以上，進一步更佳的是 80 度以上。藉由具有該些硬度而具有如下之傾向：容易獲得良好之研磨速度，於凹凸之消除性亦優異。

藉由此種研磨方法，理想的是變得無需多階段之粗研磨，因此提供一種包含一個階段之粗研磨的半導體晶圓的研磨方法或者包含一個階段之粗研磨與一個階段之精加工研磨的半導體晶圓的研磨方法。

實例

以下，藉由實例對本發明加以更詳細之說明，但本發明並不限定於該些實例。

<第一半導體基板用研磨液>

(實例 1～實例 8)

[半導體用研磨液之調製]

依照以下之順序，以表 1 中所示之添加量調配 1,2,4-三唑、鹼性化合物、及作為研磨粒子之膠體二氧化矽，調製實例 1～實例 8 之各半導體用研磨液。

於各研磨液之調製中，首先使 1,2,4-三唑溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中添加鹼性化合物，其次分散入一次粒徑為 35 nm 之膠體二氧化矽，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

(實例 9 及實例 10)

[半導體用研磨液之調製]

依照以下之順序，以表 2 中所示之添加量調配 1,2,4-三唑、鹼性化合物、及作為研磨粒子之膠體二氧化矽，調製實例 9 及實例 10 之各半導體用研磨液。

於各研磨液之調製中，首先使 1,2,4-三唑溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中添加鹼性化合物，其次分散入一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

[pH 測定]

藉由以下之方法測定實例 1～實例 10 之各半導體用研磨液之 pH。

(pH 之測定方法)

pH 計：橫河電機股份有限公司製造之 Model pH81

校正：中性磷酸鹽 pH 緩衝液 pH 6.86 (25°C) 及硼酸鹽 pH 標準溶液 (pH 9.18) (25°C) 之 2 點校正

測定溫度：25°C

磁力攪拌器 (magnetic stirrer)：As One 公司製造之 HS-30D

測定順序：於使用長徑約 4 cm、短徑約 0.5 cm 之以氟樹脂塗層之攪拌子 (stirring bar)，以 500 rpm 攪拌研磨液之狀態下進行 pH 之測定。

測定時期：調配之後、靜置一日後

另外，上述「調配之後」是表示在上述半導體用研磨液之調整 (調配) 完成後小於 1 小時的時間內，「靜置一日後」是表示在上述半導體用研磨液之調整 (調配) 完成後靜置 24 小時～25 小時，下同。

將調配之後的各半導體用研磨液之 pH 示於表 1 及表 2。而且，將調配後靜置一日後的各半導體用研磨液之 pH、以及自調配之後測定之 pH 的變化量示於表 1。

[半導體基板之研磨 1]

一面將調配之後的實例 1 之半導體基板用研磨液供給至研磨定盤之研磨布上，一面於將半導體基板按壓在研磨布上之狀態下，使研磨定盤相對於半導體基板而相對性旋轉，由此對半導體基板之表面進行研磨。而且，以與實例 1 同樣之方法，使用調配之後的實例 2～實例 8 之各研磨液

對半導體基板進行研磨。研磨條件之詳細情況如下所示。

(研磨條件 1)

研磨裝置：Nano Factor 公司製造之 FACT-200 型

研磨布：NITTA HAAS 公司製造之 IC-1010

研磨定盤轉速：80 rpm

固持器轉速：無驅動裝置 (自由旋轉)

研磨壓力：33.83 kPa (345 gf/cm²)

研磨液供給量：16 ml/min

研磨時間：5 min

半導體基板 (被研磨物)：2 cm 見方之矽晶圓 (P 型
<100>)

[半導體基板之研磨 2]

同樣地，一面將調配之後的實例 9 及實例 10 之半導體基板用研磨液供給至研磨定盤之研磨布上，一面於將半導體基板按壓在研磨布上之狀態下，使研磨定盤相對於半導體基板而相對性旋轉，由此對半導體基板之表面進行研磨。研磨條件之詳細情況如下所示。

(研磨條件 2)

研磨裝置：Applied Materials 公司製造之 MIRRA

研磨布：NITTA HAAS 公司製造之 IC-1010

研磨定盤轉速：93 rpm

固持器轉速：87 rpm

研磨壓力：20.7 kPa

研磨液供給量：200 ml/min

研磨時間：3 min

半導體基板（被研磨物）：200 mm 矽晶圓（P 型 <100 >）

[清洗]

研磨後，利用聚乙烯醇製刷及超音波水進行半導體基板之清洗。清洗後，用旋轉乾燥器（spin dryer）使半導體基板乾燥。

[調配之後的研磨速度之測定]

使用調配之後的實例 1～實例 10 之各半導體用研磨液，以上述方法對矽晶圓進行研磨後，測定隨著研磨的矽晶圓之重量的減少量。而且，由重量之減少量、晶圓面積、矽之比重及研磨時間測定研磨速度（單位：nm/min）。另外，於矽晶圓之重量測定中使用分析用電子天平（Mettler 公司製造之 AB104）。測定溫度為 25℃，測定濕度為 40%RH 以上。矽比重為 2.33。

[靜置一日後的研磨速度之測定]

以與使用調配之後的實例 1～實例 8 之各半導體用研磨液之情形同樣的方法，測定使用靜置一日後的實例 1～實例 8 之各半導體用研磨液之情形時的研磨速度。

[表面粗糙度評價]

使用調配之後的實例 9 及實例 10 之各半導體用研磨液，以上述方法對矽晶圓進行研磨後，使用階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置，以下述條件測定矽晶圓之研磨面的算術平均粗糙度。

階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置：KLA Tencor 公司製造之 P16-OF

測定模式：粗糙度 (Roughness)

測定長度：200 μm

測定速度：5 $\mu\text{m}/\text{sec}$

測定荷重：1 mg

將實例 1～實例 8 之評價結果示於表 1，將實例 9 及實例 10 之評價結果示於表 2。

[表 1]

實例		1	2	3	4	5	6	7	8
研磨粒子添加量 (wt%)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0.5
1,2,4-三唑 (wt%)		1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.25	1.0	1.0
鹼性化合物	化合物名	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	KOH	TMAH
	添加量 (wt%)	0.18	0.59	1.15	1.61	0.57	0.35	0.89	1.08
調配之後的研磨液 pH		9.00	10.00	11.00	12.00	11.00	11.00	11.00	11.00
調配之後的研磨速度 (nm/min)		258	378	451	479	408	386	429	411
靜置一日後的研磨液 pH		9.02	10.00	10.95	11.85	10.85	10.79	10.93	10.91
靜置一日後的研磨速度 (nm/min)		255	390	451	464	400	390	414	415
研磨液 pH 之變化量		0.02	0.00	-0.05	-0.15	-0.15	-0.21	-0.07	-0.09

TMAH：氫氧化四甲基銨，KOH：氫氧化鉀

[表 2]

實例		9	10
研磨粒子添加量 (wt%)		0.5	1.0
1,2,4-三唑 (wt%)		1.0	1.0
鹼性化合物	化合物名	KOH	KOH
	添加量 (wt%)	0.71	0.78
調配之後的研磨液 pH		11.00	11.00
調配之後的研磨速度 (nm/min)		598	784
算術平均粗糙度 (Å)		22.3	22.7

KOH：氫氧化鉀

(比較例 1～比較例 14)

依照以下順序，以表 3、表 4 中所示之添加量調配下述表 3、表 4 中所示之鹼性化合物、及作為研磨粒子之膠體二氧化矽，調製比較例 1～比較例 14 之各半導體基板用研磨液。於各研磨液之調製中，首先將鹼性化合物添加至相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，其次分散入一次粒徑為 35 nm 之膠體二氧化矽，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。另外，比較例 1～比較例 14 之各研磨液之任一種中均不含 1,2,4-三唑。

以與實例 1 同樣之方法，測定調配之後的比較例 1～比較例 14 之各半導體用研磨液之 pH、靜置一日後的各半導體用研磨液之 pH、及調配之後靜置一日後的 pH 之變化量。將測定結果示於表 3、表 4。

以與實例 1 同樣之方法，測定使用調配之後的比較例

1～比較例 14 之各半導體用研磨液之情形時的研磨速度。
而且，以與實例 1 同樣之方法，測定使用靜置一日後的比較例 1～比較例 14 之各半導體用研磨液之情形時的研磨速度。將測定結果示於表 3、表 4。

[表 3]

比較例		1	2	3	4	5	6	7
研磨粒子添加量 (wt%)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
鹼性化合物	化合物名	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	KOH	KOH
	添加量 (wt%)	0.0012	0.004	0.018	0.097	0.34	0.001	0.0037
調配之後的研磨液 pH		8.00	9.00	10.00	11.00	12.00	8.00	9.00
調配之後的研磨速度 (nm/min)		107	152	302	345	385	129	166
靜置一日後的研磨液 pH		7.92	8.80	9.59	10.20	10.98	7.88	8.59
靜置一日後的研磨速度 (nm/min)		103	111	239	312	283	120	125
研磨液 pH 之變化量		-0.08	-0.20	-0.41	-0.80	-1.02	-0.12	-0.41

TMAN：氫氧化四甲基銨，KOH：氫氧化鉀

[表 4]

比較例		8	9	10	11	12	13	14
研磨粒子添加量 (wt%)		3.0	3.0	3.0	3.0	0.5	1.0	2.0
鹼性化合物	化合物名	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
	添加量 (wt%)	0.016	0.06	0.23	0.59	0.056	0.057	0.059
調配之後的研磨液 pH		10.00	11.00	12.00	13.00	11.00	11.00	11.00
調配之後的研磨速度 (nm/min)		311	359	393	451	295	317	322
靜置一日後的研磨液 pH		9.37	10.04	10.82	11.36	9.89	9.89	9.96
靜置一日後的研磨速度 (nm/min)		249	329	366	385	263	285	298
研磨液 pH 之變化量		-0.63	-0.96	-1.18	-1.64	-1.11	-1.11	-1.04

KOH：氫氧化鉀

(比較例 15～比較例 18)

依照以下順序，以表 5 中所示之添加量調配下述表 5 中所示之具有 pKa(此處之 pKa 為 pKa₁。下同)之化合物、及作為研磨粒子之膠體二氧化矽，調製比較例 15～比較例 18 之各半導體基板用研磨液。於各研磨液之調製中，將具有 pKa 之化合物溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中添加鹼性化合物。其次分散入一次粒徑為 35 nm 之膠體二氧化矽，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。另外，比較例 15～比較例 18 之各研磨液之任一種中均不含 1,2,4-三唑。

(比較例 19)

依照以下順序，以表 5 中所示之添加量調配 1,2,4-三唑、及作為研磨粒子之膠體二氧化矽，調製比較例 19 之半

導體基板用研磨液。於研磨液之調製中，將 1 質量%之 1,2,4-三唑溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中分散入一次粒徑為 35 nm 之膠體二氧化矽，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。另外，於比較例 19 之研磨液中不含鹼性化合物。

以與實例 1 同樣之方法，測定調配之後的比較例 15～比較例 19 之各半導體用研磨液之 pH、靜置一日後的各半導體用研磨液之 pH、及調配之後靜置一日後的 pH 之變化量。將測定結果示於表 5。

以與實例 1 同樣之方法，測定使用調配之後的比較例 15～比較例 19 之各半導體用研磨液之情形時之研磨速度。而且，以與實例 1 同樣之方法，測定使用靜置一日後的比較例 15～比較例 19 之各半導體用研磨液之情形時之研磨速度。將測定結果示於表 5。

[表 5]

比較例		15	16	17	18	19
研磨粒子添加量 (wt%)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
具有 pKa 之化合物	化合物名	咪唑	1,2,3-苯并三唑	蘋果酸	硫酸	1,2,4-三唑
	pKa ₁	14.5	8.2	3.4	-3	2.2
	添加量 (wt%)	1	1	1	1	1
鹼性化合物	化合物名	TMAH	TMAH	TMAH	KOH	-
	添加量 (wt%)	0.03	0.78	1.4	1.43	-
調配之後的研磨液 pH		11.00	11.00	11.00	11.00	7.00
調配之後的研磨速度 (nm/min)		386	215	451	343	161
靜置一日後的研磨液 pH		10.20	10.22	10.25	10.33	7.02
靜置一日後的研磨速度 (nm/min)		354	198	426	315	160
研磨液 pH 之變化量		-0.80	-0.78	-0.75	-0.67	0.02

TMAH：氫氧化四甲基銨，KOH：氫氧化鉀

(比較例 20)

依照以下順序，以表 6 中所示之添加量調配下述表 6 中所示之鹼性化合物、及作為研磨粒子之膠體二氧化矽，調製比較例 20 之半導體基板用研磨液。於研磨液之調製中，首先將鹼性化合物添加至相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，其次分散入一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。另外，比較例 20 之研磨液中不含 1,2,4-三唑。

以與實例 1 同樣之方法，測定調配之後的比較例 20 之半導體用研磨液之 pH、使用調配之後的比較例 20 之半導體用研磨液之情形時的研磨速度。而且，以與實例 9 及

實例 10 同樣之方法，測定使用比較例 20 之半導體用研磨液進行研磨後的矽晶圓之研磨面之算術平均粗糙度。將測定結果及算術平均粗糙度示於表 6。

[表 6]

比較例		20
研磨粒子添加量 (wt%)		0.5
鹼性化合物	化合物名	KOH
	添加量 (wt%)	0.056
調配之後的研磨液 pH		11.00
調配之後的研磨速度 (nm/min)		279
算術平均粗糙度 (Å)		33.2

KOH：氫氧化鉀

於圖 1 中表示實例 1～實例 4 及比較例 1～比較例 11 之各研磨液於調配之後的 pH、靜置一日後的各研磨液之 pH 變化量。於圖 2 中表示實例 1～實例 4 及比較例 1～比較例 11 之各研磨液於調配之後的 pH 及研磨速度、以及各研磨液之靜置一日後的 pH 及研磨速度。於圖 3 中表示實例及比較例之各研磨液中之研磨粒(二氧化矽)之添加量、與調配之後靜置一日後的各研磨液之 pH 變化量的關係。另外，於圖 1～圖 3 中，「TA」是含有 1,2,4-三唑之實例，除此之外之標記是不含 1,2,4-三唑之比較例。而且，「TMAH」表示含有氫氧化四甲基銨，「KOH」表示含有氫氧化鉀。

如上所述，實例 1～實例 8 之半導體基板用研磨液含

有二氧化矽及 1,2,4-三唑，且含有鹼性化合物（作為含氮鹼性化合物之氫氧化四甲基銨、或者作為無機鹼性化合物之氫氧化鉀）。而且，於實例 1～實例 8 之半導體基板用研磨液中，鹼性化合物之含量為 0.1 質量%以上，pH 為 9 以上且 12 以下。可知於此種實例 1～實例 8 中，與調配之後的 pH 與各實例相同之比較例相比，研磨液之調配之後的研磨速度與靜置一日後的研磨速度並無較大不同，且靜置一日後的 pH 變化量亦極其小。因此，可知本發明之半導體基板用研磨液可對矽進行高速研磨，且其研磨速度穩定。

另一方面，比較例 1～比較例 5 與實例 1～實例 6 同樣地含有氫氧化四甲基銨作為溶解劑。然而，比較例 1～比較例 5 之 pH 藉由添加非常少量之氫氧化四甲基銨而變為與實例基本相同。可知於此種比較例 1～比較例 5 中，與實例相比研磨速度慢，且研磨液之調配之後與靜置一日後的 pH 變化量亦大，靜置一日後的研磨速度亦降低。

而且，比較例 6～比較例 14 含有氫氧化鉀作為溶解劑。與上述比較例同樣地，比較例 6～比較例 14 之 pH 藉由添加非常少量之氫氧化鉀而變得與實例基本相同。可知於此種比較例 6～比較例 14 中，與實例相比研磨速度慢，且研磨液之調配之後與靜置一日後的 pH 變化量亦大，靜置一日後的研磨速度亦降低。而且，於比較例 6～比較例 14 中，與使用氫氧化四甲基銨作為溶解劑之研磨液相比，存在靜置一日後的 pH 變化量變大之傾向。

而且，比較例 15 添加相同之唑系之咪唑代替 1,2,4-三

唑。於比較例 15 中， pK_a 高至 14.5，因此藉由添加非常少量之氫氧化四甲基銨而變為與實例 3 相同之 pH 。可知於比較例 15 中，與實例 3 相比研磨速度慢，而且雖然使用了與 1,2,4-三唑相同之唑系，但研磨液之調配之後與靜置一日後的 pH 變化量亦大，靜置一日後的研磨速度亦降低。

於比較例 16 中，添加相同之唑系之 1,2,3-苯并三唑代替 1,2,4-三唑。於比較例 16 中， pK_a 為 8.2，與並不添加 1,2,3-苯并三唑之情形相比，氫氧化四甲基銨之可添加量多。然而，可知於比較例 16 中，與實例 3 相比研磨速度慢，研磨液之調配之後與靜置一日後的 pH 變化量亦大，靜置一日後的研磨速度亦降低。

於比較例 17 及比較例 18 中，添加酸代替 1,2,4-三唑。於添加蘋果酸之比較例 17 中，與未添加蘋果酸之情形相比，氫氧化四甲基銨之可添加之量多，且與實例 3 相比可添加之量亦多。可知於比較例 17 中，研磨速度與實例 3 相同，但研磨液之調配之後與靜置一日後的 pH 變化量亦大，靜置一日後的研磨速度亦降低。於添加硫酸之比較例 18 中，與未添加硫酸之情形相比，氫氧化鉀之可添加之量多，且與實例 7 相比可添加之量亦多。然而，可知於比較例 18 中，與實例 7 相比研磨速度慢，研磨液之調配之後與靜置一日後的 pH 變化量亦大，靜置一日後的研磨速度亦降低。

比較例 19 是單獨含有 1,2,4-三唑之研磨液。可知於比較例 19 中，未發現研磨液之調配之後與靜置一日後的 pH

及研磨速度的變化，但研磨速度低至不足 200 nm/min，且單獨以 1,2,4-三唑基本上無研磨速度提高之效果。

而且，若將實例 9 及實例 10 與比較例 20 加以比較，則可知藉由使研磨液含有 1,2,4-三唑，可抑制研磨結束後之表面粗糙。

<第二半導體基板用研磨液>

[ζ 電位測定用研磨液之調製]

於相當於半導體用研磨液整體之 50 質量%的純水中添加鹼性化合物（氫氧化鉀）直至 pH 成為 9。其次，添加 0.5 質量%之表面經鋁酸鹽改質之改質膠體二氧化矽作為研磨粒（研磨粒子）後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。添加鹼性化合物（氫氧化鉀）直至 pH 成為 11，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。以此種方式進行而調配 ζ 電位測定用研磨液 C。

添加至 ζ 電位測定用研磨液 C 中之改質膠體二氧化矽是以如下方式而獲得的：於二氧化矽之分散液中添加鋁酸鉀[$(\text{AlO}(\text{OH})_2\text{K})$]，於 60°C 以上進行回流，使二氧化矽表面之矽醇基成為更容易離子化之-Si-O-Al(OH)₂ 基。

除使用表 7 中所示研磨粒及鹼性化合物以外，以與 ζ 電位測定用研磨液 C 同樣之方法，分別調製 ζ 電位測定用研磨液 A、B、D、E、F、G、H。另外，表 7 中所示之研磨粒均購自研磨粒廠商。

[ζ 電位之測定]

於以下之測定條件下，測定各 ζ 電位測定用研磨液中

之研磨粒之 ζ 電位。

測定原理：雷射都卜勒法 (laser doppler method)

ζ 電位測定裝置：ZETASIZER3000HS (MALVERN 製造)

測定溫度：25°C

分散介質之折射率：1.331

分散介質之黏度：0.893 cP

[表 7]

ζ 電位測定用研磨液	研磨粒	鹼性化合物	ζ 電位 (mV)
A	未經改質之膠體二氧化矽	KOH	-68.3
B	未經改質之膠體二氧化矽	TMAH	-68.6
C	經鋁酸鹽改質之改質膠體二氧化矽	KOH	-65.3
D	經鋁酸鹽改質之改質膠體二氧化矽	TMAH	-54.4
E	具有胺基之改質膠體二氧化矽	KOH	-70.9
F	具有胺基之改質膠體二氧化矽	TMAH	-51.9
G	具有磺酸基之改質膠體二氧化矽	KOH	-62.7
H	具有磺酸基之改質膠體二氧化矽	TMAH	-50.1

TMAH：氫氧化四甲基銨，KOH：氫氧化鉀

(實例 11～實例 16)

[半導體用研磨液之調製]

依照以下之順序，以表 8 中所示之添加量調配鋁酸鹽改質之二氧化矽及下述表 8 中所示之無機鹼性化合物，調製實例 11～實例 16 之各半導體用研磨液。另外，表 8 中所示之「鋁酸鹽改質之二氧化矽」是經鋁酸鹽改質之改質膠體二氧化矽，與上述 ζ 電位測定用研磨液 C 中所添加之

改質膠體二氧化矽相同。

於各研磨液之調製中，首先於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中添加作為無機鹼性化合物之氫氧化鉀以使 pH 成為 9。其次，分散入經鋁酸鹽改質之改質膠體二氧化矽作為研磨粒，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。進一步添加氫氧化鉀以使其成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

（實例 17）

如表 8 所示，以相當於研磨液整體之 50 質量%的純水溶解 1 質量%之 1,2,4-三唑，於其中添加氫氧化鉀直至 pH 成為 9。其次，分散入經鋁酸鹽改質之改質膠體二氧化矽作為研磨粒，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。添加氫氧化鉀直至 pH 成為 11，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。以此種方式進行而調製實例 17 之半導體基板用研磨液。

[pH 測定]

藉由以下之方法測定實例 11～實例 17 之各半導體用研磨液之 pH。將各半導體用研磨液之 pH 示於表 8。

（pH 之測定方法）

pH 計：橫河電機股份有限公司製造 Model pH81

校正：中性磷酸鹽 pH 緩衝液 pH 6.86（25℃）及硼酸鹽 pH 標準溶液（pH 9.18）（25℃）之 2 點校正測定溫度：25℃

磁力攪拌器：As One 公司製造之 HS-30D

測定順序：於使用長徑約 4 cm、短徑約 0.5 cm 之以氟樹脂塗層之攪拌子，以 500 rpm 攪拌研磨液之狀態下進行 pH 之測定。

測定時期：研磨液之調配之後

[半導體基板之研磨]

一面將調配之後的實例 11 之半導體基板用研磨液供給至研磨定盤之研磨布上，一面於將半導體基板按壓在研磨布上之狀態下，使研磨定盤相對於半導體基板而相對性旋轉，由此對半導體基板之表面進行研磨。而且，以與實例 11 同樣之方法，使用調配之後的實例 12～實例 17 之各研磨液對半導體基板進行研磨。研磨條件之詳細情況如下所示。

(研磨條件)

研磨裝置：Nano Factor 公司製造之 FACT-200 型

研磨布：NITTA HAAS 公司製造之 IC-1010

研磨定盤轉速：80 rpm

固持器轉速：無驅動裝置（自由旋轉）

研磨壓力：33.83 kPa (345 gf/cm²)

研磨液供給量：16 ml/min

研磨時間：5 min

半導體基板（被研磨物）：2 cm 見方之矽晶圓（P 型 <100>）

[清洗]

研磨後，利用聚乙烯醇製刷及超音波水進行半導體基

板之清洗。清洗後，用旋轉乾燥器使半導體基板乾燥。

[研磨速度之測定]

使用調配之後的實例 11～實例 17 之各半導體用研磨液，以上述方法對矽晶圓進行研磨後，測定隨著研磨的矽晶圓之重量的減少量。而且，由重量之減少量、晶圓面積、矽之比重及研磨時間測定研磨速度（單位：nm/min）。將測定結果示於表 2。另外，於矽晶圓之重量測定中使用分析用電子天平（Mettler 公司製造之 AB104）。測定溫度為 25℃，測定濕度為 40%RH 以上。矽比重為 2.33。

[表 8]

實例		11	12	13	14	15	16	17
鋁酸鹽改質之二氧化矽	一次粒徑 (nm)	17	17	17	17	17	35	17
	添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		0	0	0	0	0	0	1.0
鹼性化合物	化合物名	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀
	添加量 (wt%)	0.18	0.59	1.15	1.61	0.57	0.35	0.89
研磨液 pH		9.0	10.0	11.0	12.0	11.0	11.0	11.0
研磨速度 (nm/min)		235	336	379	398	408	365	558

（比較例 21～比較例 27）

依照以下順序，以表 9、表 10 中所示之添加量調配表 9、表 10 中所示之未經改質之膠體二氧化矽及鹼性化合物，調製比較例 21～比較例 27 之各半導體用研磨液。另外，表 9、表 10 中所示之二氧化矽均購自研磨粒廠商。

於各研磨液之調製中，首先於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，分散入未經改質之膠體二氧化矽作為研磨粒，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。進一步添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

（比較例 28）

如表 10 所示，於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中溶解 1 質量%之 1,2,4-三唑，於其中添加氫氧化鉀直至 pH 成為 9。其次，分散入未經改質之膠體二氧化矽作為研磨粒，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。添加氫氧化鉀直至 pH 成為 11，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。以此種方式進行而調製比較例 28 之半導體基板用研磨液。

（比較例 29～比較例 32）

依照以下順序，以表 10 中所示之添加量調配表 10 中所示之改質二氧化矽及鹼性化合物，調製比較例 29～比較例 32 之各半導體用研磨液。

於各研磨液之調製中，首先於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，分散入經改質之改質膠體二氧化矽作為研磨粒，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。進一步添加鹼性化合物直至 pH 成為 11，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

以與實例 11 同樣之方法，測定調配之後的比較例 21～比較例 32 之各半導體用研磨液之 pH。將測定結果示於表 9、表 10。

以與實例 11 同樣之方法，測定使用調配之後的比較例 21～比較例 32 之各半導體用研磨液之情形時的研磨速度。將測定結果示於表 9、表 10。

於圖 6 中表示實例 11～實例 14 及比較例 21～比較例 24 之各研磨液之 pH 與研磨速度。

[表 9]

比較例		21	22	23	24	25	26
二氧化矽	表面改質	未經改質	未經改質	未經改質	未經改質	未經改質	未經改質
	一次粒徑 (nm)	17	17	17	17	17	35
	研磨粒添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	5.0	0.5
鹼性化合物		氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		0	0	0	0	0	0
研磨液 pH		9.0	10.0	11.0	12.0	12.0	12.0
研磨速度 (nm/min)		151	280	329	355	426	321

[表 10]

比較例		27	28	29	30	31	32
二氧化矽	表面改質	未經改質	未經改質	磺酸基	磺酸基	胺基	胺基
	一次粒徑 (nm)	17	17	17	17	17	17
	研磨粒添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
鹼性化合物		氫氧化四甲基銨	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化四甲基銨	氫氧化鉀	氫氧化四甲基銨
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		0	1	0	0	0	0
研磨液 pH		11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
研磨速度 (nm/min)		311	475	229	55	282	273

可確認於實例 11～實例 14、實例 16 以及比較例 21～比較例 24、比較例 26、比較例 27、比較例 29～比較例 32 中，將研磨粒之添加量及 pH 同樣之實例與比較例進行對比之情形時，實例之研磨速度總是高於比較例之研磨速度。

可確認即使實例 17 之研磨粒之添加量及 pH 小於比較例 25，實例 17 之研磨速度亦高於比較例 25 之研磨速度。而且可確認實例 17 及比較例 28 均含有 1,2,4-三唑，即使兩者之研磨粒的一次粒徑、添加量及 pH 相等，實例 17 之研磨速度亦高於比較例 28 之研磨速度。

<第三半導體基板用研磨液>

(實例 18～實例 24)

[半導體用研磨液之調製]

依照以下順序，以表 11 中所示之添加量調配研磨粒

子、水溶性高分子（水溶性聚合物）、1,2,4-三唑、及鹼性化合物，調製實例 18～實例 24 之各半導體用研磨液。於各研磨液之調製中，使用 K 值不同之三種聚乙烯吡咯烷酮（PVP_K15、PVP_K30、PVP_K90）之任一種作為水溶性聚合物。其中，表示為 K15 等之 K 值是與分子量相關之黏性特性值，是藉由毛細管黏度計所測定之於 25°C 下之相對黏度值。

於各研磨液之調製中，首先使 1,2,4-三唑及聚乙烯吡咯烷酮（PVP）溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

[pH 測定]

藉由以下之方法測定實例 18～實例 24 之各半導體用研磨液之 pH。將各半導體用研磨液之 pH 示於表 11。

（pH 之測定方法）

pH 計：橫河電機股份有限公司製造之 Model pH81

校正：中性磷酸鹽 pH 緩衝液 pH 6.86（25°C）及硼酸鹽 pH 標準溶液（pH 9.18）（25°C）之 2 點校正

測定溫度：25°C

磁力攪拌器：As One 公司製造之 HS-30D

測定順序：於使用長徑約 4 cm、短徑約 0.5 cm 之以氟

樹脂塗層之攪拌子，以 500 rpm 攪拌研磨液之狀態下進行 pH 之測定。

測定時期：研磨液之調配之後（另外，所謂調配之後，是表示在半導體用研磨液之調整（調配）完成後小於 1 小時的時間內，下同。）

[半導體基板之研磨]

一面將調配之後的實例 18 之半導體基板用研磨液供給至研磨定盤之研磨布上，一面於將半導體基板按壓在研磨布上之狀態下，使研磨定盤相對於半導體基板而相對性旋轉，由此對半導體基板之表面進行研磨。而且，以與實例 18 同樣之方法，使用調配之後的實例 19～實例 24 之各研磨液對半導體基板進行研磨。研磨條件之詳細情況如下所示。

（研磨條件）

研磨裝置：Nano Factor 公司製造之 FACT-200 型

研磨布：NITTA HAAS 公司製造之 IC-1010

研磨定盤轉速：80 rpm

固持器轉速：無驅動裝置（自由旋轉）

研磨壓力：33.83 kPa（345 gf/cm²）

研磨液供給量：16 ml/min

研磨時間：5 min

半導體基板（被研磨物）：2 cm 見方之矽晶圓（P 型 <100>）

[清洗]

研磨後，利用聚乙烯醇製刷及超音波水進行半導體基板之清洗。清洗後，用旋轉乾燥器使半導體基板乾燥。

[研磨速度之測定]

使用調配之後的實例 18～實例 24 之各半導體用研磨液，以上述方法對矽晶圓進行研磨後，測定隨著研磨的矽晶圓之重量的減少量。而且，由重量之減少量、晶圓面積、矽之比重及研磨時間算出研磨速度（單位：nm/min）。將算出結果示於表 11。另外，於矽晶圓之重量測定中使用分析用電子天平（Mettler 公司製造之 AB104）。測定溫度為 25℃，測定濕度為 40%RH 以上。矽比重為 2.33。

[表面粗糙度評價]

使用實例 18～實例 24 之研磨液，以上述方法對矽晶圓進行研磨後，使用階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置，以下述條件測定矽晶圓之研磨面的算術平均粗糙度。將測定結果示於表 11。

（測定條件）

階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置：KLA Tencor 公司製造之 P16-OF

測定模式：粗糙度（Roughness）

測定長度：200 μm

測定速度：5 $\mu\text{m}/\text{sec}$

測定荷重：1 mg

[表 11]

實例	18	19	20	21	22	23	24
研磨 粒子	膠體二氧 化矽	膠體二氧 化矽	膠體二氧 化矽	膠體二氧 化矽	膠體二氧 化矽	膠體二氧 化矽	膠體二氧 化矽
添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶 性聚 合物	PVP_K15	PVP_K30	PVP_K90	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30
添加量 (wt%)	0.05	0.05	0.05	0.01	0.10	0.05	0.05
1,2,4-三唑添 加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
鹼性化合物	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化四 甲基銨	氫氧化鉀
研磨液 pH	11	11	11	11	11	11	9
研磨速度 (nm/min)	248	227	205	364	202	222	128
算術平均粗 糙度 (Å)	24.2	23.7	22.9	25.5	22.8	24.1	23.3
最大高度 (Å)	247.0	230.3	227.1	243.5	230.5	234.1	230.4

(比較例 33)

依照以下順序，以表 12 中所示之添加量調配下述表 12 中所示之研磨粒子、水溶性高分子（水溶性聚合物）、及無機鹼性化合物，調製比較例 33 之半導體用研磨液。另外，於比較例 33 之研磨液中並未添加 1,2,4-三唑。

於比較例 33 之研磨液之調製中，於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中溶解 0.05 質量%之聚乙烯吡咯烷酮（PVP_K30），於其中添加氫氧化鉀直至 pH 成為 9。其次，

分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加氫氧化鉀直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

(比較例 34)

依照以下順序，以表 12 中所示之添加量調配下述表 12 中所示之研磨粒子、1,2,4-三唑、及無機鹼性化合物，調製比較例 2 之半導體用研磨液。

另外，於比較例 34 之研磨液中並未添加聚乙烯吡咯烷酮。

於比較例 34 之研磨液之調製中，於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中溶解 0.5 質量%之 1,2,4-三唑，於其中添加氫氧化鉀直至 pH 成為 9。其次，分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加氫氧化鉀直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

(比較例 35)

依照以下順序，以表 12 中所示之添加量調配下述表 12 中所示之研磨粒子及無機鹼性化合物，調製比較例 35 之半導體用研磨液。另外，於比較例 35 之研磨液並未添加 1,2,4-三唑及聚乙烯吡咯烷酮。

於比較例 35 之研磨液之調製中，於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水添加氫氧化鉀直至 pH 成為 9。其次，

分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加氫氧化鉀直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

以與實例 18 同樣之方法，測定比較例 33～比較例 35 之各半導體用研磨液之 pH 及研磨速度、以及使用比較例 33～比較例 35 之各研磨液進行研磨後的半導體基板表面之算術平均粗糙度及最大高度。將測定結果示於表 12。

[表 12]

比較例		33	34	35
研磨粒子	粒子種類	膠體二氧化矽	膠體二氧化矽	膠體二氧化矽
	添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5
水溶性聚合物	聚合物種類	PVP_K30	-	-
	添加量 (wt%)	0.05	-	-
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		-	0.5	-
鹼性化合物		氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀
研磨液 pH		11	11	11
研磨速度 (nm/min)		126	458	279
算術平均粗糙度 (Å)		24.6	27.0	33.2
最大高度 (Å)		236.4	276.8	347.6

可確認於實例 19 中，與除不含 1,2,4 三唑以外其它與實例 19 相同之比較例 33 相比，研磨速度高，算術平均粗糙度及最大高度小。可確認於比較例 34、比較例 35 中，與實例 18～實例 24 相比，算術平均粗糙度及最大高度較大。由以上可確認：於本發明中，可以較高之研磨速度將

半導體基板之表面研磨加工為凹凸較少之平滑表面。

<第四半導體基板用研磨液>

(實例 25～實例 36)

[半導體用研磨液之調製]

依照以下順序，以表 13 中所示之添加量調配研磨粒子、水溶性高分子（水溶性聚合物）、1,2,4-三唑、及鹼性化合物，調製實例 25～實例 36 之各半導體用研磨液。於各研磨液之調製中，使用聚乙烯吡咯烷酮（PVP_K30）作為水溶性聚合物。K 值是與分子量相關之黏性特性值，是藉由毛細管黏度計所測定之於 25℃ 下之相對黏度值。

於各研磨液之調製中，首先使 1,2,4-三唑及聚乙烯吡咯烷酮（PVP）溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，分散入 0.3 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

[pH 測定]

以與實例 18 同樣之方式測定實例 25～實例 36 之各半導體用研磨液之 pH。將各半導體用研磨液之 pH 示於表 13。

[粗研磨半導體基板之調整]

以下述條件對直徑為 300 mm 之矽晶圓進行研磨，調整表面經粗研磨之矽晶圓。

研磨晶圓：300 mm 矽晶圓

研磨機：Reflexion (Applied Materials 公司製造)

研磨定盤轉速：123 rpm

固持器轉速：117 rpm

研磨壓力：13.7 kPa

研磨液供給量：250 ml/min

研磨墊：SUBA600 (NITTA HAAS 公司製造)

研磨液：二氧化矽研磨粒 (一次粒徑為 17 nm) 0.5%、
氫氧化四甲基銨 (以下稱為「TMAH」、pH 為 10.5

研磨時間：90 sec

[半導體基板之研磨]

一面將調配之後的實例 25 之半導體基板用研磨液供給至研磨定盤之研磨布上，一面於將半導體基板按壓在研磨布上之狀態下，使研磨定盤相對於半導體基板而相對性旋轉，由此對半導體基板之表面進行研磨。而且，以與實例 25 同樣之方法，使用調配之後的實例 26～實例 36 之各研磨液對半導體基板進行研磨。研磨條件之詳細情況如下所示。

(研磨條件)

研磨晶圓：上述所製成之粗研磨後之 300 mm 矽晶圓

研磨機：Reflexion (Applied Materials 公司製造)

研磨定盤轉速：123 rpm

固持器轉速：117 rpm

研磨壓力：9.7 kPa

研磨液供給量：250 ml/min

研磨墊：Supreme RN-H Pad 30.5" D PJ；CX01（NITTA HAAS 公司製造）

研磨時間：10 min

[清洗]

以下述條件清洗所述研磨後之晶圓。

清洗機：MESA（Applied Materials 公司製造）

清洗液：氫氧化銨 0.06 vol%

刷清洗時間：60 sec

[缺陷數及霧度值之測定]

使用實例 25～實例 36 之研磨液，以上述方法對矽晶圓進行研磨，加以清洗後，使用下述裝置測定表示為缺陷數及霧度（HAZE）值之值。將測定結果示於表 13。

缺陷檢查裝置：LS6700（日立電子工程公司製造）

步驟條件檔案（測定參數）：VeM10L

缺陷測定範圍：0.1 μm ～3.0 μm

投光條件：垂直

[表 13]

實例		25	26	27	28	29	30
研磨 粒子	一次粒徑 (nm)	17	17	17	17	17	17
	添加量 (wt%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水 溶 性 聚 合 物	聚合物種類	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30
	添加量 (wt%)	0.005	0.01	0.025	0.05	0.10	0.025
1,2,4-三唑添加 量 (wt%)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
鹼性化合物		氫氧化四 甲基銨	氫氧化四 甲基銨	氫氧化四 甲基銨	氫氧化四 甲基銨	氫氧化四 甲基銨	氫氧化四 甲基銨
研磨液 pH		10	10	10	10	10	10
缺陷		22500	14625	11679	12567	23624	18253
霧度		132	132	134	135	145	155

實例		31	32	33	34	35	36
研 磨 粒 子	一次粒徑 (nm)	17	17	17	17	17	17
	添加量 (wt%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水 溶 性 聚 合 物	聚合物種類	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30
	添加量 (wt%)	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
1,2,4-三唑添加 量 (wt%)		0.5	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2
鹼性化合物		氫氧化四 甲基銨	氫氧化四 甲基銨	氫氧化鉀	氫氧化銨	氫氧化四 甲基銨	氫氧化四 甲基銨
研磨液 pH		10	10	10	10	9	11
缺陷		15532	15325	15667	11234	13525	18897
霧度		136	137	148	135	133	141

(比較例 36～比較例 39)

[半導體用研磨液之調製]

依照以下順序，以表 14 中所示之添加量調配研磨粒子、水溶性高分子（水溶性聚合物）、1,2,4-三唑、及鹼性化合物，調製比較例 36～比較例 39 之各半導體用研磨液。於各研磨液之調製中，使用聚乙烯吡咯烷酮（PVP_K30）作為水溶性聚合物。K 值是與分子量相關之黏性特性值，是藉由毛細管黏度計所測定之於 25℃ 下之相對黏度值。

於各研磨液之調製中，首先使 1,2,4-三唑及聚乙烯吡咯烷酮（PVP）溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，分散入 0.3 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

以與實例 25 同樣之方法，測定比較例 36～比較例 39 之各半導體用研磨液之 pH、以及使用比較例 36～比較例 39 之各研磨液的研磨後之矽晶圓表面之缺陷數及霧度值。將測定結果示於表 14。

[表 14]

比較例		36	37	38	39
研磨粒子	一次粒徑 (nm)	17	17	17	17
	添加量 (wt%)	0.3	0.3	0.3	0.3
水溶性聚合物	聚合物種類	-	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30
	添加量 (wt%)	-	0.025	1.00	0.025
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		0.2	-	0.2	0.2
鹼性化合物		氫氧化四 甲基銨	氫氧化四甲 基銨	氫氧化四甲基 銨	氫氧化鉀
研磨液 pH		10	10	10	13
缺陷		測定極限 以上	27467	測定極限以上	測定極限以 上
霧度		測定極限 以上	194	測定極限以上	測定極限以 上

可確認於實例 25～實例 36 中，與比較例 36～比較例 39 相比，缺陷數少，且成為表面粗糙度之指標的霧度值亦小，且可消除凹凸。

<第五半導體基板用研磨液>

(實例 37～實例 44)

[半導體用研磨液之調製]

依照以下順序，以表 15 中所示之添加量調配研磨粒子、水溶性高分子（水溶性聚合物）、1,2,4-三唑、及鹼性化合物，調製實例 37～實例 44 之各半導體用研磨液。於各研磨液之調製中，使用使用 K 值不同之三種聚乙炔吡咯烷酮（PVP_K15、PVP_K30、PVP_K90）之任一種作為水溶性聚合物。K 值是與分子量相關之黏性特性值，是藉由

毛細管黏度計所測定之於 25℃ 下之相對黏度值。

於各研磨液之調製中，首先使 1,2,4-三唑及聚乙烯吡咯烷酮（PVP）溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

[pH 測定]

以與實例 18 同樣之方式進行而測定實例 37～實例 44 之各半導體用研磨液之 pH。將各半導體用研磨液之 pH 示於表 15。

[半導體基板之研磨]

一面將調配之後的實例 37 之半導體基板用研磨液供給至研磨定盤之研磨布上，一面於將半導體基板按壓在研磨布上之狀態下，使研磨定盤相對於半導體基板而相對性旋轉，由此對半導體基板之表面進行研磨。而且，以與實例 37 同樣之方法，使用調配之後的實例 38～實例 44 之各研磨液對半導體基板進行研磨。研磨條件之詳細情況如下所示。

（研磨條件）

研磨晶圓：研磨後之 300 mm 矽晶圓

研磨機：Reflexion（Applied Materials 公司製造）

研磨定盤轉速：123 rpm

固持器轉速：117 rpm

研磨壓力：13.7 kPa

研磨液供給量：250 ml/min

研磨墊：MH-S15C (NITTA HAAS 公司製造)

[清洗]

以下述條件清洗所述研磨後之晶圓。

清洗機：MESA (Applied Materials 公司製造)

清洗液：氫氧化銨 0.06 vol%

刷清洗時間：60 sec

[研磨速度之測定]

以上述方法對矽晶圓進行研磨後，測定隨著研磨的矽晶圓之重量的減少量。而且，由重量之減少量、晶圓面積 (706.5 cm^2)、矽之比重及研磨時間算出研磨速度 (單位：nm/min)。另外，於矽晶圓之重量測定中使用分析用電子天平 (Mettler 公司製造之 AB104)。測定溫度為 25°C ，測定濕度為 40%RH 以上。矽比重為 2.33。將測定結果示於表 15。

[表面粗糙度評價]

以上述方法對矽晶圓進行研磨後，使用階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置，於以下之條件下進行矽晶圓之研磨面之缺陷評價。另外，將粗晶圓之目標研磨量設為 $L(\text{nm})$ 、將粗晶圓之初始階差 (最大高度) 設為 $R_{t0}(\text{nm})$ 及將經粗研磨之粗晶圓之階差 (最大高度) 設為 $R_{t1}(\text{nm})$ 。將測定結果示於表 15。

(測定條件)

階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置：KLA Tencor 公司製造之 P16-OF

測定模式：粗糙度 (Roughness)

測定長度：5 mm

測定荷重：1 mg

[表 15]

實例		37	38	39	40
研磨粒子	一次粒徑 (nm)	36	17	17	17
	添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶性聚合物	聚合物種類	PVP_K15	PVP_K30	PVP_K90	PVP_K30
	添加量 (wt%)	0.05	0.05	0.05	0.01
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		0.5	0.5	0.5	α5
鹼性化合物		氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀
研磨液 pH		11	11	11	11
覆面研磨速度 (nm/min)		218	205	192	372
最大高度 Rt (nm)	研磨前 (Rt ₀)	1083	1077	1065	1082
	研磨後 (Rt ₁)	70	59	58	72
L (nm)		1233	1250	1153	1220
L/ (Rt ₀ -Rt ₁)		1.22	1.23	1.14	1.21

實例		41	42	43	44
研磨粒子	一次粒徑 (nm)	17	17	17	36
	添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶性聚合物	聚合物種類	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30
	添加量 (wt%)	0.10	0.05	0.05	0.05
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		0.5	0.5	0.5	0.5
鹼性化合物		氫氧化鉀	氫氧化四甲基銨	氫氧化鉀	氫氧化鉀
研磨液 pH		11	11	9	11
覆面研磨速度 (nm/min)		168	210	128	201
最大高度 Rt (nm)	研磨前 (Rt ₀)	1088	1059	1074	1077
	研磨後 (Rt ₁)	52	48	49	57
L (nm)		1179	1227	1264	1286
L/ (Rt ₀ -Rt ₁)		1.14	1.21	1.23	1.26

(比較例 40～比較例 42)

[半導體用研磨液之調製]

依照以下順序，以表 16 中所示之添加量調配研磨粒子、1,2,4-三唑、及鹼性化合物，調製比較例 40～比較例 42 之各半導體用研磨液。

於各研磨液之調製中，首先使 1,2,4-三唑溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，於比較例 40 中，分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 36 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直

至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。於比較例 41 中，分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 7 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。於比較例 42 中，分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。另外，於比較例比較例 42 中並未添加 1,2,4-三唑。

以與實例 37 同樣之方法，進行比較例 40～比較例 42 之各半導體用研磨液之 pH 測定、以及使用比較例 40～比較例 42 之各研磨液對矽晶圓進行研磨時之研磨速度測定、及表面粗糙度評價。將測定結果示於表 16。

[表 16]

比較例		40	41	42
研磨粒子	一次粒徑 (nm)	36	7	17
	添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5
水溶性聚合物	聚合物種類	-	-	-
	添加量 (wt%)	-	-	-
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		0.5	0.5	-
鹼性化合物		氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀
研磨液 pH		11	11	11
覆面研磨速度 (nm/min)		482	550	284
最大高度 Rt (nm)	研磨前 (Rt ₀)	1087	1080	1065
	研磨後 (Rt ₁)	197	1077	171
L (nm)		1258	基本為 0	1153
L / (Rt ₀ -Rt ₁)		1.41	-	1.29

於實例 37～實例 44 中，與比較例 40～比較例 42 相比，相對於研磨量 L 之研削痕的消除效率優異，且研磨後之研削痕深度 R_{t1} 較小。即，可確認可以較少之研磨量消除凹凸。

關於實例 37 與比較例 40 之研磨液，為了對研磨量 L 與研削痕消除性方面進行更詳細之研究，重新實施研磨(分別為實例 45、比較例 43)。對預先具有 1000 nm 前後深度之研削痕的矽晶圓分 7 次進行研磨，分別測定各研磨量 L 中之自晶圓中心起 0 mm 之部分 (Center, 中心)、自晶圓中心起 60 mm 之部分 (Middle, 中部)、自晶圓中心起 120 mm 之部分 (Edge1, 邊緣 1) 及自晶圓中心起 140 mm 之部分 (Edge2, 邊緣 2) 的最大高度 Rt 而進行評價。將評

價結果示於表 17 和表 18 以及圖 11 和圖 12 中。

[表 17]

實例 45								
研磨次數 (次)	0	1	2	3	4	5	6	7
研磨後之晶圓厚度 (μm)	760.917	760.547	760.11	759.684	759.313	758.937	758.53	758.226
L (nm)	0	371	808	1233	1604	1981	2388	2692
最大高度 Rt (nm)	中心	907	205	63	43	41	41	37
	中部	996	660	78	36	35	32	31
	邊緣 1	1060	401	140	90	76	75	72
	邊緣 2	1370	752	87	110	95	78	76

[表 18]

比較例 43								
研磨次數 (次)	0	1	2	3	4	5	6	7
研磨後之晶圓厚度 (μm)	752.834	752.446	751.638	750.38	748.685	746.592	744.066	741.115
L (nm)	0	388	808	1258	1695	2093	2526	2951
最大高度 Rt (nm)	中心	882	370	205	181	132	62	83
	中部	1022	697	360	283	140	55	52
	邊緣 1	1005	620	278	130	160	88	55
	邊緣 2	1440	792	260	192	180	112	66

可知於實例 45 中，與比較例 43 相比，相對於研磨量 L 之最大高度 Rt 在較早的階段變低，研削痕之消除效率優異。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護

範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示從調製實例 1～實例 4 及先前例(比較例 1～比較例 11) 之各研磨液的時間點開始起 24 小時後各研磨液之 pH 變化量的圖表。

圖 2 是表示實例 1～實例 4 及先前例(比較例 1～比較例 11) 之各研磨液的調整之後的研磨速度、以及從調製各研磨液之時間點開始起 24 小時後各研磨液之研磨速度的圖表。

圖 3 是表示各研磨液中之研磨粒(二氧化矽)之添加量、與自調製各研磨液之時間點開始起 24 小時後各研磨液之 pH 變化量之關係的圖表。

圖 4 是表示實例 9 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 5 是表示比較例 20 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 6 是表示實例 11～實例 14 與先前例(比較例 21～比較例 24) 之研磨液的 pH 與研磨速度之圖表。

圖 7 是表示實例 19 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 8 是表示比較例 33 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 9 是表示比較例 34 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 10 是表示比較例 35 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 11 是表示實例 45 之研磨量 L 與最大高度 R_t 之關係的圖表。

圖 12 是表示比較例 43 之研磨量 L 與最大高度 R_t 之關係的圖表。

圖 13 (a)、圖 13 (b)、圖 13 (c) 是表示本發明之一實施形態之半導體基板的研磨方法的概略剖面圖。

圖 14 是表示通常的矽晶圓的加工步驟的流程表。

圖 15 (a)、圖 15 (b)、圖 15 (c)、圖 15 (d) 是表示通常的矽晶圓的研磨步驟的模式圖。

圖 16 (a) 是表示矽晶圓之通常的再生步驟的流程表，圖 16 (b) 是表示使用本發明之一實施形態之半導體基板的研磨方法之情形時的矽晶圓之再生步驟的流程表。

圖 17 是表示第三半導體基板用研磨液～第五半導體基板用研磨液中的 1,2,4-三唑及水溶性高分子之含量的圖表。

【主要元件符號說明】

1：半導體基板

2：配線用金屬

3：矽損傷層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99112311

C9K 3/14 (2006.01)

※申請日：99.4.20

※IPC 分類：

H01L 21/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

半導體基板用研磨液及半導體基板的研磨方法

POLISHING AGENT FOR SEMICONDUCTOR
SUBSTRATE AND METHOD FOR POLISHING
SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

二、中文發明摘要：

本發明是有關於一種半導體基板用研磨液，其含有研磨粒子、1,2,4-三唑、鹼性化合物，所述鹼性化合物是含氮鹼性化合物或無機鹼性化合物，所述鹼性化合物的含量為0.1 質量%以上，pH 為9 以上且12 以下。

三、英文發明摘要：

This invention relates to a polishing agent for semiconductor substrate including abrasive particles, a 1,2,4-triazole, and a basic compound, wherein the basic compound is a basic compound containing nitrogen or is an inorganic basic compound, and a content of the basic compound is 0.1 mass % or more, and a pH is from 9 to 12.

七、申請專利範圍：

1. 一種半導體基板用研磨液，其含有研磨粒子、1,2,4-三唑、鹼性化合物，

所述鹼性化合物是含氮鹼性化合物或無機鹼性化合物，

所述鹼性化合物的含量為 0.1 質量%以上，

pH 為 9 以上且 12 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述含氮鹼性化合物含有氫氧化銨或氫氧化四甲基銨。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述無機鹼性化合物含有氫氧化鉀或氫氧化鈉。

4. 一種半導體基板用研磨液，其含有表面經鋁酸鹽改質之改質二氧化矽、無機鹼性化合物，

所述改質二氧化矽之含量為 0.01 質量%以上且 1.5 質量%以下，

pH 為 9 以上且 12 以下。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述改質二氧化矽之一次粒徑為 7 nm~50 nm。

6. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述無機鹼性化合物含有氫氧化鉀或氫氧化鈉。

7. 如申請專利範圍第4項至第6項中任一項所述之半導體基板用研磨液，其中，

更含有1,2,4-三唑。

8. 一種半導體基板的研磨方法，其是用以形成矽貫通電極的半導體基板的研磨方法，其包括：

在矽基板之其中一個面上形成凹部之步驟；

使金屬埋入至所述凹部之步驟；

對所述矽基板之另一個面進行背面研磨之步驟；

使用如申請專利範圍第1項至第7項中任一項所述之半導體基板用研磨液，對所述另一個面進行研磨以使所述金屬露出之研磨步驟。

9. 一種半導體基板的研磨方法，其包括：

將對矽單晶晶塊進行切片而所得的矽晶圓磨削（lapping）或研磨（grinding）後，對該矽晶圓進行蝕刻，準備粗晶圓之步驟；

使用如申請專利範圍第1項至第7項中任一項所述之半導體基板用研磨液，對所述粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟。

10. 一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體基板的研磨方法，其包括：

對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻之步驟；

使用如申請專利範圍第1項至第7項中任一項所述之半導體基板用研磨液，對所述經濕式蝕刻之矽晶圓進行研

磨之粗研磨步驟。

11. 一種半導體基板用研磨液，其含有：研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，

pH 為 9 以上且 12 以下。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述水溶性高分子之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.001 質量%以上且 10 質量%以下。

13. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述 1,2,4-三唑之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.01 質量%以上且 10 質量%以下。

14. 一種半導體基板用研磨液，其含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，

所述 1,2,4-三唑之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下，

所述水溶性高分子之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.001 質量%以上且 0.1 質量%以下，

pH 為 9 以上且 12 以下。

15. 一種半導體基板的研磨方法，其包括：

將對矽單晶晶塊進行切片而所得的矽晶圓磨削或研磨後，對該矽晶圓進行蝕刻，準備粗晶圓之步驟；

對所述粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟；

使用如申請專利範圍第 11 項至第 14 項中任一項所述

之半導體基板用研磨液，對所述粗研磨步驟後的矽晶圓進一步進行研磨的精加工研磨步驟。

16. 一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體基板的研磨方法，其包括：

對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻之步驟；

對所述經濕式蝕刻之矽晶圓進行研磨之粗研磨步驟；

使用如申請專利範圍第 11 項至第 14 項中任一項所述之半導體基板用研磨液，對所述粗研磨步驟後的矽晶圓進一步進行研磨的精加工研磨步驟。

17. 一種半導體基板用研磨液，其含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，

所述 1,2,4-三唑之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.2 質量%以上且 3.0 質量%以下，

所述水溶性高分子之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.01 質量%以上且 0.2 質量%以下，

pH 為 9 以上且 12 以下。

18. 一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體基板的研磨方法，其包括：

對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻後，對該矽晶圓進行研磨而準備粗晶圓之步驟；

使用如申請專利範圍第 11 項至第 13 項或第 17 項中任一項所述之半導體基板用研磨液，對所述粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述之半導體基板的研磨

方法，其中，

於所述粗研磨步驟中，於將所述粗晶圓之研磨量設為 L (nm)、將該粗晶圓之初始階差設為 R_{t0} (nm) 及將經粗研磨之該粗晶圓之階差設為 R_{t1} (nm) 之情形時，

在滿足 $R_{t0} \leq L \leq R_{t0} \times 1.3$ 且研磨粗晶圓僅 L (nm) 時，同時滿足 $L / (R_{t0} - R_{t1}) \leq 1.3$ 及 $R_{t1} \leq 100$ (nm)。

20. 如申請專利範圍第 18 項或第 19 項所述之半導體基板的研磨方法，其更包含：

使用研磨液對所述粗研磨步驟後之所述粗晶圓進行研磨之精加工研磨步驟，

所述研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，

pH 為 9 以上且 12 以下。

21. 如申請專利範圍第 18 項或第 19 項所述之半導體基板的研磨方法，其更包含：

使用研磨液對所述粗研磨步驟後之所述粗晶圓進行研磨之精加工研磨步驟，

所述研磨液含有研磨粒子、1,2,4-三唑、水溶性高分子、鹼性化合物，

所述 1,2,4-三唑之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下，

所述水溶性高分子之含量相對於半導體基板用研磨液之總質量為 0.001 質量%以上且 0.1 質量%以下，

pH 為 9 以上且 12 以下。

22. 如申請專利範圍第 11 項至第 14 項或第 17 項中任一項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述水溶性高分子是非離子性高分子。

23. 如申請專利範圍第 22 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述非離子性高分子是選自聚乙烯吡咯烷酮及聚乙烯吡咯烷酮之共聚物的至少一種。

24. 如申請專利範圍第 11 項至第 14 項、第 17 項、第 22 項或第 23 項中任一項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述水溶性高分子是包含選自聚乙烯吡咯烷酮及聚乙烯吡咯烷酮之共聚物的至少一種的混合物。

25. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項、第 11 項至第 14 項、第 17 項、第 22 項至第 24 項中任一項所述之半導體基板用研磨液，其中，

作為研磨對象的半導體基板是矽或者於基板構成中包含矽的基板。

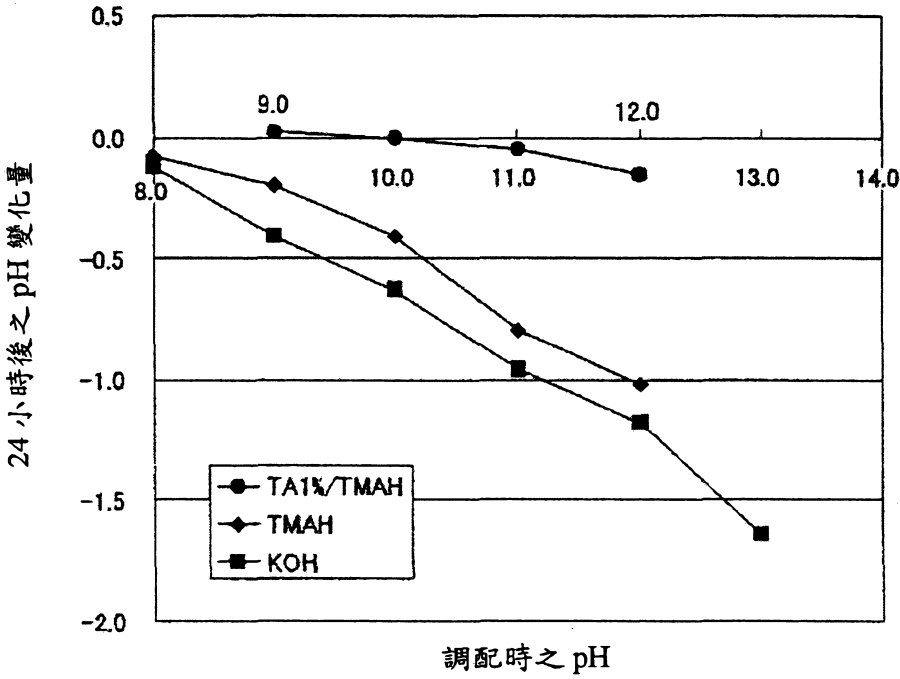


圖 1

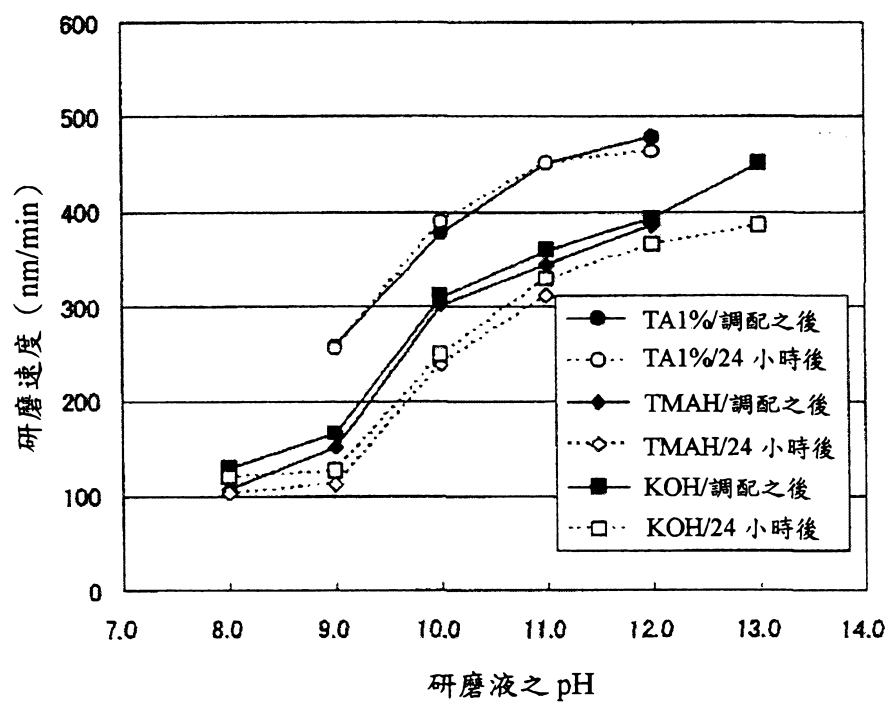


圖 2

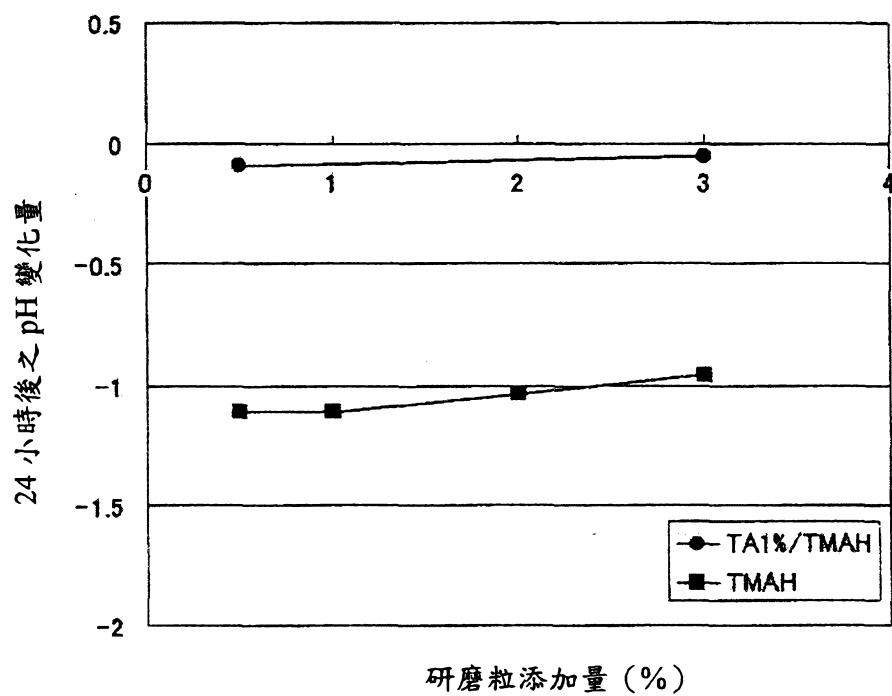
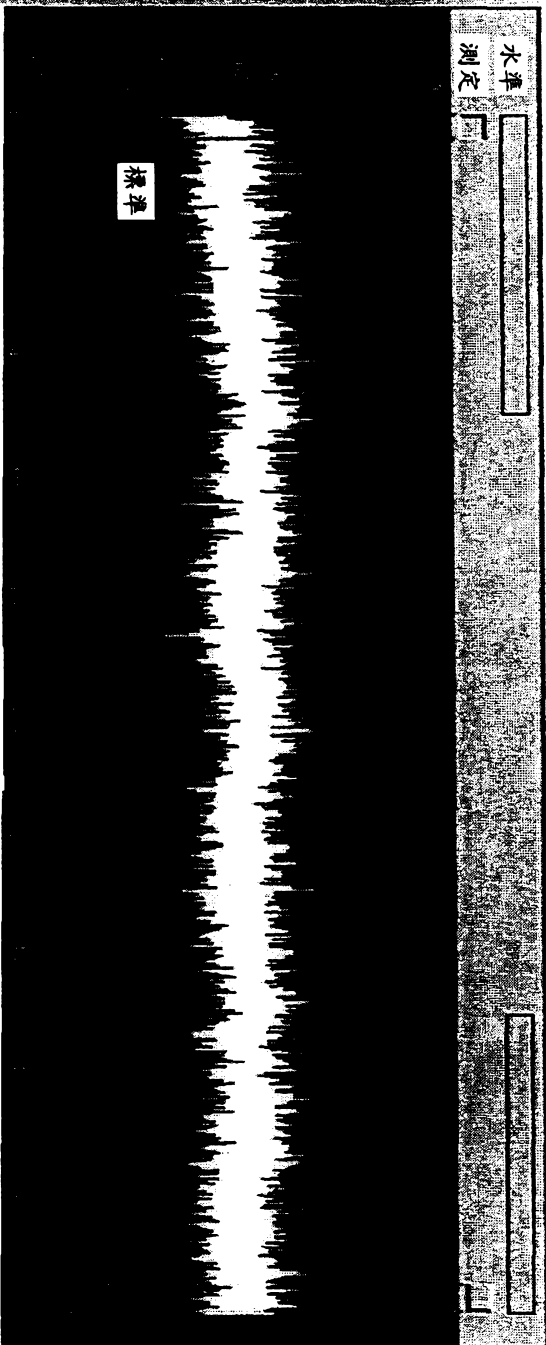


圖 3

配方	RA_TANAKA_...
位置名稱	
長度	200.00 μ m
速度	5.00 μ m/s
方向	→
重複	1
重力	1 mg
游標	
左	右
測定	0.000 185.2
增量	4.280 188.7
標準	0.000 150.0
增量	50.00 200.0
標準	0.000
基	-24.9 A
左	-37 A
右	21.2 A
斜	

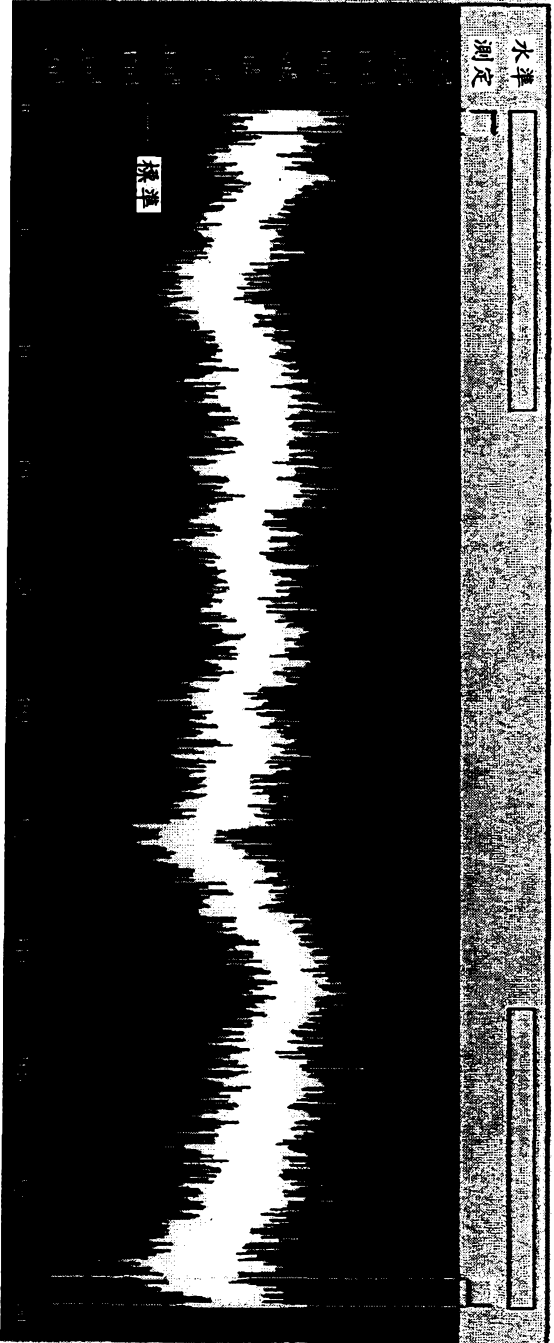


掃描長度

圖 4

配方 RA 1AWAA
位置名稱
長度 200.00 um
長速度 5.00 um/s
方向 1
重複 1
力 1 mg

游標	左	右
測定	0.000	185.2
增量	4.280	189.7
水準	0.000	180.0
增量	50.00	200.0
基準	0.000	
左高	49.5 A	
右高	-28.3 A	
斜高	-78.8 A	



掃描長度

圖 5

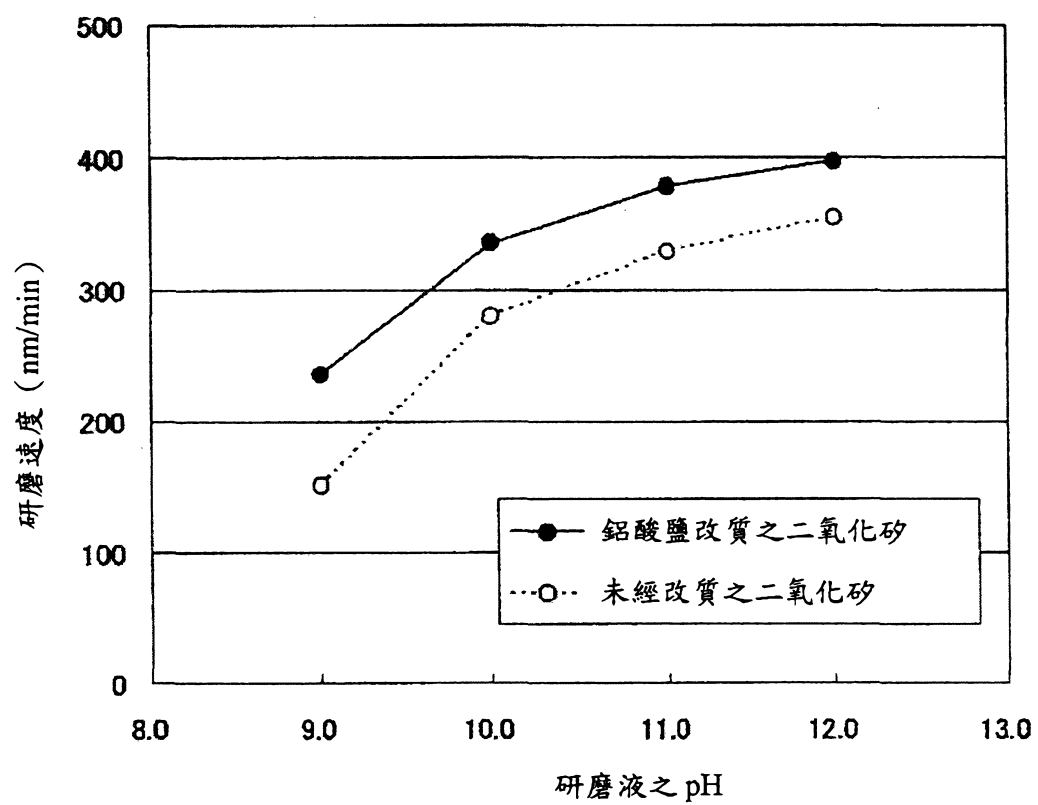


圖 6

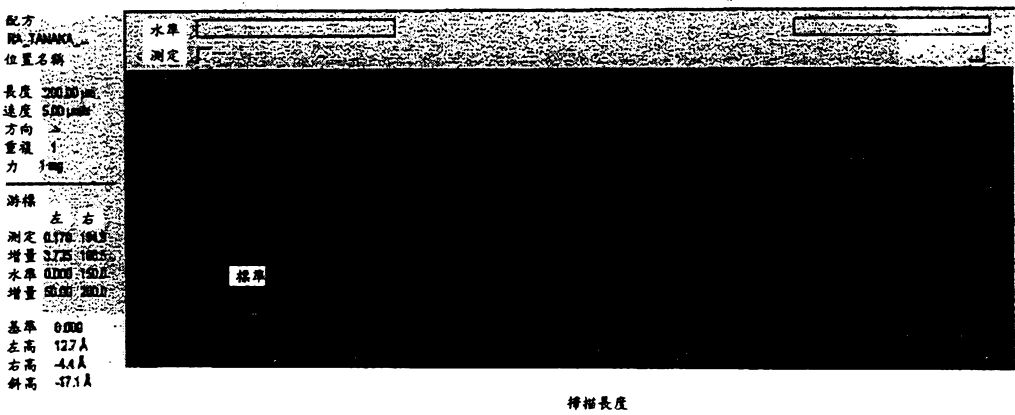


圖 7

201042019

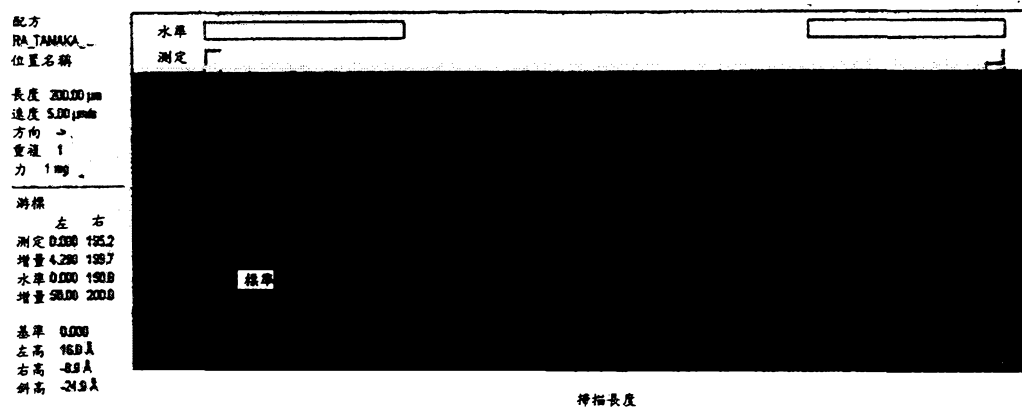


圖 8

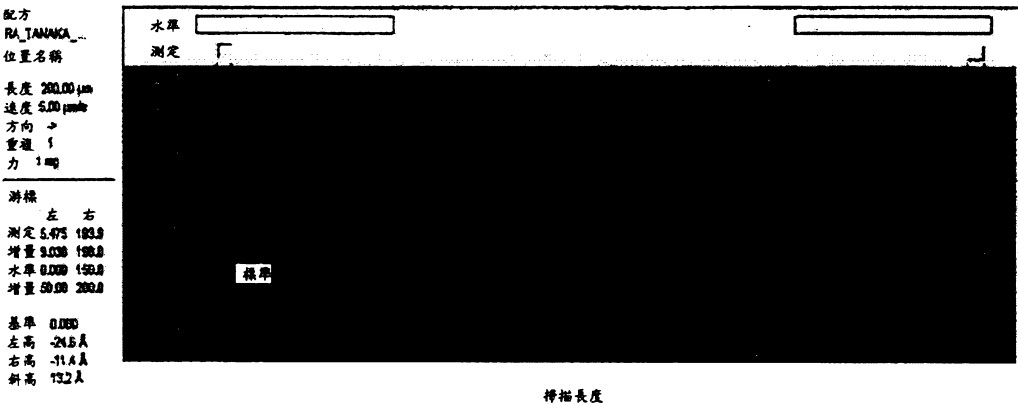


圖 9

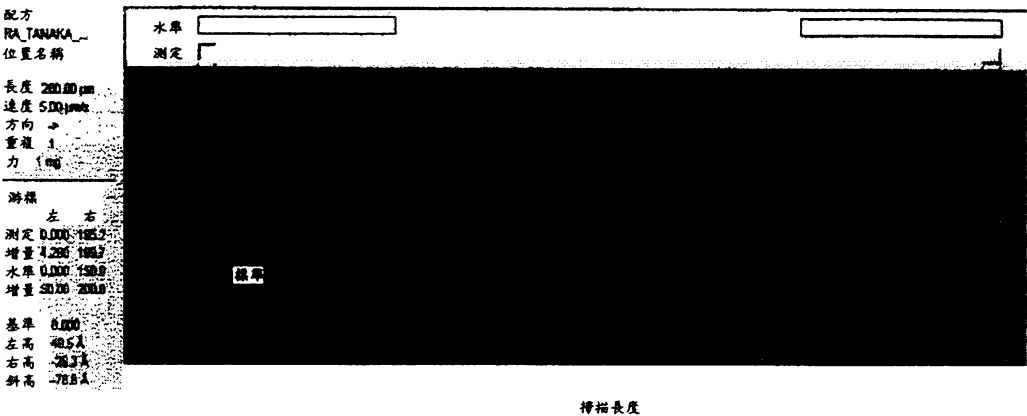


圖 10

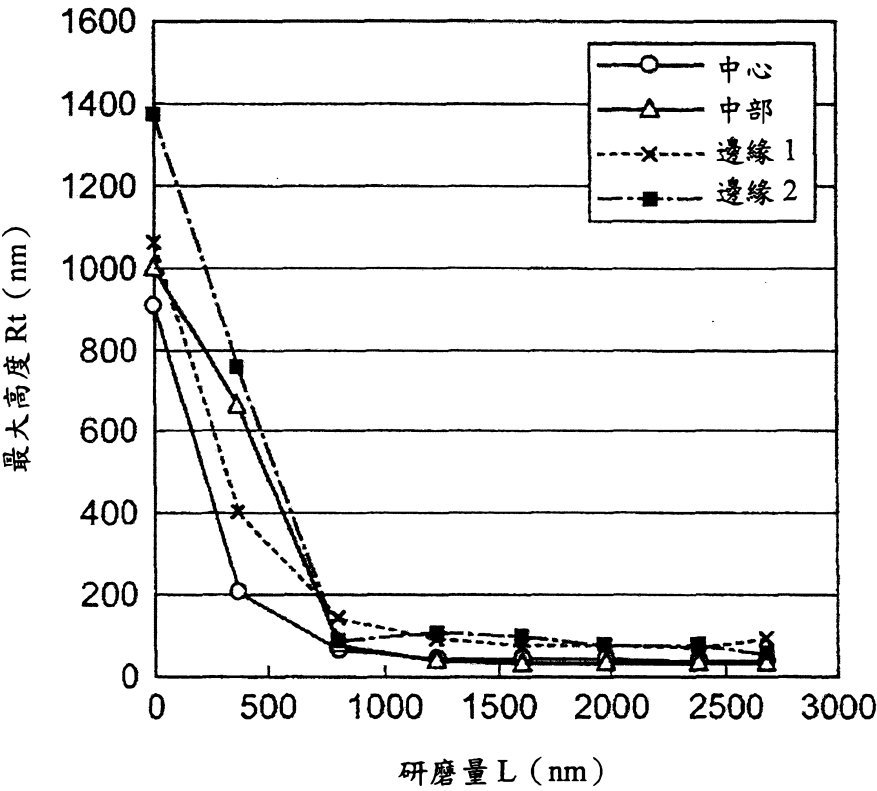


圖 11

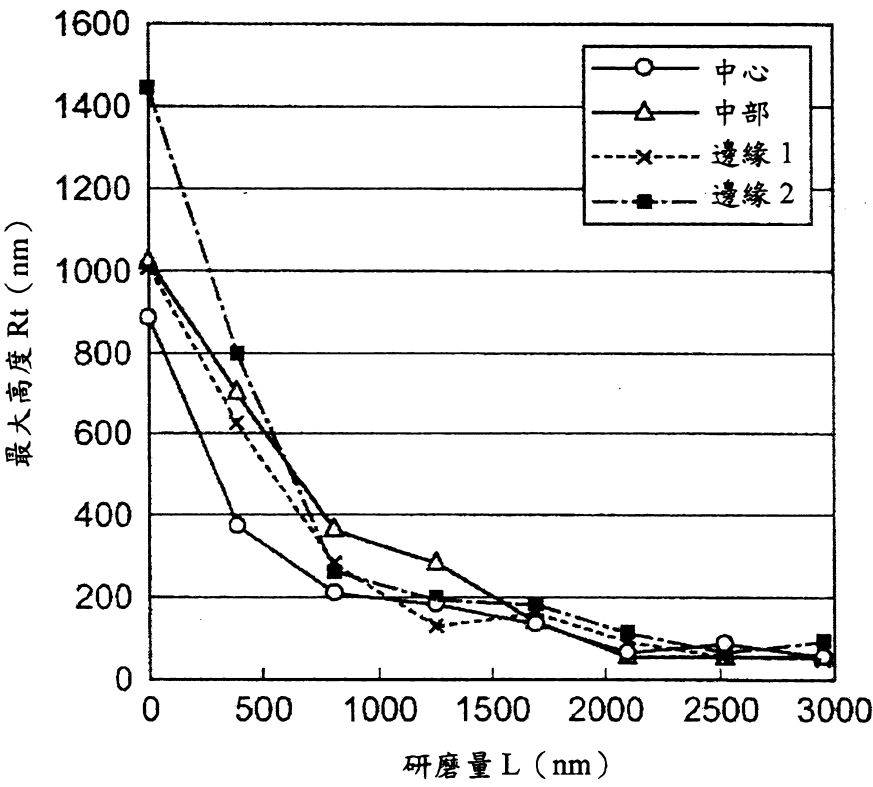


圖 12

O

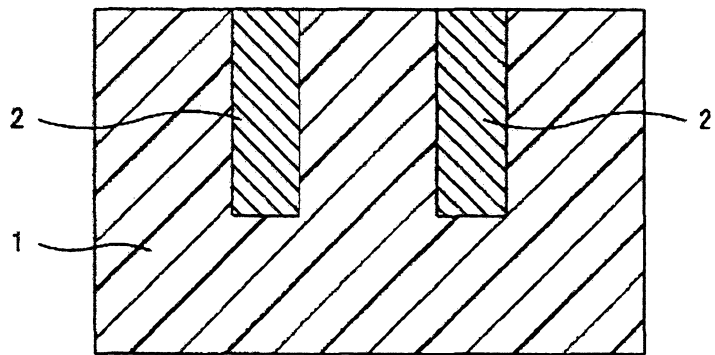


圖 13(a)

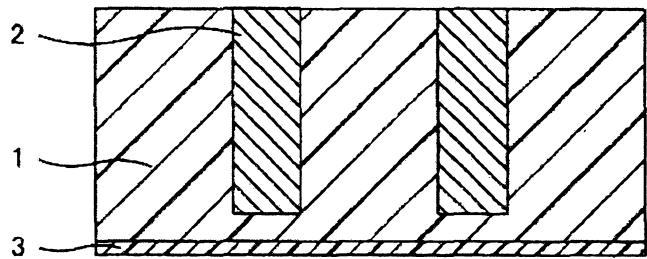


圖 13(b)

O

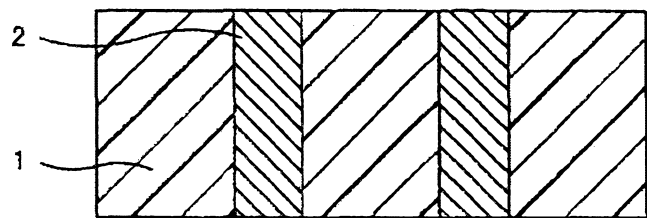


圖 13(c)

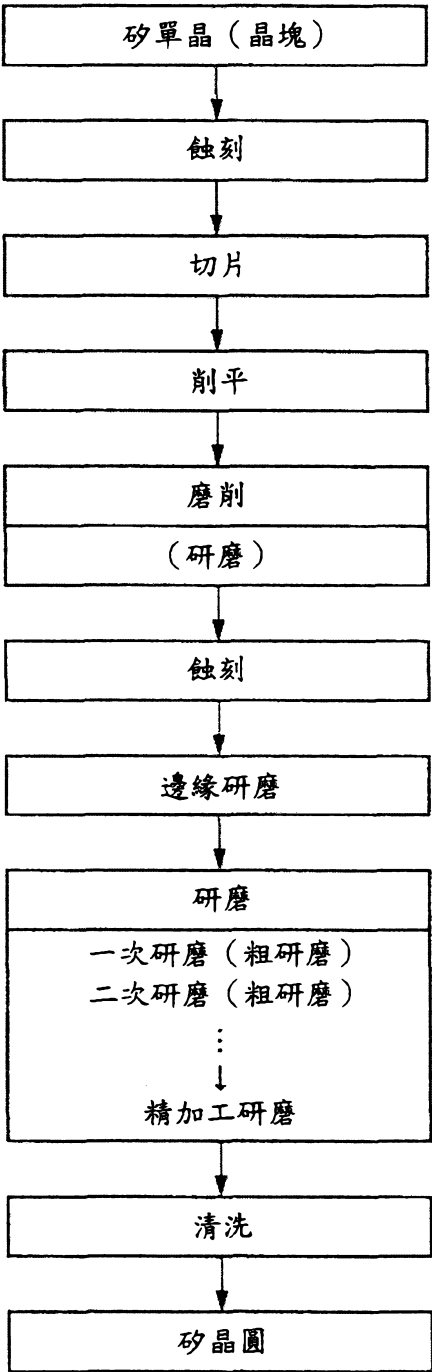


圖 14

0

圖 15(a)



圖 15(b)

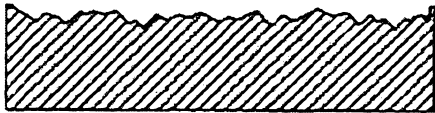
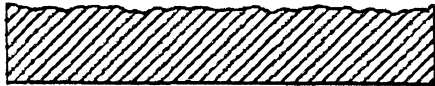


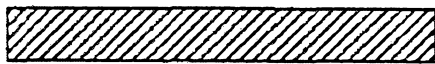
圖 15(c)



粗研磨

0

圖 15(d)



精加工研磨

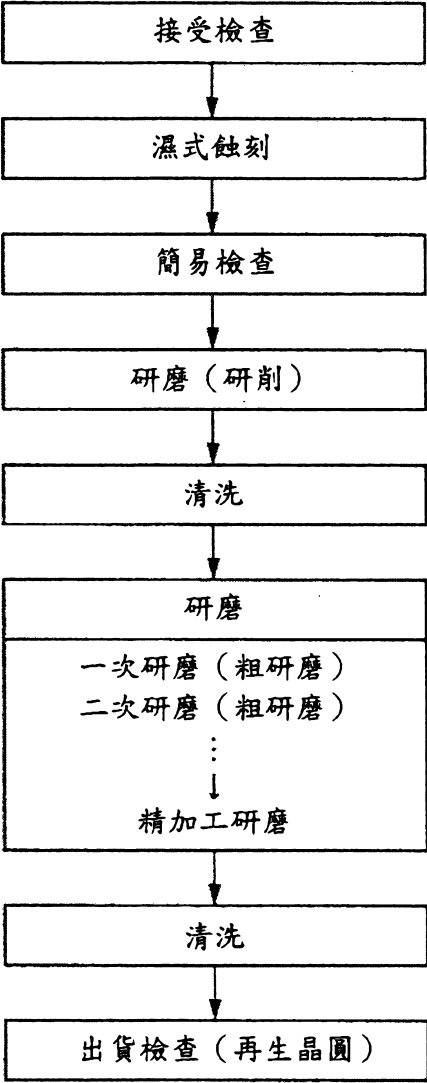


圖 16(a)

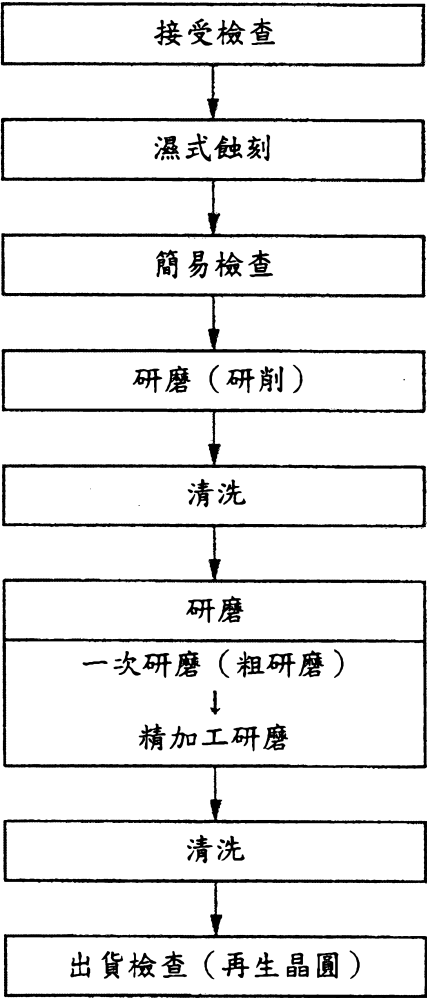


圖 16(b)

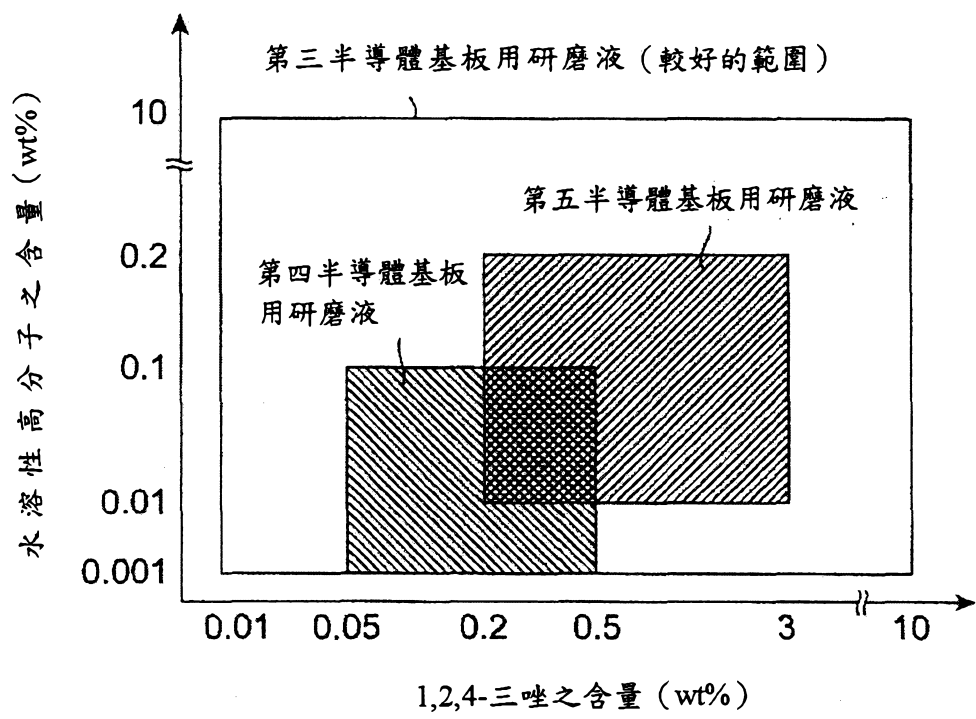


圖 17

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

(pH)

於第四實施形態中，自減少由於異物附著於矽基板表面等而造成之缺陷的觀點而言，pH 為 9 以上，更佳的是 pH 為 9.5 以上。而且，自抑制由於過度蝕刻所造成之缺陷之產生的觀點而言，pH 為 12 以下，較佳的是 11 以下，更佳的是 10.5 以下。

(1,2,4-三唑)

於第四實施形態中，所述 1,2,4-三唑之添加量為 0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下。於容易獲得 1,2,4-三唑所具有之 pH 穩定性或者由於作為溶解劑之鹼性化合物之增量而造成的研磨速度提高效果之方面、及獲得作為晶圓表面之粗度指標之霧度 (HAZE，濁度) 之改善效果之方面而言，添加量為 0.05 質量%以上，較佳的是 0.1 質量%以上。另一方面，於避免變得無法獲得與添加量相符之霧度改善效果，另外可抑制研磨粒子凝集之方面而言，添加量為 0.5 質量%以下，更佳的是 0.4 質量%以下，特別佳的是 0.3 質量%以下。

(水溶性高分子)

第四實施形態中，水溶性高分子 (水溶性聚合物) 之添加量為 0.001 質量%以上且 0.1 質量%以下之範圍。於充分獲得減低矽基板表面缺陷之效果的方面而言，添加量為 0.001 質量%以上，較佳的是 0.003 質量%以上，更佳的是 0.005 質量%以上，特別佳的是 0.01 質量%以上。而且，於可抑制產生研磨之阻礙、缺陷之增加、霧度改善之阻礙等

異常的方面而言，添加量為 0.1 質量%以下，較佳的是 0.08 質量%以下，更佳的是 0.07 質量%以下，特別佳的是 0.05 質量%以下，極其佳的是 0.03 質量%以下。另外，此處所謂矽基板上之缺陷，是指由於研磨粒子或研磨墊之磨損所產生之磨損粉末等異物、或者於矽基板上所產生之結晶缺陷或傷痕等之總稱。

添加水溶性高分子而減低缺陷是藉由如下方式而獲得：水溶性高分子吸附於半導體基板表面，由此可防止由於研磨粒子或研磨墊之磨損所產生之磨損粉末等異物之固著，並且可抑制半導體基板表面之懸鍵（dangling bond）或者晶體原生顆粒缺陷（Crystal Originated Particle, COP）所引起之特定方向之蝕刻。

另外，霧度及缺陷之值，可以在對研磨結束後之矽基板表面進行清洗（例如以含有 0.06% 氫氧化銨之清洗液，使用通常之清洗刷進行 60 秒之清洗）後，使用市售之缺陷檢查裝置而進行測定。

具體而言，例如可以將以如下所述之條件而測定之值定義為霧度及缺陷。

缺陷檢查裝置：LS6700（日立電子工程公司製造）

步驟條件檔案（測定參數）：VeM10L

缺陷測定範圍：0.1 μm ～3.0 μm

投光條件：垂直

如上所述，第四實施形態如半導體晶圓之製造步驟中之精加工研磨用途那樣，與對於矽基板之研磨速度相比，

使用圖 13 (a)、圖 13 (b)、圖 13 (c) 說明活用第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液之研磨特性的研磨製程之一例。另外，本發明之半導體基板的研磨方法並不限定於該例。圖 13 (a)、圖 13 (b)、圖 13 (c) 是表示矽貫通電極形成步驟之一例的剖面模式圖。

於圖 13 (a) 中，於矽等半導體基板 1 上形成有通孔用凹凸，以埋上該凹凸之方式形成銅等配線用金屬 2。其次，用公知方法對半導體基板 1 之形成有凹凸之面的相反面（背面）進行背面研磨。此時，由於背面研磨之較強之機械作用，如圖 13 (b) 所示那樣，在半導體基板 1 之背面產生受到機械損傷之矽損傷層 3。最後，使用本實施形態之半導體基板用研磨液，對上述矽損傷層 3 及半導體基板 1 進行研磨，直至配線用金屬 2 露出於背面，形成如圖 13 (c) 所示之矽貫通電極。

於矽損傷層 3 之表面可存在微細之凹凸，但藉由使用本實施形態之半導體基板用研磨液之半導體基板的研磨方法，即使對於表面具有凹凸之半導體基板亦可獲得良好之研磨速度。因此，使用本實施形態之半導體基板用研磨液的半導體基板的研磨方法可用於研磨半導體基板之各種用途中。

即，本實施形態是一種半導體基板的研磨方法，其是用以形成矽貫通電極的半導體基板的研磨方法，其包括：在矽基板之其中一個面上形成凹部之步驟；使金屬埋入至凹部之步驟；對矽基板之另一個面進行背面研磨之步驟；

使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液，對另一個面進行研磨以使金屬露出之研磨步驟。

而且，於此種矽貫通電極之背面研磨中，於最終階段應用精加工研磨之情形時，亦可使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液。

（矽晶圓製造步驟之研磨方法）

使用圖 14 及圖 15 (a)、圖 15 (b)、圖 15 (c)、圖 15 (d)說明活用第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液之研磨特性的研磨製程之另外一例。圖 14 是通常的矽晶圓之加工技術之流程。矽晶圓是經過包含對矽單晶進行切片之步驟 (slicing)、磨削步驟或研磨步驟、蝕刻步驟等的步驟而加工為晶圓形狀。上述磨削步驟或研磨步驟進行機械研削，因此會對矽結晶造成結晶缺陷等損傷。因此，在後續之蝕刻步驟中，通常是消除此種損傷以及某種程度上消除表面之凹凸。

然而，即使是經過蝕刻步驟後之矽晶圓，仍未實現所謂之用以製造半導體裝置所需的充分程度之平坦性以及消除結晶缺陷等損傷。因此，通常如圖 15 (a)、圖 15 (b)、圖 15 (c)、圖 15 (d) 所示那樣，經過多階段之研磨步驟而獲得平坦之矽晶圓。於圖 15 (a)、圖 15 (b)、圖 15 (c)、圖 15 (d) 中表示了 (a) 至 (b)、(b) 至 (c) 這 2 個階段的粗研磨 (粗切削) 步驟 R 以及 (c) 至 (d) 之精加工研磨 (最終研磨) 步驟 F，但該研磨步驟因晶圓廠商或晶圓之等級 (grade) 而不同，亦存在需要更多階段之情況。

所述粗研磨是一面依序將使用之研磨布之硬度由硬切換為柔軟一面進行研磨，一面減少膜厚一面緩緩消除凹凸及損傷。於精加工研磨步驟 R 中，基本上無需對於矽之研磨速度，不新產生缺陷，是用以除去粗研磨時附著之研磨粒子，消除微小之凹凸，使晶圓鏡面化的研磨步驟。

此處，第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液適於上述粗研磨。即，本實施形態是包括將對矽單晶晶塊進行切片而所得的矽晶圓磨削或研磨後，對該矽晶圓進行蝕刻，準備粗晶圓之步驟；使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液，對粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟 R 的半導體基板的研磨方法。

（矽晶圓再生之研磨方法）

而且，所述第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液活用對於矽之較高的研磨速度，可適宜使用於研磨再生晶圓之方法中。以下，對研磨再生晶圓之方法加以說明。

通常情況下，於由矽晶圓製造半導體元件之各要素步驟中，為了進行製程測試，使用大量的晶圓作為測試晶圓。此種測試晶圓可列舉於平坦之矽基板上形成有絕緣膜或金屬膜等各種膜的測試晶圓。製造該些測試晶圓之目的在於廣泛用於如下情形：研究用於在矽基板上形成各種膜之最佳條件之情形；研究於矽基板上塗層光阻膜並曝光時之最佳條件之情形；定期對所述各最佳條件進行監控（monitoring）之情形；評價研磨液對於在矽基板上形成之

各種膜的研磨特性之情形等。

該些測試晶圓為了再次利用為測試晶圓，需進行再生處理。作為再生處理，通常是藉由濕式蝕刻而除去所述各種膜等附著物，經過粗研磨步驟 R 及精加工研磨步驟 F 而再次獲得平坦之晶圓。而且，所述測試晶圓存在於回到再生步驟之前附有較大之傷痕或者於評價時形成凹凸之情形。於此情形時，通常是藉由研削加工而除去傷痕或凹凸，對其進行粗研磨及精加工研磨，由此而再次獲得平坦之晶圓。

本發明之半導體基板用研磨液中，第一半導體基板用研磨液及第二半導體基板用研磨液可適宜用於對此種再生晶圓進行粗研磨。即，本實施形態是一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體基板的研磨方法，其包括：對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻之步驟；使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液，對經濕式蝕刻之矽晶圓進行研磨之粗研磨步驟 R。

另外，於欲再利用之矽基板之表面具有凹凸或傷痕之情形時，較佳的是於使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液進行研磨之步驟之前，具有機械研削步驟。

<使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液之研磨方法>

本實施形態之半導體基板用研磨液中，第三半導體基板用研磨液藉由使含有研磨粒子、1,2,4-三唑及鹼性化合物，且 pH 為 9 以上且 12 以下之半導體基板用研磨液含有

水溶性高分子，從而可消除矽表面之凹凸。

而且，於第三半導體基板用研磨液中，為了調節研磨速度或者改變欲消除之凹凸之目標尺寸，而使 1,2,4-三唑、水溶性高分子之添加量最佳化，且視需要控制 pH 等，由此可獲得第四半導體基板用研磨液。

以下，對使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液之半導體基板的研磨方法的實施形態加以說明。

（矽晶圓製造步驟之研磨方法）

如上所述，為了獲得平坦之矽晶圓，通常如圖 15(a)、圖 15(b)、圖 15(c)、圖 15(d) 所示那樣經過粗研磨（粗切削）步驟 R 及精加工研磨（最終研磨）步驟 F。此處，第三半導體基板用研磨液及第四半導體基板用研磨液是與對於矽基板之研磨速度相比，重點更在於消除矽基板上存在之凹凸及除去矽基板上殘存之異物（由研磨粒子及研磨墊之磨損所產生之磨損粉末等）的研磨液，特別適合於矽晶圓之製造步驟中的精加工研磨用途。即，本實施形態是一種半導體基板的研磨方法，其包括：將對矽單晶晶塊進行切片而所得的矽晶圓磨削或研磨後，對該矽晶圓進行蝕刻，準備粗晶圓之步驟；對粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟 R；使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液，對粗研磨步驟後矽晶圓進一步進行研磨之精加工研磨步驟 F。另外，於對粗晶圓進行研磨之粗研磨步驟中 R，亦可使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液。

(矽晶圓再生之研磨方法)

而且，第三半導體基板用研磨液及第四半導體基板用研磨液亦可適用於前述之獲得再生晶圓之步驟中的精加工研磨 F 中。即，本實施形態是一種半導體基板的研磨方法，其是用於再利用之半導體基板的研磨方法，其包括：對附著有附著物之矽晶圓進行濕式蝕刻之步驟；對經濕式蝕刻之矽晶圓進行研磨之粗研磨步驟 R；使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液，對粗研磨步驟後之矽晶圓進一步進行研磨之精加工研磨步驟 F。另外，於對經濕式蝕刻之矽晶圓進行研磨之粗研磨步驟 R 中，亦可使用第一半導體基板用研磨液或第二半導體基板用研磨液。

另外，於欲再利用之矽基板之表面具有凹凸或傷痕之情形時，較佳的是於使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液進行研磨之步驟之前，具有機械研削步驟。

而且，與對於矽之研磨速度相比，為了減低矽基板上之缺陷、消除表面之微小凹凸而獲得高度之鏡面而使用第三半導體基板用研磨液或第四半導體基板用研磨液之情形時，研磨墊較佳的是某種程度軟的研磨墊，例如較佳的是用 ASKER 橡膠硬度計 C 型而測定之硬度 (Asker C 硬度) 小於 60 度的研磨墊。

<使用第三半導體基板用研磨液或第五半導體基板用研磨液之研磨方法>

本實施形態之半導體基板用研磨液中，第五半導體基

(pH 之測定方法)

pH 計：橫河電機股份有限公司製造之 Model pH81

校正：中性磷酸鹽 pH 緩衝液 pH 6.86 (25°C) 及硼酸鹽 pH 標準溶液 (pH 9.18) (25°C) 之 2 點校正

測定溫度：25°C

磁力攪拌器 (magnetic stirrer)：As One 公司製造之 HS-30D

測定順序：於使用長徑約 4 cm、短徑約 0.5 cm 之以氟樹脂塗層之攪拌子 (stirring bar)，以 500 rpm 攪拌研磨液之狀態下進行 pH 之測定。

測定時期：調配之後、靜置一日後

另外，上述「調配之後」是表示在上述半導體用研磨液之調製 (調配) 完成後小於 1 小時的時間內，「靜置一日後」是表示在上述半導體用研磨液之調製 (調配) 完成後靜置 24 小時～25 小時，下同。

將調配之後的各半導體用研磨液之 pH 示於表 1 及表 2。而且，將調配後靜置一日後的各半導體用研磨液之 pH、以及自調配之後測定之 pH 的變化量示於表 1。

[半導體基板之研磨 1]

一面將調配之後的實例 1 之半導體基板用研磨液供給至研磨定盤之研磨布上，一面於將半導體基板按壓在研磨布上之狀態下，使研磨定盤相對於半導體基板而相對性旋轉，由此對半導體基板之表面進行研磨。而且，以與實例 1 同樣之方法，使用調配之後的實例 2～實例 8 之各研磨液

對半導體基板進行研磨。研磨條件之詳細情況如下所示。

(研磨條件 1)

研磨裝置：Nano Factor 公司製造之 FACT-200 型

研磨布：NITTA HAAS 公司製造之 IC-1010

研磨定盤轉速：80 rpm

固持器轉速：無驅動裝置（自由旋轉）

研磨壓力：33.83 kPa (345 gf/cm^2)

研磨液供給量：16 ml/min

研磨時間：5 min

半導體基板（被研磨物）：2 cm 見方之矽晶圓（P 型
<100>）

[半導體基板之研磨 2]

同樣地，一面將調配之後的實例 9 及實例 10 之半導體基板用研磨液供給至研磨定盤之研磨布上，一面於將半導體基板按壓在研磨布上之狀態下，使研磨定盤相對於半導體基板而相對性旋轉，由此對半導體基板之表面進行研磨。研磨條件之詳細情況如下所示。

(研磨條件 2)

研磨裝置：Applied Materials 公司製造之 MIRRA

研磨布：NITTA HAAS 公司製造之 IC-1010

研磨定盤轉速：93 rpm

固持器轉速：87 rpm

研磨壓力：20.7 kPa

研磨液供給量：200 ml/min

板之清洗。清洗後，用旋轉乾燥器使半導體基板乾燥。

[研磨速度之測定]

使用調配之後的實例 11～實例 17 之各半導體用研磨液，以上述方法對矽晶圓進行研磨後，測定隨著研磨的矽晶圓之重量的減少量。而且，由重量之減少量、晶圓面積、矽之比重及研磨時間測定研磨速度（單位：nm/min）。將測定結果示於表 8。另外，於矽晶圓之重量測定中使用分析用電子天平（Mettler 公司製造之 AB104）。測定溫度為 25℃，測定濕度為 40%RH 以上。矽比重為 2.33。

[表 8]

實例		11	12	13	14	15	16	17
鋁酸鹽改質之二氧化矽	一次粒徑 (nm)	17	17	17	17	17	35	17
	添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		0	0	0	0	0	0	1.0
鹼性化合物	化合物名	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀
	添加量 (wt%)	0.18	0.59	1.15	1.61	0.57	0.35	0.89
研磨液 pH		9.0	10.0	11.0	12.0	11.0	11.0	11.0
研磨速度 (nm/min)		235	336	379	398	408	365	558

（比較例 21～比較例 27）

依照以下順序，以表 9、表 10 中所示之添加量調配表 9、表 10 中所示之未經改質之膠體二氧化矽及鹼性化合物，調製比較例 21～比較例 27 之各半導體用研磨液。另外，表 9、表 10 中所示之二氧化矽均購自研磨粒廠商。

於各研磨液之調製中，首先於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，分散入未經改質之膠體二氧化矽作為研磨粒，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。進一步添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

(比較例 28)

如表 10 所示，於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中溶解 1 質量%之 1,2,4-三唑，於其中添加氫氧化鉀直至 pH 成為 9。其次，分散入未經改質之膠體二氧化矽作為研磨粒，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。添加氫氧化鉀直至 pH 成為 11，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。以此種方式進行而調製比較例 28 之半導體基板用研磨液。

(比較例 29～比較例 32)

依照以下順序，以表 10 中所示之添加量調配表 10 中所示之改質二氧化矽及鹼性化合物，調製比較例 29～比較例 32 之各半導體用研磨液。

於各研磨液之調製中，首先於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，分散入經改質之改質膠體二氧化矽作為研磨粒，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。進一步添加鹼性化合物直至 pH 成為 11，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

子、水溶性高分子（水溶性聚合物）、1,2,4-三唑、及鹼性化合物，調製實例 18～實例 24 之各半導體用研磨液。於各研磨液之調製中，使用 K 值不同之三種聚乙炔吡咯烷酮（PVP_K15、PVP_K30、PVP_K90）之任一種作為水溶性聚合物。其中，表示為 K15 等之 K 值是與分子量相關之黏性特性值，是藉由毛細管黏度計所測定之於 25°C 下之相對黏度值。

於各研磨液之調製中，首先使 1,2,4-三唑及聚乙炔吡咯烷酮（PVP）溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

[pH 測定]

藉由以下之方法測定實例 18～實例 24 之各半導體用研磨液之 pH。將各半導體用研磨液之 pH 示於表 11。

（pH 之測定方法）

pH 計：橫河電機股份有限公司製造之 Model pH81

校正：中性磷酸鹽 pH 緩衝液 pH 6.86（25°C）及硼酸鹽 pH 標準溶液（pH 9.18）（25°C）之 2 點校正

測定溫度：25°C

磁力攪拌器：As One 公司製造之 HS-30D

測定順序：於使用長徑約 4 cm、短徑約 0.5 cm 之以氟

樹脂塗層之攪拌子，以 500 rpm 攪拌研磨液之狀態下進行 pH 之測定。

測定時期：研磨液之調配之後（另外，所謂調配之後，是表示在半導體用研磨液之調製（調配）完成後小於 1 小時的時間內，下同。）

[半導體基板之研磨]

一面將調配之後的實例 18 之半導體基板用研磨液供給至研磨定盤之研磨布上，一面於將半導體基板按壓在研磨布上之狀態下，使研磨定盤相對於半導體基板而相對性旋轉，由此對半導體基板之表面進行研磨。而且，以與實例 18 同樣之方法，使用調配之後的實例 19～實例 24 之各研磨液對半導體基板進行研磨。研磨條件之詳細情況如下所示。

（研磨條件）

研磨裝置：Nano Factor 公司製造之 FACT-200 型

研磨布：NITTA HAAS 公司製造之 IC-1010

研磨定盤轉速：80 rpm

固持器轉速：無驅動裝置（自由旋轉）

研磨壓力：33.83 kPa (345 gf/cm²)

研磨液供給量：16 ml/min

研磨時間：5 min

半導體基板（被研磨物）：2 cm 見方之矽晶圓（P 型 <100>）

[清洗]

分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加氫氧化鉀直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

(比較例 34)

依照以下順序，以表 12 中所示之添加量調配下述表 12 中所示之研磨粒子、1,2,4-三唑、及無機鹼性化合物，調製比較例 34 之半導體用研磨液。

另外，於比較例 34 之研磨液中並未添加聚乙烯吡咯烷酮。

於比較例 34 之研磨液之調製中，於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中溶解 0.5 質量%之 1,2,4-三唑，於其中添加氫氧化鉀直至 pH 成為 9。其次，分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加氫氧化鉀直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

(比較例 35)

依照以下順序，以表 12 中所示之添加量調配下述表 12 中所示之研磨粒子及無機鹼性化合物，調製比較例 35 之半導體用研磨液。另外，於比較例 35 之研磨液並未添加 1,2,4-三唑及聚乙烯吡咯烷酮。

於比較例 35 之研磨液之調製中，於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水添加氫氧化鉀直至 pH 成為 9。其次，

分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加氫氧化鉀直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

以與實例 18 同樣之方法，測定比較例 33～比較例 35 之各半導體用研磨液之 pH 及研磨速度、以及使用比較例 33～比較例 35 之各研磨液進行研磨後的半導體基板表面之算術平均粗糙度及最大高度。將測定結果示於表 12。

[表 12]

比較例		33	34	35
研磨粒子	粒子種類	膠體二氧化矽	膠體二氧化矽	膠體二氧化矽
	添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5
水溶性聚合物	聚合物種類	PVP_K30	-	-
	添加量 (wt%)	0.05	-	-
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		-	0.5	-
鹼性化合物		氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀
研磨液 pH		11	11	11
研磨速度 (nm/min)		126	458	279
算術平均粗糙度 (Å)		24.6	27.0	33.2
最大高度 (Å)		236.4	276.8	347.6

可確認於實例 19 中，與除不含 1,2,4 三唑以外其它與實例 19 相同之比較例 33 相比，研磨速度高，算術平均粗糙度及最大高度小。可確認於比較例 34、比較例 35 中，與實例 18～實例 24 相比，算術平均粗糙度及最大高度較大。由以上可確認：於本發明中，可以較高之研磨速度將

(比較例 36～比較例 39)

[半導體用研磨液之調製]

依照以下順序，以表 14 中所示之添加量調配研磨粒子、水溶性高分子（水溶性聚合物）、1,2,4-三唑、及鹼性化合物，調製比較例 36～比較例 39 之各半導體用研磨液。於各研磨液之調製中，使用聚乙炔吡咯烷酮（PVP_K30）作為水溶性聚合物。K 值是與分子量相關之黏性特性值，是藉由毛細管黏度計所測定之於 25°C 下之相對黏度值。

於各研磨液之調製中，首先使 1,2,4-三唑及聚乙炔吡咯烷酮（PVP）溶解於相當於研磨液整體之 50 質量%的純水中，於其中添加鹼性化合物直至 pH 成為 9。其次，分散入 0.3 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。

以與實例 25 同樣之方法，測定比較例 36～比較例 39 之各半導體用研磨液之 pH、以及使用比較例 36～比較例 39 之各研磨液的研磨後之矽晶圓表面之缺陷數及霧度值。將測定結果示於表 14。

[表 14]

比較例		36	37	38	39
研磨粒子	一次粒徑 (nm)	17	17	17	17
	添加量 (wt%)	0.3	0.3	0.3	0.3
水溶性聚合物	聚合物種類	-	PVP_K30	PVP_K30	PVP_K30
	添加量 (wt%)	-	0.025	1.00	0.025
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		0.2	-	0.2	0.2
鹼性化合物		氫氧化四甲基銨	氫氧化四甲基銨	氫氧化四甲基銨	氫氧化鉀
研磨液 pH		10	10	10	13
缺陷		測定極限以上	27467	測定極限以上	測定極限以上
霧度		測定極限以上	194	測定極限以上	測定極限以上

可確認於實例 25～實例 36 中，與比較例 36～比較例 39 相比，缺陷數少，且成為表面粗糙度之指標的霧度值亦小，且可消除凹凸。

<第五半導體基板用研磨液>

(實例 37～實例 44)

[半導體用研磨液之調製]

依照以下順序，以表 15 中所示之添加量調配研磨粒子、水溶性高分子（水溶性聚合物）、1,2,4-三唑、及鹼性化合物，調製實例 37～實例 44 之各半導體用研磨液。於各研磨液之調製中，使用 K 值不同之三種聚乙炔吡咯烷酮（PVP_K15、PVP_K30、PVP_K90）之任一種作為水溶性聚合物。K 值是與分子量相關之黏性特性值，是藉由

至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。於比較例 41 中，分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 7 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。於比較例 42 中，分散入 0.5 質量%之一次粒徑為 17 nm 之膠體二氧化矽後，以純水進行調配以使其成為總計 95 質量%。接著，添加鹼性化合物直至成為所期望之 pH，剩餘部分以純水進行調配以使其成為總計 100 質量%。另外，於比較例 42 中並未添加 1,2,4-三唑。

以與實例 37 同樣之方法，進行比較例 40～比較例 42 之各半導體用研磨液之 pH 測定、以及使用比較例 40～比較例 42 之各研磨液對矽晶圓進行研磨時之研磨速度測定、及表面粗糙度評價。將測定結果示於表 16。

[表 16]

比較例		40	41	42
研磨粒子	一次粒徑 (nm)	36	7	17
	添加量 (wt%)	0.5	0.5	0.5
水性聚合物	聚合物種類	-	-	-
	添加量 (wt%)	-	-	-
1,2,4-三唑添加量 (wt%)		0.5	0.5	-
鹼性化合物		氫氧化鉀	氫氧化鉀	氫氧化鉀
研磨液 pH		11	11	11
覆面研磨速度 (nm/min)		482	550	284
最大高度 Rt (nm)	研磨前 (Rt ₀)	1087	1080	1065
	研磨後 (Rt ₁)	197	1077	171
L (nm)		1258	基本為 0	1153
L / (Rt ₀ -Rt ₁)		1.41	-	1.29

於實例 37～實例 44 中，與比較例 40～比較例 42 相比，相對於研磨量 L 之研削痕的消除效率優異，且研磨後之研削痕深度 Rt₁ 較小。即，可確認可以較少之研磨量消除凹凸。

關於實例 37 與比較例 40 之研磨液，為了對研磨量 L 與研削痕消除性方面進行更詳細之研究，重新實施研磨（分別為實例 45、比較例 43）。對預先具有 1000 nm 前後深度之研削痕的矽晶圓分 7 次進行研磨，分別測定各研磨量 L 中之自晶圓中心起 0 mm 之部分（Center，中心）、自晶圓中心起 60 mm 之部分（Middle，中部）、自晶圓中心起 120 mm 之部分（Edge1，邊緣 1）及自晶圓中心起 140 mm 之部分（Edge2，邊緣 2）的最大高度 Rt 而進行評價。將評

價結果示於表 17 和表 18 以及圖 11 和圖 12 中。

[表 17]

實例 45								
研磨次數 (次)	0	1	2	3	4	5	6	7
研磨後之晶圓厚度 (μm)	760.917	760.547	760.11	759.684	759.313	758.937	758.53	758.226
L (nm)	0	371	808	1233	1604	1981	2388	2692
最大高度 Rt (nm)	中心	907	205	63	43	41	37	39
	中部	996	660	78	36	35	32	35
	邊緣 1	1060	401	140	90	76	75	93
	邊緣 2	1370	752	87	110	95	78	55

[表 18]

比較例 43								
研磨次數 (次)	0	1	2	3	4	5	6	7
研磨後之晶圓厚度 (μm)	752.834	752.446	751.638	750.38	748.685	746.592	744.066	741.115
L (nm)	0	388	808	1258	1695	2093	2526	2951
最大高度 Rt (nm)	中心	882	370	205	181	132	62	83
	中部	1022	697	360	283	140	55	52
	邊緣 1	1005	620	278	130	160	88	55
	邊緣 2	1440	792	260	192	180	112	66

可知於實例 45 中，與比較例 43 相比，相對於研磨量 L 之最大高度 Rt 在較早的階段變低，研削痕之消除效率優異。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護

範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示從調製實例 1～實例 4 及先前例(比較例 1～比較例 11) 之各研磨液的時間點開始起 24 小時後各研磨液之 pH 變化量的圖表。

圖 2 是表示實例 1～實例 4 及先前例(比較例 1～比較例 11) 之各研磨液的調製之後的研磨速度、以及從調製各研磨液之時間點開始起 24 小時後各研磨液之研磨速度的圖表。

圖 3 是表示各研磨液中之研磨粒(二氧化矽)之添加量、與自調製各研磨液之時間點開始起 24 小時後各研磨液之 pH 變化量之關係的圖表。

圖 4 是表示實例 9 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 5 是表示比較例 20 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 6 是表示實例 11～實例 14 與先前例(比較例 21～比較例 24) 之研磨液的 pH 與研磨速度之圖表。

圖 7 是表示實例 19 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 8 是表示比較例 33 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 9 是表示比較例 34 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 10 是表示比較例 35 之階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置之測定結果。

圖 11 是表示實例 45 之研磨量 L 與最大高度 Rt 之關係的圖表。

圖 12 是表示比較例 43 之研磨量 L 與最大高度 Rt 之關係的圖表。

圖 13 (a)、圖 13 (b)、圖 13 (c) 是表示本發明之一實施形態之半導體基板的研磨方法的概略剖面圖。

圖 14 是表示通常的矽晶圓的加工步驟的流程表。

圖 15 (a)、圖 15 (b)、圖 15 (c)、圖 15 (d) 是表示通常的矽晶圓的研磨步驟的模式圖。

圖 16 (a) 是表示矽晶圓之通常的再生步驟的流程表，圖 16 (b) 是表示使用本發明之一實施形態之半導體基板的研磨方法之情形時的矽晶圓之再生步驟的流程表。

圖 17 是表示第三半導體基板用研磨液～第五半導體基板用研磨液中的 1,2,4-三唑及水溶性高分子之含量的圖表。

【主要元件符號說明】

1：半導體基板

2：配線用金屬

3：矽損傷層

F：精加工研磨步驟

R：粗研磨步驟

七、申請專利範圍：

1. 一種半導體基板用研磨液，其含有研磨粒子、1,2,4-三唑、鹼性化合物，

所述鹼性化合物是含氮鹼性化合物或無機鹼性化合物，

所述鹼性化合物的含量為 0.1 質量%以上，

pH 為 9 以上且 12 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述含氮鹼性化合物含有氫氧化銨或氫氧化四甲基銨。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述無機鹼性化合物含有氫氧化鉀或氫氧化鈉。

4. 一種半導體基板用研磨液，其含有表面經鋁酸鹽改質之改質二氧化矽、無機鹼性化合物，

所述改質二氧化矽之含量為 0.01 質量%以上且 1.5 質量%以下，

pH 為 9 以上且 12 以下。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

所述改質二氧化矽之一次粒徑為 7 nm~50 nm。

6. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項所述之半導體基板用研磨液，其中，

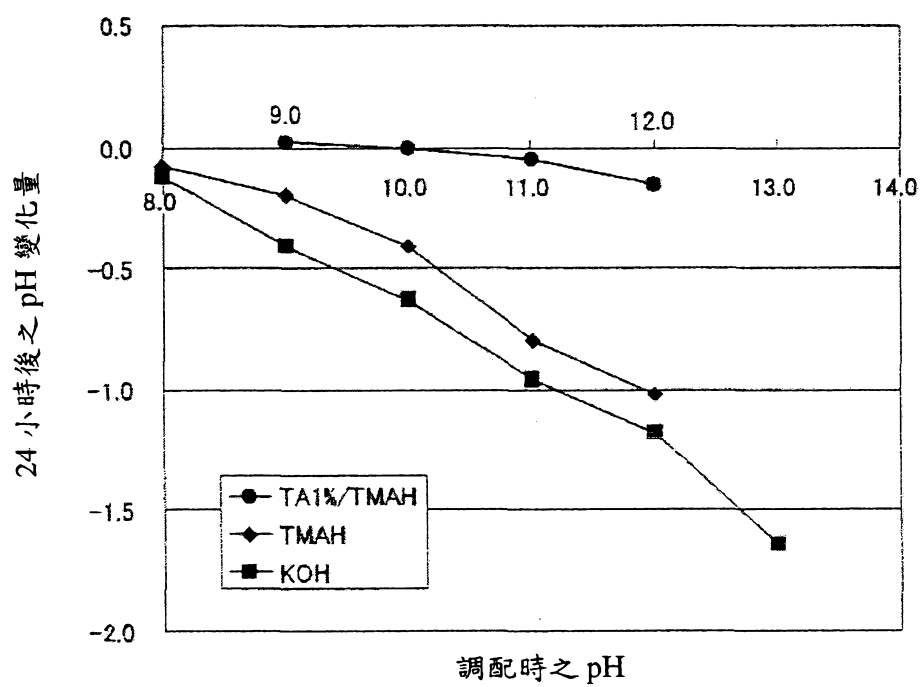


圖 1

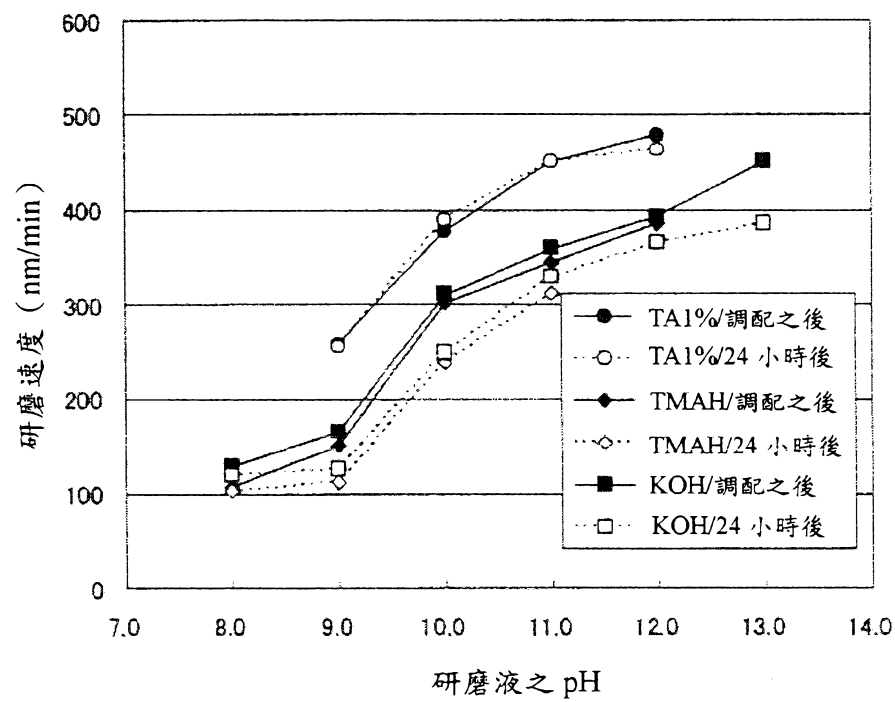


圖 2

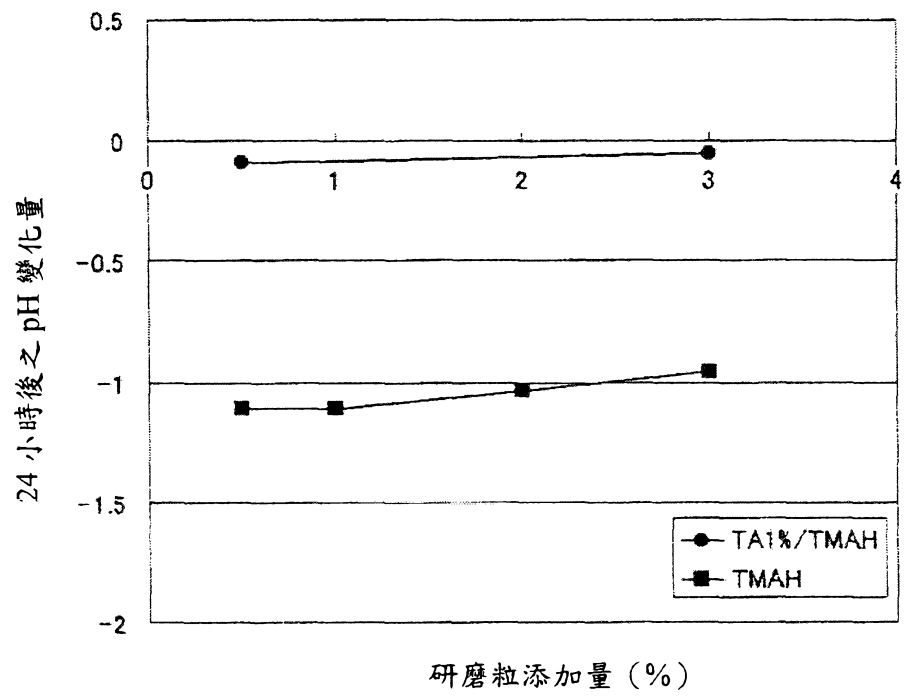


圖 3

配方 RA JANAKA_...
位置名稱
長度 200.00 μm
速度 5.00 $\mu\text{m/s}$
方向 $\rightarrow$
重複 1
力 1 mN

游標	
左	右
測定 0.000	185.2
增量 4.290	189.7
水準 0.000	150.0
增量 50.00	200.0

基準 0.000
左 -24.9 A
右 -3.7 A
高 21.2 A
斜

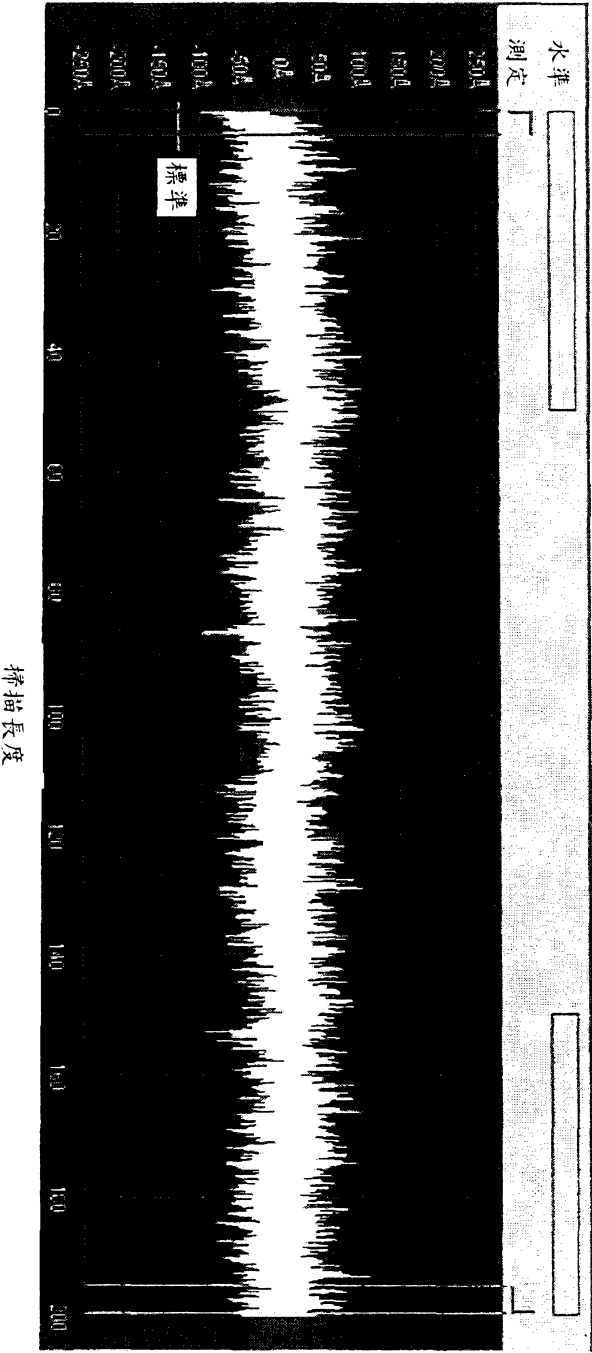


圖 4

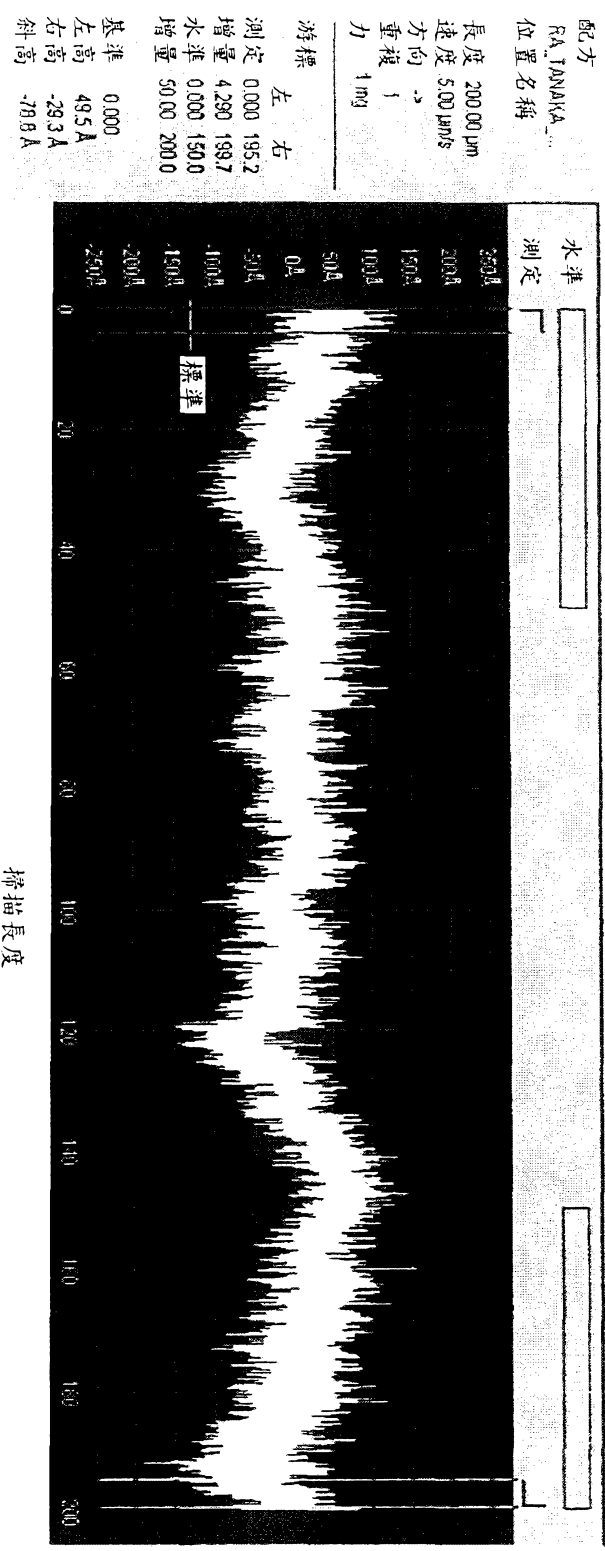


圖 5

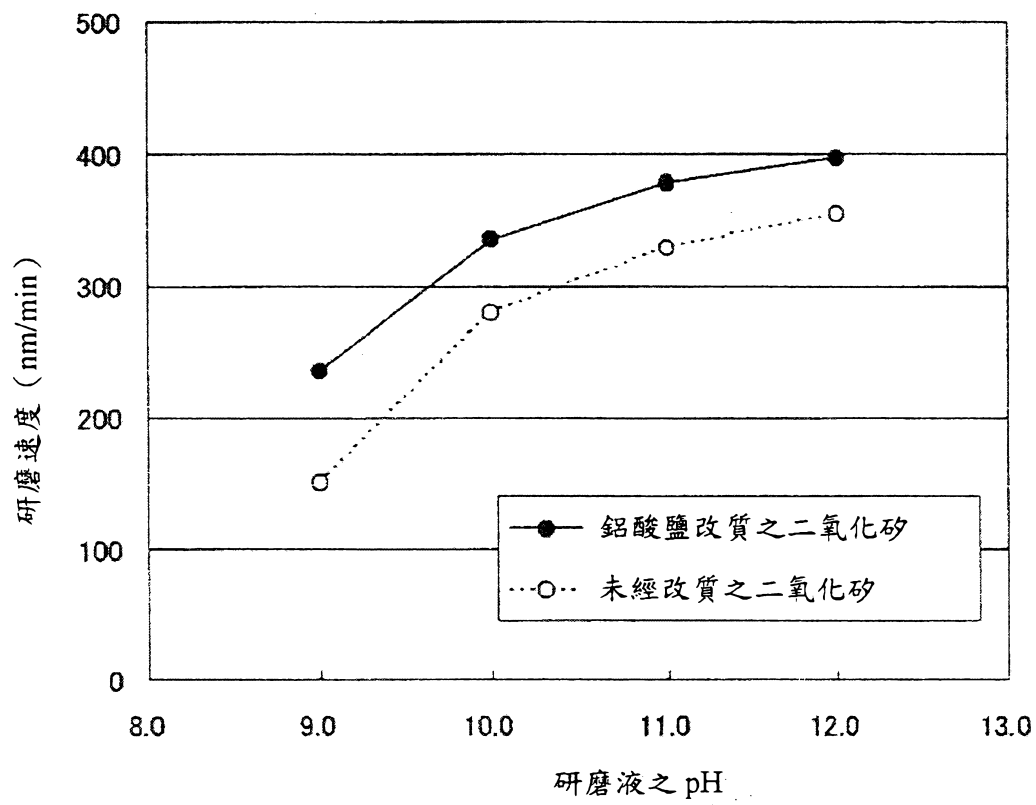


圖 6

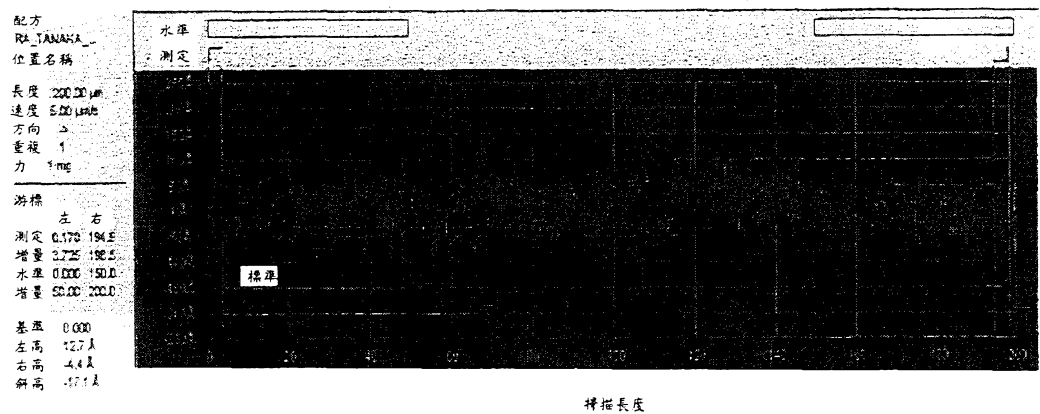


圖 7

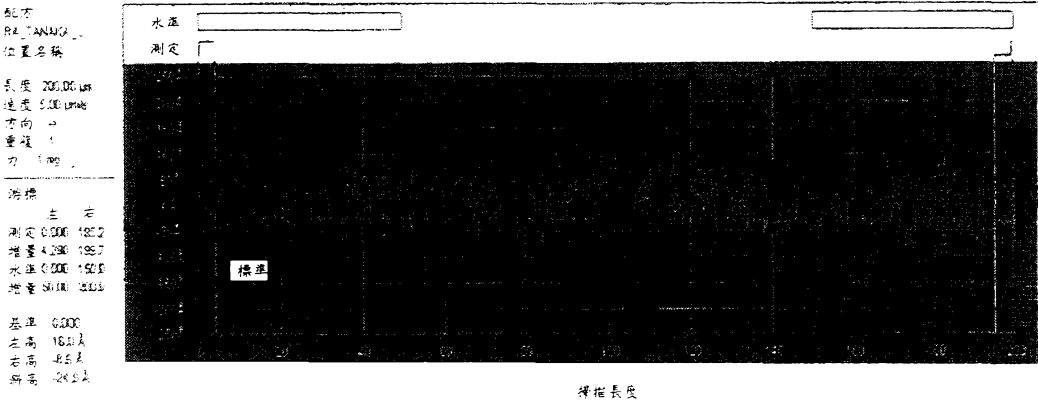


圖 8

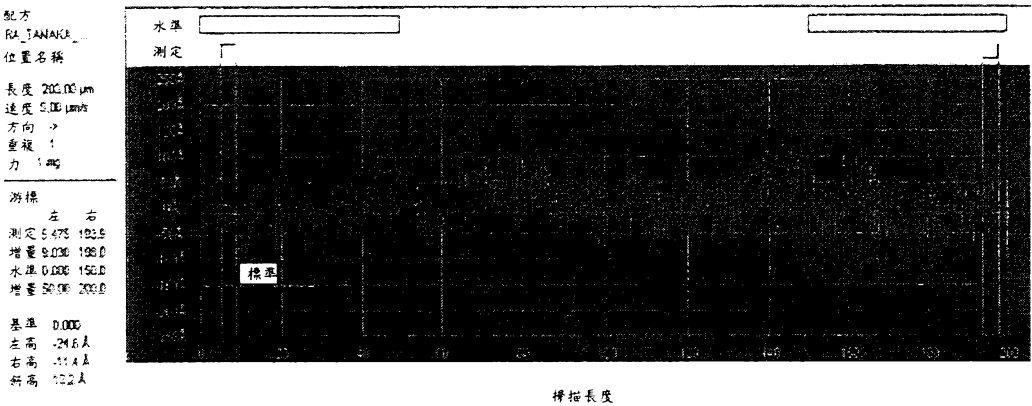


圖 9

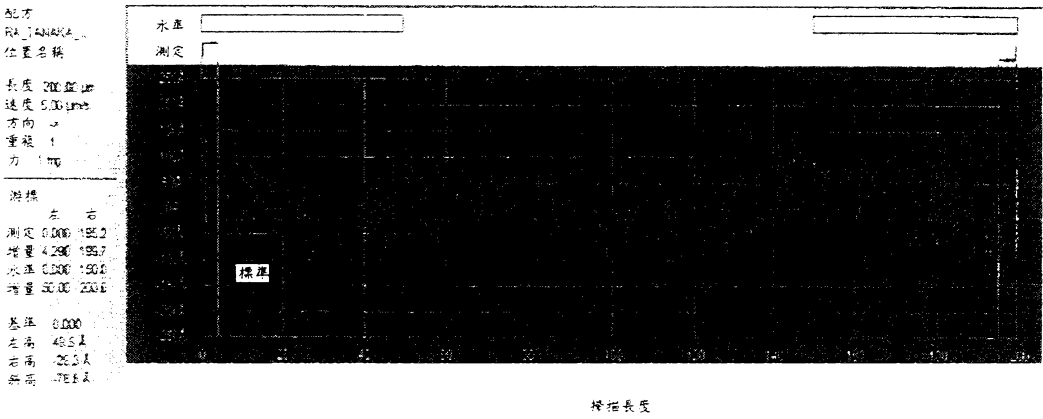


圖 10

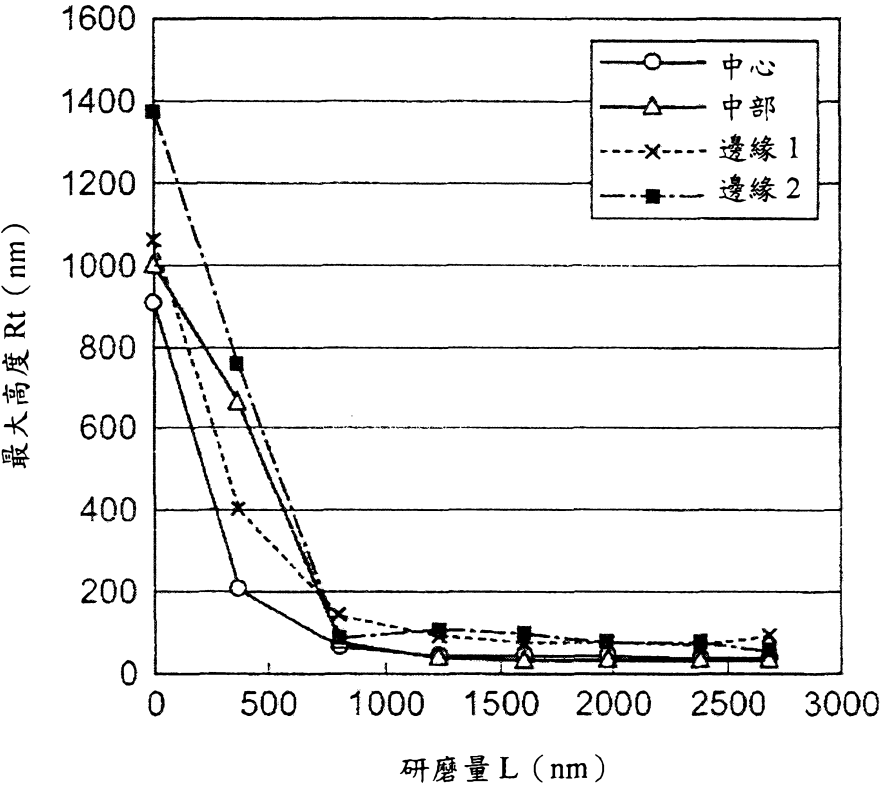


圖 11

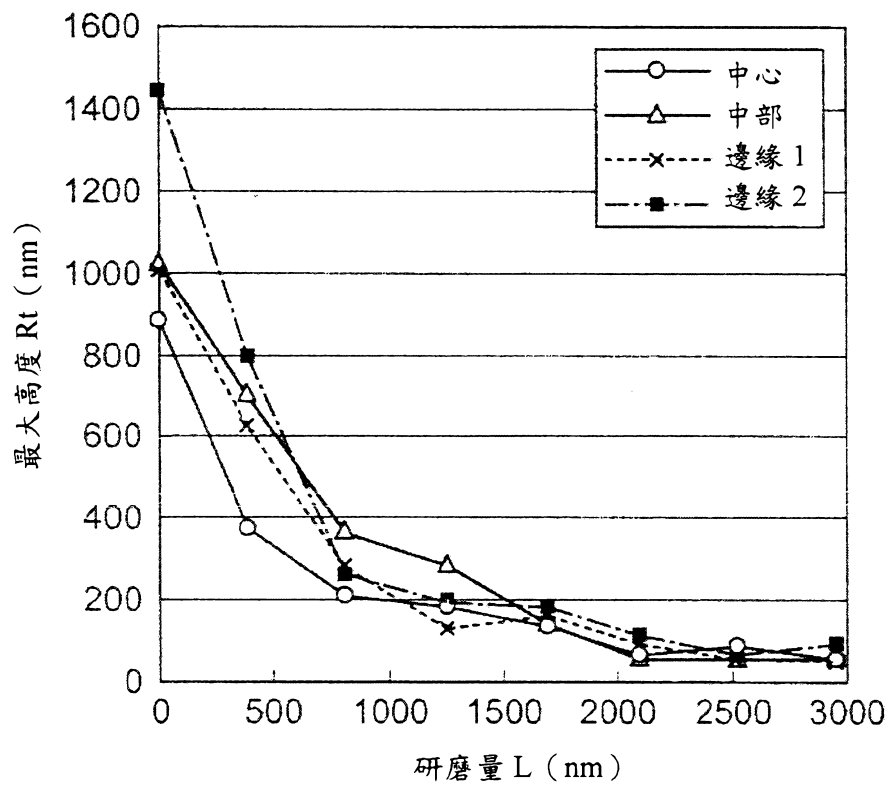


圖 12

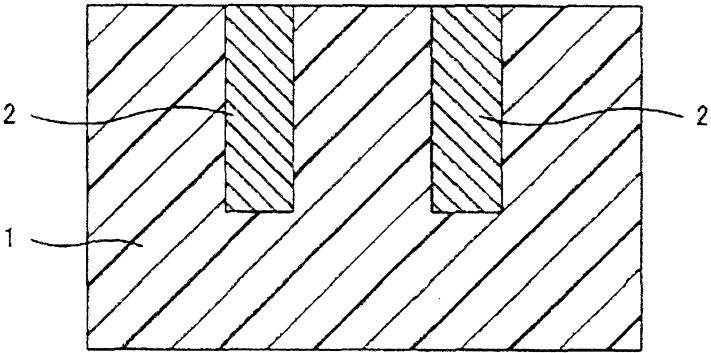


圖 13(a)

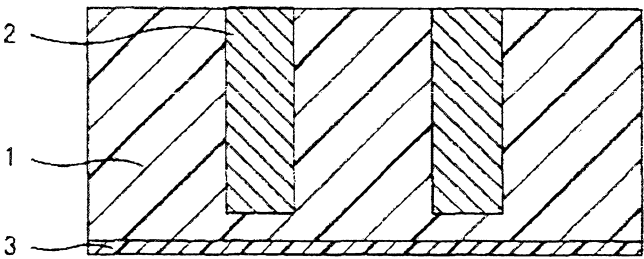


圖 13(b)

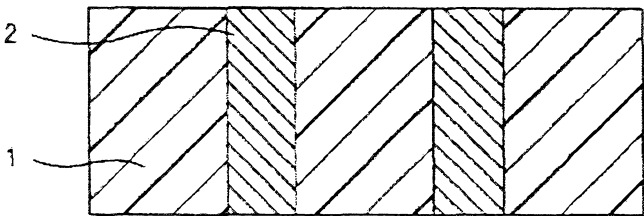


圖 13(c)

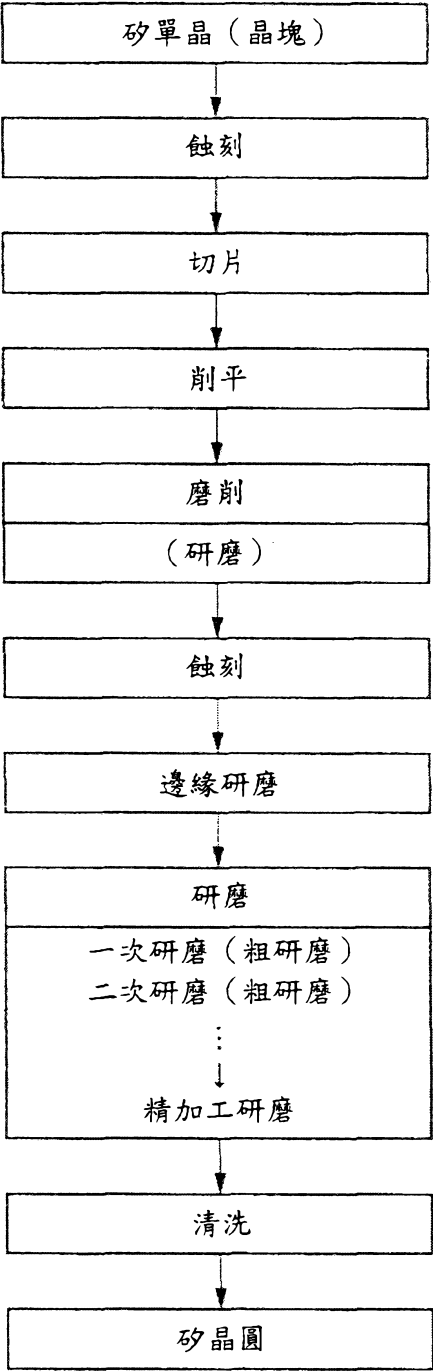


圖 14

圖 15(a)

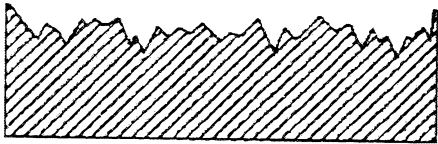


圖 15(b)



圖 15(c)

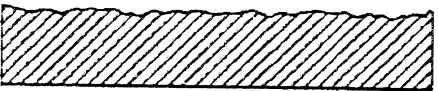
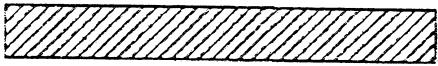


圖 15(d)



} R

} F

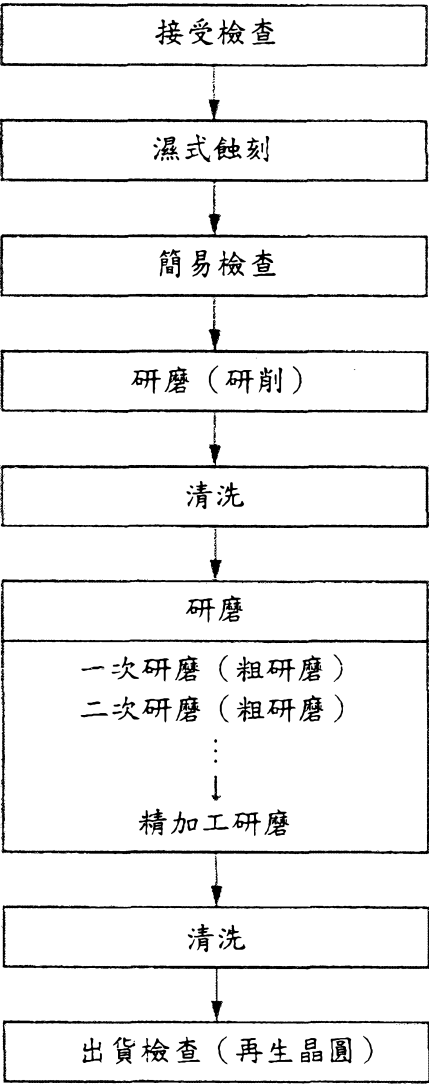


圖 16(a)

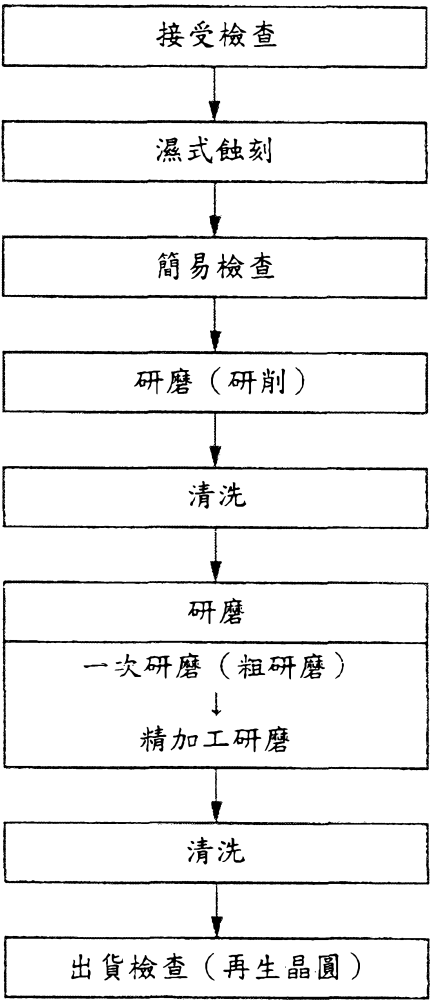


圖 16(b)

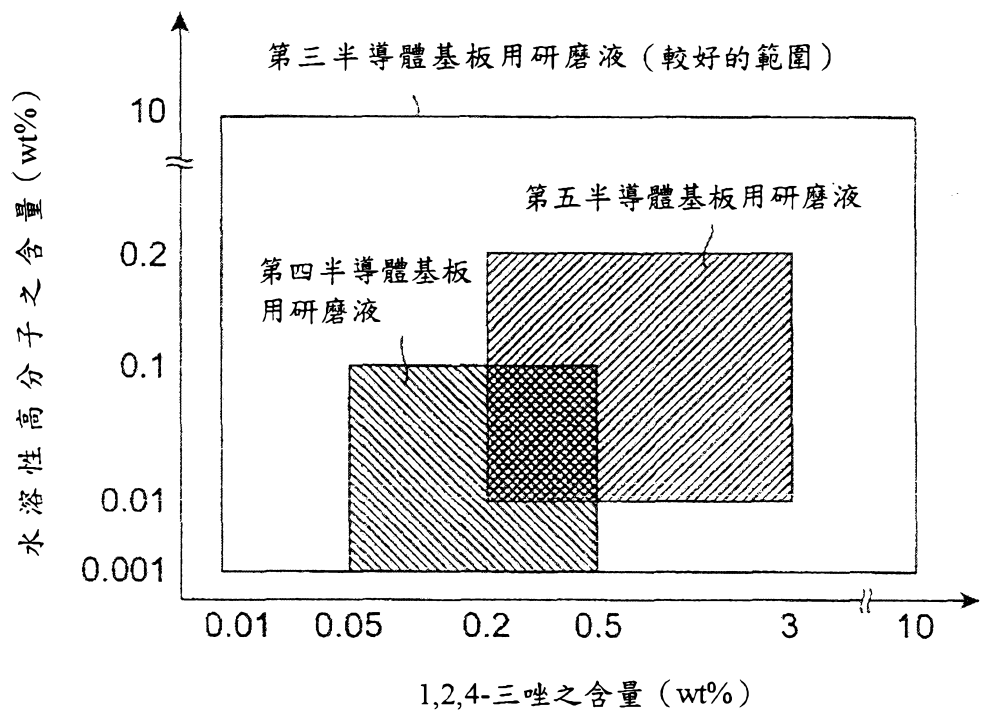


圖 17