



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120265574 A

(43) 申请公布日 2025.07.04

(21) 申请号 202380083781.2

(22) 申请日 2023.12.06

(30) 优先权数据

2022-196462 2022.12.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.06.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/043677 2023.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/122583 JA 2024.06.13

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 加藤友宽 泽井毅

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 王轩

(51) Int.Cl.

C01B 33/18 (2006.01)

C01B 33/141 (2006.01)

G09K 3/14 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

二氧化硅粒子、二氧化硅粒子的制造方法、硅溶胶、研磨组合物、研磨方法、半导体晶片的制造方法及半导体器件的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供显著降低了金属含有率、特别是特定的金属的含有率的二氧化硅粒子。本发明的主旨如下所述。一种二氧化硅粒子，其满足以下的特征(a)~(c)中的至少一个。(a)钠的含有率为15质量ppb以下。(b)钾的含有率为5质量ppb以下。(c)钙的含有率为9质量ppb以下。

1. 一种二氧化硅粒子,其满足以下特征(a)~(c)中的至少一个,
 - (a) 钠的含有率为15质量ppb以下、
 - (b) 钾的含有率为5质量ppb以下、
 - (c) 钙的含有率为9质量ppb以下。
2. 根据权利要求1所述的二氧化硅粒子,其满足所述特征(a)~(c)中的至少两个。
3. 根据权利要求2所述的二氧化硅粒子,其满足全部所述特征(a)~(c)。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二氧化硅粒子,其金属含有率为50质量ppb以下。
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的二氧化硅粒子,其中,所述二氧化硅粒子为无定形。
6. 根据权利要求1~3中任一项所述的二氧化硅粒子,其以烷氧基硅烷缩合物作为主成分。
7. 一种二氧化硅粒子的制造方法,所述二氧化硅粒子为权利要求1~3中任一项所述的二氧化硅粒子,该方法包括:

在内壁表面具有氟树脂涂层的反应槽内使四烷氧基硅烷进行水解反应及缩合反应的工序。
8. 根据权利要求7所述的二氧化硅粒子的制造方法,其中,所述反应槽是使得水解反应及缩合反应中的平均每单位体积的反应溶液与反应槽的接触面积为 5m^{-1} 以下的反应槽。
9. 根据权利要求7所述的二氧化硅粒子的制造方法,其中,所述四烷氧基硅烷的金属含有率为50质量ppb以下。
10. 一种硅溶胶,其包含权利要求1~3中任一项所述的二氧化硅粒子。
11. 根据权利要求10所述的硅溶胶,其中,在所述硅溶胶总量100质量%中,所述二氧化硅粒子的含有率为2质量%~50质量%。
12. 一种研磨组合物,其包含权利要求10所述的硅溶胶。
13. 一种研磨方法,该方法使用权利要求12所述的研磨组合物进行研磨。
14. 根据权利要求13所述的研磨方法,其中,使用了所述研磨组合物的研磨为研磨工序中的最终研磨。
15. 一种半导体晶片的制造方法,该方法包括:使用权利要求12所述的研磨组合物进行研磨的工序。
16. 一种半导体器件的制造方法,该方法包括:使用权利要求12所述的研磨组合物进行研磨的工序。

二氧化硅粒子、二氧化硅粒子的制造方法、硅溶胶、研磨组合物、研磨方法、半导体晶片的制造方法及半导体器件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二氧化硅粒子、二氧化硅粒子的制造方法、硅溶胶、研磨组合物、研磨方法、半导体晶片的制造方法及半导体器件的制造方法。

背景技术

[0002] 作为对金属、无机化合物等材料的表面进行研磨的方法,已知有使用了研磨液的研磨方法。其中,对于半导体用的原生硅晶片(prime silicon wafer)、它们的再生硅晶片的最终精磨、以及半导体器件制造时的层间绝缘膜的平坦化、金属插塞(plug)的形成、埋入布线的形成等化学机械研磨(CMP)而言,由于其表面状态会对半导体特性带来很大的影响,因此,要求这些部件的表面、端面以极高的精度进行研磨。

[0003] 在这样的精密研磨中,采用了包含二氧化硅粒子的研磨组合物。作为该研磨组合物的主成分的磨粒,广泛使用了胶体二氧化硅。胶体二氧化硅根据其制造方法的不同,已知有基于四氯化硅的热分解的胶体二氧化硅(气相二氧化硅等)、基于水玻璃等硅酸碱的去离子的胶体二氧化硅、基于烷氧基硅烷的水解反应及缩合反应(一般称为“溶胶凝胶法”)的胶体二氧化硅等。

[0004] 关于二氧化硅粒子的制造方法,至今为止已经进行了很多的研究。例如,在专利文献1~3中公开了通过烷氧基硅烷的水解反应及缩合反应来制造二氧化硅粒子的方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2008/015943号

[0008] 专利文献2:日本特开2018-80331号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2010-83744号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 如果在研磨中使用金属含有率高的二氧化硅粒子,则二氧化硅粒子中所含的金属会附着于被研磨体的表面,从而使被研磨体发生污染。而且,由于被研磨体的污染,会对其应用对象的性能造成不良影响。因此,特别是在半导体用途中,对二氧化硅粒子要求以高水平降低金属含有率。

[0012] 专利文献1~3中公开的二氧化硅粒子虽然将金属含有率抑制为低水平,但不能认为其降低的水平是足够的。特别是对于从环境中混入的可能性高的钠、钾等金属、容易在半导体研磨中、研磨后的工序中与被研磨体发生化学反应的金属,期望与现有的二氧化硅粒子相比进一步降低。

[0013] 本发明的目的在于提供显著降低了金属含有率、特别是特定的金属的含有率的二

氧化硅粒子。

[0014] 解决问题的方法

[0015] 对于现有的二氧化硅粒子、特别是通过烷氧基硅烷的水解反应/缩合反应得到的二氧化硅粒子而言,其金属含有率的降低水平还不能认为是充分的。

[0016] 本发明人等反复进行了深入研究,结果发现了金属含有率极低的二氧化硅粒子,从而完成了本发明。

[0017] 本发明的主旨如下所述。

[0018] [1] 一种二氧化硅粒子,其满足以下特征(a)~(c)中的至少一个,

[0019] (a) 钠的含有率为15质量ppb以下、

[0020] (b) 钾的含有率为5质量ppb以下、

[0021] (c) 钙的含有率为9质量ppb以下。

[0022] [2] 根据[1]所述的二氧化硅粒子,其满足上述特征(a)~(c)中的至少两个。

[0023] [3] 根据[2]所述的二氧化硅粒子,其满足全部上述特征(a)~(c)。

[0024] [4] 根据[1]~[3]中任一项所述的二氧化硅粒子,其金属含有率为50质量ppb以下。

[0025] [5] 根据[1]~[4]中任一项所述的二氧化硅粒子,其中,

[0026] 上述二氧化硅粒子为无定形(amorphous)。

[0027] [6] 根据[1]~[5]中任一项所述的二氧化硅粒子,其以烷氧基硅烷缩合物作为主成分。

[0028] [7] 一种二氧化硅粒子的制造方法,所述二氧化硅粒子为[1]~[6]中任一项所述的二氧化硅粒子,该方法包括:

[0029] 在内壁表面具有氟树脂涂层的反应槽内使四烷氧基硅烷进行水解反应及缩合反应的工序。

[0030] [8] 根据[7]所述的二氧化硅粒子的制造方法,其中,

[0031] 上述反应槽是使得水解反应及缩合反应中的平均每单位体积的反应溶液与反应槽的接触面积为 5m^{-1} 以下的反应槽。

[0032] [9] 根据[7]或[8]所述的二氧化硅粒子的制造方法,其中,

[0033] 上述四烷氧基硅烷的金属含有率为50质量ppb以下。

[0034] [10] 一种硅溶胶,其包含[1]~[6]中任一项所述的二氧化硅粒子。

[0035] [11] 根据[10]所述的硅溶胶,其中,

[0036] 在上述硅溶胶总量100质量%中,上述二氧化硅粒子的含有率为2质量%~50质量%。

[0037] [12] 一种研磨组合物,其包含[10]或[11]所述的硅溶胶。

[0038] [13] 一种研磨方法,该方法使用[12]所述的研磨组合物进行研磨。

[0039] [14] 根据[13]所述的研磨方法,其中,

[0040] 使用了上述研磨组合物的研磨为研磨工序中的最终研磨。

[0041] [15] 一种半导体晶片的制造方法,该方法包括:

[0042] 使用[12]所述的研磨组合物进行研磨的工序。

[0043] [16] 一种半导体器件的制造方法,该方法包括:

[0044] 使用[12]所述的研磨组合物进行研磨的工序。

[0045] 发明的效果

[0046] 本发明的二氧化硅粒子具有极低的金属含有率,即使用于研磨,也能够抑制金属附着于被研磨体的表面。因此,能够减少被研磨体的污染、对于被研磨体的应用对象的性能的不良影响。

具体实施方式

[0047] 以下,对本发明进行详细说明。本发明并不限定于以下的实施方式,可以在其主旨的范围内进行各种变更而实施。

[0048] 在本说明书中使用“~”的表述的情况下,作为包含其前后的数值或物性值的表述而使用。

[0049] (二氧化硅粒子)

[0050] 本发明的二氧化硅粒子是满足以下特征(a)~(c)中的至少一个的二氧化硅粒子。

[0051] (a) 钠的含有率为15质量ppb以下。

[0052] (b) 钾的含有率为5质量ppb以下。

[0053] (c) 钙的含有率为9质量ppb以下。

[0054] 本发明的二氧化硅粒子优选满足上述特征(a)~(c)中的至少两个,更优选满足全部上述特征(a)~(c)。

[0055] 在满足上述特征(a)的本发明的二氧化硅粒子中,钠的含有率为15质量ppb以下。

[0056] 通过使二氧化硅粒子的钠含有率为15质量ppb以下,在用于研磨时,由钠附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的钠扩散至被研磨体内部所导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。

[0057] 从上述性能更显著优异的方面出发,二氧化硅粒子的钠的含有率优选为12质量ppb以下、更优选为10质量ppb以下。另外,二氧化硅粒子的钠的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0058] 在满足上述特征(b)的本发明的二氧化硅粒子中,钾的含有率为5质量ppb以下。

[0059] 通过使二氧化硅粒子的钾含有率为5质量ppb以下,在用于研磨时,由钾附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的钾扩散至被研磨体内部所导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。

[0060] 从上述性能更显著优异的方面出发,二氧化硅粒子的钾的含有率优选为2质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。另外,二氧化硅粒子的钾的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0061] 在满足上述特征(c)的本发明的二氧化硅粒子中,钙的含有率为9质量ppb以下。

[0062] 通过使二氧化硅粒子的钙的含有率为9质量ppb以下,在用于研磨时,由钙附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的钙扩散至被研磨体内部而导致的由钙与被研磨体的催化化学反应所引起的凹坑的形成等品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。

[0063] 从上述性能更显著优异的方面出发,二氧化硅粒子的钙的含有率优选为7质量ppb以下、更优选为6质量ppb以下。另外,二氧化硅粒子的钙的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0064] 本发明的二氧化硅粒子的钴的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.7质量ppb以下、进一步优选为0.5质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的钴含有率在上述范围内,在用于研磨时,由钴附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的钴扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的钴的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0065] 本发明的二氧化硅粒子的镁的含有率优选为1.5质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的镁的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由镁附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的镁扩散至被研磨体内部而导致的由镁与被研磨体的催化化学反应引起的凹坑的形成等品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的镁的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0066] 本发明的二氧化硅粒子的铝的含有率优选为2质量ppb以下、更优选为1.2质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的铝的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由铝附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的铝扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的铝的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0067] 本发明的二氧化硅粒子的铬的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的铬的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由铬附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的铬扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的铬的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0068] 本发明的二氧化硅粒子的锰的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的锰的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由锰附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的锰扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的锰的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0069] 本发明的二氧化硅粒子的铁的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.6质量ppb

以下。通过使二氧化硅粒子的铁的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由铁附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的铁扩散至被研磨体内部而导致的由铁与被研磨体的催化化学反应引起的凹坑的形成等品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的铁的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0070] 本发明的二氧化硅粒子的镍的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的镍的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由镍附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的镍扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的镍的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0071] 本发明的二氧化硅粒子的锌的含有率优选为15质量ppb以下、更优选为12质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的锌的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由锌附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的锌扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的锌的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0072] 本发明的二氧化硅粒子的铜的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的铜的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由铜附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的铜扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的铜的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0073] 本发明的二氧化硅粒子的铅的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的铅的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由铅附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的铅扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的铅的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0074] 本发明的二氧化硅粒子的钛的含有率优选为2质量ppb以下、更优选为1.2质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的钛的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由钛附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的钛扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二

氧化硅粒子的钛的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0075] 本发明的二氧化硅粒子的银的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的银的含有率在上述范围内,在用于研磨时,由银附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的银扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的银的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0076] 本发明的二氧化硅粒子的金属含有率优选为50质量ppb以下、更优选为40质量ppb以下、进一步优选为35质量ppb以下。通过使二氧化硅粒子的金属含有率在上述范围内,在用于研磨时,由金属附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的金属扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,二氧化硅粒子的金属含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0077] 此外,二氧化硅粒子的金属含有率为50质量ppb以下时,可降低由于在显示出酸性的表面硅烷醇基与所含有的金属之间发生配位相互作用所导致的表面硅烷醇基的化学性质(酸性度等)的变化、二氧化硅粒子表面的空间环境(二氧化硅粒子的凝聚容易性等)的变化对于研磨速率的影响,因而优选。

[0078] 本说明书中的二氧化硅粒子的各金属的含有率是指通过高频电感耦合等离子体质谱分析法(ICP-MS)进行测定而得到的值。具体而言,准确地量取二氧化硅粒子0.4g或包含二氧化硅粒子0.4g的硅溶胶,加入硫酸和氢氟酸,进行加热、溶解、蒸发,向残留的硫酸滴中添加纯水,使得总量准确地达到10g,制成试验液,使用高频电感耦合等离子体质谱分析装置进行测定。对象金属设为钠、钾、钴、镁、铝、钙、铬、锰、铁、镍、锌、铜、铅、钛、银,将这些金属的含有率的合计作为金属含有率。

[0079] 在利用溶胶凝胶法的二氧化硅粒子的制造中,为了将得到的二氧化硅粒子中的上述的各金属含有率设为上述的上限以下,将其合计含有率设为50质量ppb以下,例如可以适当选择并采用如下所述的方案。

[0080] (1) 作为原料的四烷氧基硅烷,使用金属含有率50质量ppb以下的四烷氧基硅烷。

[0081] (2) 在内壁表面具有氟树脂涂层或玻璃层的反应槽内进行四烷氧基硅烷的水解反应及缩合反应。

[0082] (3) 作为反应槽,使用以使水解反应及缩合反应中的反应溶液与反应槽的接触面积相对于其平均每单位体积为 5m^{-1} 以下这样的反应槽。

[0083] 也可以将上述方案中的2个以上组合并采用。

[0084] 需要说明的是,在利用水玻璃等硅酸碱的去离子的二氧化硅粒子的制造方法中,来源于原料的钠等会残留,因此,使二氧化硅粒子的金属杂质含有率为50质量ppb以下是极其困难的。

[0085] 本发明的二氧化硅粒子的平均初级粒径优选为5nm~100nm、更优选为15nm~60nm。

二氧化硅粒子的平均初级粒径为5nm以上时,硅溶胶的保存稳定性优异。二氧化硅粒子的平均初级粒径为100nm以下时,能够降低以硅晶片为代表的被研磨体的表面粗糙度、损伤,能够抑制二氧化硅粒子的沉降。

[0086] 二氧化硅粒子的平均初级粒径通过BET法进行测定。具体而言,使用比表面积自动测定装置对二氧化硅粒子的比表面积进行测定,使用下述式(1)计算出平均初级粒径。

[0087] 平均初级粒径(nm) = $6000 / (\text{比表面积}(\text{m}^2/\text{g}) \times \text{密度}(\text{g}/\text{cm}^3)) \cdot \cdot \cdot (1)$

[0088] 二氧化硅粒子的平均初级粒径可以通过二氧化硅粒子的制造条件而设定为期望的范围。

[0089] 本发明的二氧化硅粒子的平均次级粒径优选为10nm~200nm、更优选为30nm~100nm。二氧化硅粒子的平均次级粒径为10nm以上时,研磨后的清洗中粒子等的去除性优异,硅溶胶的保存稳定性优异。二氧化硅粒子的平均次级粒径为200nm以下时,能够降低研磨时的以硅晶片为代表的被研磨体的表面粗糙度、损伤,研磨后的清洗中粒子等的去除性优异,能够抑制二氧化硅粒子的沉降。

[0090] 二氧化硅粒子的平均次级粒径通过DLS法进行测定。具体而言,使用动态光散射粒径测定装置进行测定。

[0091] 二氧化硅粒子的平均次级粒径可以通过二氧化硅粒子的制造条件而设定为期望的范围。

[0092] 本发明的二氧化硅粒子的cv值优选为10%~50%、更优选为15%~40%、进一步优选为20%~35%。二氧化硅粒子的cv值为10%以上时,对于以硅晶片为代表的被研磨体的研磨速率优异,硅晶片的生产性优异。二氧化硅粒子的cv值为50%以下时,能够降低研磨时的以硅晶片为代表的被研磨体的表面粗糙度、损伤,研磨后的清洗中粒子等的去除性优异。

[0093] 使用动态光散射粒径测定装置对二氧化硅粒子的平均次级粒径进行测定,使用下述式(2)计算出二氧化硅粒子的cv值。

[0094] $cv\text{值} = (\text{标准偏差}(\text{nm}) / \text{平均次级粒径}(\text{nm})) \times 100 \cdot \cdot \cdot (2)$

[0095] 本发明的二氧化硅粒子的缔合比优选为1.0~4.0、更优选为1.1~3.0。二氧化硅粒子的缔合比为1.0以上时,对于以硅晶片为代表的被研磨体的研磨速率优异,硅晶片的生产性优异。二氧化硅粒子的缔合比为4.0以下时,能够降低研磨时的以硅晶片为代表的被研磨体的表面粗糙度、损伤,能够抑制二氧化硅粒子的凝聚。

[0096] 根据通过上述的测定方法测得的平均初级粒径和通过上述的测定方法测得的平均次级粒径,使用下述式(3)计算出二氧化硅粒子的缔合比。

[0097] 缔合比 = $\text{平均次级粒径} / \text{平均初级粒径} \cdot \cdot \cdot (3)$

[0098] 本发明的二氧化硅粒子的表面硅烷醇基密度优选为1个/nm²~8个/nm²、更优选为4个/nm²~7个/nm²。二氧化硅粒子的表面硅烷醇基密度为1个/nm²以上时,二氧化硅粒子具有适度的表面排斥,硅溶胶的分散稳定性优异。二氧化硅粒子的表面硅烷醇基密度为8个/nm²以下时,二氧化硅粒子具有适度的表面排斥,能够抑制二氧化硅粒子的凝聚。

[0099] 二氧化硅粒子的表面硅烷醇基密度通过西尔斯(Sears)法进行测定。具体而言,在下述示出的条件下进行测定/计算。

[0100] 采集相当于1.5g二氧化硅粒子的硅溶胶,加入纯水,使液量达到90mL。在25°C的环境中,向其中添加0.1mol/L的盐酸水溶液,直至pH达到3.6,加入氯化钠30g,一边逐渐地加

入纯水一边使氯化钠完全溶解,添加纯水直至试验液的总量最终达到150mL,得到试验液。

[0101] 将得到的试验液加入自动滴定装置,滴加0.1mol/L的氢氧化钠水溶液,测定pH从4.0变至9.0所需要的0.1mol/L的氢氧化钠水溶液的滴定量A(mL)。

[0102] 使用下述式(4)计算出平均每1.5g二氧化硅粒子的pH从4.0变至9.0所需要的0.1mol/L的氢氧化钠水溶液的消耗量V(mL),使用下述式(5)计算出二氧化硅粒子的表面硅烷醇基密度 ρ (个/nm²)。

[0103] $V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C) \dots (4)$

[0104] A:平均每1.5g二氧化硅粒子的pH从4.0变至9.0所需要的0.1mol/L的氢氧化钠水溶液的滴定量(mL)

[0105] f:使用的0.1mol/L的氢氧化钠水溶液的滴定度

[0106] C:硅溶胶中的二氧化硅粒子的浓度(质量%)

[0107] W:硅溶胶的采集量(g)

[0108] $\rho = (B \times N_A) / (10^{18} \times M \times S_{BET}) \dots (5)$

[0109] B:根据V计算出的平均每1.5g二氧化硅粒子的pH从4.0变至9.0所需要的氢氧化钠量(mol)

[0110] N_A :阿伏伽德罗常数(个/mol)

[0111] M:二氧化硅粒子量(1.5g)

[0112] S_{BET} :计算平均初级粒径时测得的二氧化硅粒子的比表面积(m²/g)

[0113] 从兼顾对于被研磨体受损的抑制和优异的研磨速率、不易附着于被研磨体、具有适度的硬度的方面出发,本发明的二氧化硅粒子优选为无定形。二氧化硅粒子为无定形可以通过广角X射线散射测定中的晕图案(halo pattern)来确认。

[0114] 从金属杂质的含量少、机械强度、保存稳定性优异的方面出发,本发明的二氧化硅粒子优选以烷氧基硅烷缩合物作为主成分,更优选以四烷氧基硅烷缩合物作为主成分,进一步优选以四甲氧基硅烷缩合物作为主成分。主成分是指构成二氧化硅粒子的全部成分100质量%中为50质量%以上的成分。

[0115] 为了得到以烷氧基硅烷缩合物作为主成分的二氧化硅粒子,优选以烷氧基硅烷作为主原料。为了得到以四烷氧基硅烷缩合物作为主成分的二氧化硅粒子,优选以四烷氧基硅烷作为主原料。为了得到以四甲氧基硅烷缩合物作为主成分的二氧化硅粒子,优选以四甲氧基硅烷作为主原料。主原料是指在构成二氧化硅粒子的全部原料100质量%中为50质量%以上的原料。

[0116] (二氧化硅粒子的制造方法)

[0117] 本发明的二氧化硅粒子可以通过包括使四烷氧基硅烷进行水解反应及缩合反应的工序而得到。

[0118] 本发明的二氧化硅粒子的制造方法优选为在包含水的溶液(A)中添加包含四烷氧基硅烷的溶液(B)及包含碱催化剂的溶液(C)而使四烷氧基硅烷进行水解反应及缩合反应的方法。

[0119] 在该方法的情况下,容易控制水解反应及缩合反应,能够提高水解反应及缩合反应的反应速度,防止二氧化硅粒子的分散液的凝胶化,可得到粒径一致的二氧化硅粒子。

[0120] 溶液(A)包含水。

[0121] 从四烷氧基硅烷在反应溶液中的分散性优异的方面出发,优选溶液(A)包含除水以外的溶剂。

[0122] 作为溶液(A)中的除水以外的溶剂,例如可举出:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇等。这些溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些溶剂中,优选为醇,更优选为甲醇、乙醇,进一步优选为甲醇。这些醇容易溶解四烷氧基硅烷,水解反应及缩合反应中使用的醇与作为副产物而生成的醇相同,制造上的便利性优异。

[0123] 从能够提高四烷氧基硅烷的水解反应及缩合反应的反应速度的方面出发,优选溶液(A)包含碱催化剂。

[0124] 作为溶液(A)中的碱催化剂,例如可举出:乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、氨、脲、乙醇胺、四甲基氢氧化铵等。这些碱催化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些碱催化剂中,优选为氨。在氨的情况下,催化作用优异,易于控制粒子形状,能够抑制金属杂质的混入,挥发性高,水解反应及缩合反应后的去除性优异。

[0125] 溶液(A)中的水的浓度在溶液(A)100质量%中优选为3质量%~50质量%、更优选为5质量%~40质量%。溶液(A)中的水的浓度为3质量%以上时,容易控制四烷氧基硅烷的水解反应速度。溶液(A)中的水的浓度为50质量%以下时,水解反应与缩合反应的反应平衡良好,易于控制粒子形状。

[0126] 溶液(A)中的碱催化剂的浓度在溶液(A)100质量%中优选为0.5质量%~2.0质量%、更优选为0.6质量%~1.5质量%。溶液(A)中的碱催化剂的浓度为0.5质量%以上时,可抑制二氧化硅粒子的凝聚,分散液中的二氧化硅粒子的分散稳定性优异。溶液(A)中的碱催化剂的浓度为2.0质量%以下时,反应不会过快地进行,反应控制性优异。

[0127] 溶液(A)中的除水以外的溶剂的浓度优选设为水和碱催化剂的剩余部分。

[0128] 溶液(B)包含四烷氧基硅烷。

[0129] 作为溶液(B)中的四烷氧基硅烷,例如可举出:四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷等。这些四烷氧基硅烷可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些四烷氧基硅烷中,优选为四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷,更优选为四甲氧基硅烷。这些四烷氧基硅烷的水解反应快,未反应物不易残留,生产性优异,能够容易地得到稳定的硅溶胶。

[0130] 二氧化硅粒子的原料可以使用四烷氧基硅烷的低缩合物等除四烷氧基硅烷以外的原料。其中,在从二氧化硅粒子的全部原料100质量%中,优选四烷氧基硅烷为50质量%以上、且除四烷氧基硅烷以外的原料为50质量%以下,更优选四烷氧基硅烷为90质量%以上、且除四烷氧基硅烷以外的原料为10质量%以下。原料中的四烷氧基硅烷的比例为上述下限以上时,反应性优异。

[0131] 四烷氧基硅烷的钠的含有率优选为15质量ppb以下、更优选为12质量ppb以下、进一步优选为10质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的钠的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的钠含有率,在用于研磨时,由钠附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的钠扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的钠的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0132] 四烷氧基硅烷的钾的含有率优选为5质量ppb以下、更优选为2质量ppb以下、进一步优选为0.5质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的钾的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的钾含有率,在用于研磨时,由钾附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的钾扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的钾的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0133] 四烷氧基硅烷的钙的含有率优选为9质量ppb以下、更优选为7质量ppb以下、进一步优选为6质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的钙的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的钙含有率,在用于研磨时,由钙附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的钙扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的钙的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0134] 四烷氧基硅烷的钴的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.7质量ppb以下、进一步优选为0.5质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的钴的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的钴含有率,在用于研磨时,由钴附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的钴扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的钴的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0135] 四烷氧基硅烷的镁的含有率优选为1.5质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的镁的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的镁含有率,在用于研磨时,由镁附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的镁扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的镁的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0136] 四烷氧基硅烷的铝的含有率优选为2质量ppb以下、更优选为1.2质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的铝的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的铝含有率,在用于研磨时,由铝附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的铝扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的铝的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0137] 四烷氧基硅烷的铬的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的铬的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的铬含有率,在用于研磨时,由铬附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨

体的表面的铬扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的铬的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0138] 四烷氧基硅烷的锰的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的锰的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的锰含有率,在用于研磨时,由锰附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的锰扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的锰的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0139] 四烷氧基硅烷的铁的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.6质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的铁的含有率在上述范围内,可以降低得到的二氧化硅粒子的铁含有率,在用于研磨时,由铁附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的铁扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的铁的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0140] 四烷氧基硅烷的镍的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的镍的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的镍含有率,在用于研磨时,由镍附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的镍扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的镍的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0141] 四烷氧基硅烷的锌的含有率优选为15质量ppb以下、更优选为12质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的锌的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的锌含有率,在用于研磨时,由锌附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的锌扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的锌的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0142] 四烷氧基硅烷的铜的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的铜的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的铜含有率,在用于研磨时,由铜附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的铜扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的铜的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0143] 四烷氧基硅烷的铅的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通

过使四烷氧基硅烷的铅的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的铅含有率,在用于研磨时,由铅附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的铅扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的铅的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0144] 四烷氧基硅烷的钛的含有率优选为2质量ppb以下、更优选为1.2质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的钛的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的钛含有率,在用于研磨时,由钛附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的钛扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的钛的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0145] 四烷氧基硅烷的银的含有率优选为1质量ppb以下、更优选为0.5质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的银的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的银含有率,在用于研磨时,由银附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的银扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的银的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0146] 四烷氧基硅烷的金属的含有率优选为50质量ppb以下、更优选为40质量ppb以下、进一步优选为35质量ppb以下。通过使四烷氧基硅烷的金属的含有率在上述范围内,可降低得到的二氧化硅粒子的金属含有率,在用于研磨时,由金属附着于被研磨体的表面所导致的污染、由此导致的对于被研磨体的应用对象的性能的影响降低,因而优选。特别是在半导体用途中,可以减少由于附着于被研磨体的表面的金属扩散至被研磨体内部导致的品质劣化、由这样的被研磨体制造的半导体器件的性能降低,因而优选。另外,四烷氧基硅烷的金属的含有率为0质量ppb以上,从容易制造的方面出发,优选为0.0001质量ppb以上。

[0147] 本说明书中的四烷氧基硅烷的各金属的含有率是指通过高频电感耦合等离子体质谱分析法(ICP-MS)进行测定而得到的值。对象的金属设为钠、钾、钴、镁、铝、钙、铬、锰、铁、镍、锌、铜、铅、钛、银,将这些金属的含有率的合计作为金属含有率。

[0148] 溶液(B)可以不含溶剂而仅为四烷氧基硅烷,从反应液中的四烷氧基硅烷的分散性优异的方面出发,优选包含溶剂。

[0149] 作为溶液(B)中的溶剂,例如可举出:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇等。这些溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些溶剂中,优选为醇,更优选为甲醇、乙醇,进一步优选为甲醇。对于这些醇而言,在水解反应及缩合反应中使用的醇与作为副产物生成的醇相同,制造上的便利性优异。

[0150] 溶液(B)的四烷氧基硅烷的浓度优选在溶液(B)100质量%中为60质量%~95质量%、更优选为70质量%~90质量%。溶液(B)的四烷氧基硅烷的浓度为60质量%以上时,反应液容易变得均匀。溶液(B)的四烷氧基硅烷的浓度为95质量%以下时,能够抑制凝胶状物的生成。

[0151] 溶液(B)的溶剂的浓度优选在溶液(B)100质量%中为5质量%~40质量%、更优选为10质量%~30质量%。溶液(B)的溶剂的浓度为5质量%以上时,能够抑制凝胶状物的生成。溶液(B)的溶剂的浓度为40质量%以下时,反应液容易变得均匀。

[0152] 相对于溶液(A)的体积,平均每小时的溶液(B)的添加速度优选为0.05kg/小时/L~1.3kg/小时/L、更优选为0.1kg/小时/L~0.8kg/小时/L。溶液(B)的添加速度为0.05kg/小时/L以上时,二氧化硅粒子的生产性优异。溶液(B)的添加速度为1.3kg/小时/L以下时,能够抑制凝胶状物的生成。

[0153] 溶液(C)包含碱催化剂。

[0154] 作为溶液(C)中的碱催化剂,例如可举出:乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、氨、脲、乙醇胺、四甲基氢氧化铵等。这些碱催化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些碱催化剂中,优选为氨。氨的催化作用优异,易于控制粒子形状,能够抑制金属杂质的混入,挥发性高,水解反应及缩合反应后的去除性优异。

[0155] 从能够减小反应液中的碱催化剂的浓度的变动的方面出发,优选溶液(C)包含溶剂。

[0156] 作为溶液(C)中的溶剂,例如可举出:水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇等。这些溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些溶剂中,优选为水、醇,更优选为水。对于水、醇、特别是水而言,在水解反应及缩合反应中使用的溶剂与作为副产物生成的相同,制造上的便利性优异。

[0157] 溶液(C)中的碱催化剂的浓度优选在溶液(C)100质量%中为0.5质量%~10质量%、更优选为1质量%~6质量%。溶液(C)中的碱催化剂的浓度为0.5质量%以上时,从反应开始至反应结束易于调整反应液中的碱催化剂的浓度。溶液(C)中的碱催化剂的浓度为10质量%以下时,能够减小反应液中的碱催化剂的浓度的变动。

[0158] 溶液(C)中的溶剂的浓度优选在溶液(C)100质量%中为90质量%~99.5质量%、更优选为94质量%~99质量%。溶液(C)中的溶剂的浓度为90质量%以上时,能够减小反应液中的碱催化剂的浓度的变动。溶液(C)中的溶剂的浓度为99.5质量%以下时,从反应开始至反应结束易于调整反应液中的碱催化剂的浓度。

[0159] 溶液(B)及溶液(C)的添加优选在溶液(A)的液体中进行。通过将溶液(B)及溶液(C)添加于溶液(A)的液体中,在想要使用以氨为代表的挥发性高的碱催化剂的情况下,且在想要以高的反应温度进行水解反应及缩合反应的情况下,反应液中的各成分的混合性增高,能够抑制气体中的异常反应,并且易于控制粒子形状。

[0160] 添加于液体中是指添加至液面以下。例如,通过将溶液(B)的供给出口及溶液(C)的供给出口设为溶液(A)的液面以下,从而能够将溶液(B)及溶液(C)添加于溶液(A)的液体中。

[0161] 溶液(B)和溶液(C)向溶液(A)的添加的时机可以相同,也可以交替地不同。从反应组成的变动少、操作不会变得繁杂的方面出发,优选溶液(B)和溶液(C)向溶液(A)的添加的时机相同。

[0162] 使四烷氧基硅烷进行水解反应及缩合反应的工序中的pH优选为8~14、更优选为8.2~13、进一步优选为8.5~12。上述工序中的pH为8以上时,水解反应及缩合反应的反应速度优异,能够抑制二氧化硅粒子的凝聚。上述工序中的pH为14以下时,容易控制二氧化硅粒

子的形状,二氧化硅粒子表面的平滑性优异。

[0163] 水解反应及缩合反应的反应温度优选为 5°C ~ 50°C 、更优选为 10°C ~ 45°C 。反应温度为 5°C 以上时,反应不会过慢地进行,控制性优异。反应温度为 50°C 以下时,水解反应速度与缩合反应速度的平衡优异。

[0164] 水解反应及缩合反应的反应体系内的水的浓度优选在反应体系内的总量100质量%中保持为3质量%~30质量%,更优选保持为5质量%~25质量%。反应体系内的水的浓度为3质量%以上时,容易控制四烷氧基硅烷的水解反应速度。反应体系内的水的浓度为30质量%以下时,水解反应与缩合反应的反应平衡良好,容易控制粒子形状。

[0165] 水解反应及缩合反应的反应体系内的碱催化剂的浓度优选在反应体系内的总量100质量%中保持为0.5质量%~2.0质量%,更优选保持为0.6质量%~1.5质量%。反应体系内的碱催化剂的浓度为0.5质量%以上时,可抑制二氧化硅粒子的凝聚,分散液中的二氧化硅粒子的分散稳定性优异。反应体系内的碱催化剂的浓度为2.0质量%以下时,反应不会过快地进行,反应控制性优异。

[0166] 水解反应及缩合反应优选在内壁表面具有氟树脂涂层或玻璃层的反应槽、即在内壁表面形成有氟树脂涂层或玻璃层的反应槽内进行,特别优选在内壁表面实施了氟树脂的涂层的反应槽内进行。通过在内壁表面具有氟树脂涂层或玻璃层的反应槽内进行水解反应及缩合反应,容易减少来自于反应槽内壁的金属对二氧化硅粒子的污染。

[0167] 水解反应及缩合反应所使用的反应槽优选为使得水解反应及缩合反应中的平均每单位体积(1m^3)的反应液与反应槽的接触面积为 5m^2 以下、即反应液与反应槽的接触面积相对于反应液的单位体积的比例(以下,有时简称为“与反应槽的接触面积率”)为 5m^{-1} 以下的反应槽,更优选与反应槽的接触面积率为 4m^{-1} 以下。

[0168] 与反应槽的接触面积率为 5m^{-1} 以下时,容易减少来自反应槽内壁的金属对二氧化硅粒子的污染。另一方面,从水解反应及缩合反应中的反应液的温度控制性的观点考虑,与反应槽的接触面积率优选为 1m^{-1} 以上、更优选为 3m^{-1} 以上。

[0169] 进行水解反应及缩合反应的反应槽的容积优选为1000L以上、更优选为2000L以上。反应槽的容积为1000L以上时,可降低金属混入反应液中时的平均每单位容积的金属比例,容易降低得到的二氧化硅粒子的金属含有率。

[0170] 另一方面,从水解反应及缩合反应中的反应液的温度控制性的观点考虑,反应槽的容积优选为20000L以下。

[0171] 在本发明的二氧化硅粒子的制造方法中,优选相对于这样的反应槽,以使水解反应及缩合反应中的反应液量为16000L以下、特别是为8000L以下、且为800L以上的方式进行反应。

[0172] 从能够将不需要的成分去除并添加需要的成分的方面出发,优选二氧化硅粒子的制造方法进一步包括以下的工序(1)。

[0173] 工序(1):将得到的二氧化硅粒子的分散液浓缩、并添加分散介质的工序。

[0174] 可以先进行工序(1)的二氧化硅粒子的分散液的浓缩和分散介质的添加中的任一者。

[0175] 将二氧化硅粒子的分散液进行浓缩的方法没有特别限定,例如可举出加热浓缩法、膜浓缩法等。

[0176] 为了通过加热浓缩法将二氧化硅粒子的分散液进行浓缩,只要将该分散液在常压下、或在减压下进行加热浓缩即可。

[0177] 为了通过膜浓缩法将二氧化硅粒子的分散液进行浓缩,优选为基于超滤法的膜分离。这里,超滤法的主要目的在于,例如将中间产物这样的不需要的成分去除。这里使用的超滤膜的截留分子量可与分散液中的中间产物相应地选择能够将该中间产物过滤分离而去除的分子量。

[0178] 作为超滤膜的材质,可举出聚砜、聚丙烯腈、烧结金属、陶瓷、碳等。作为超滤膜的形态,可举出螺旋型、管型、中空纤维型等。

[0179] 作为添加于二氧化硅粒子的分散液的分散介质,例如可举出:水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇等。这些分散介质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些分散介质中,从与二氧化硅粒子的亲和性优异的方面出发,优选为水、醇,更优选为水。

[0180] (硅溶胶)

[0181] 本发明的硅溶胶包含本发明的二氧化硅粒子。

[0182] 本发明的硅溶胶可以直接使用本发明的二氧化硅粒子的分散液,可以将本发明的二氧化硅粒子的分散液中的成分中不需要的成分去除、添加需要的成分而制造。

[0183] 本发明的硅溶胶优选包含二氧化硅粒子及分散介质。

[0184] 硅溶胶中的分散介质例如可举出:水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇等。这些硅溶胶中的分散介质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。在这些硅溶胶中的分散介质中,从与二氧化硅粒子的亲和性优异的方面出发,优选为水、醇,更优选为水。

[0185] 硅溶胶中的二氧化硅粒子的含有率优选在硅溶胶总量100质量%中为2质量%~50质量%、更优选为4质量%~40质量%、进一步优选为5质量%~30质量%。硅溶胶中的二氧化硅粒子的含有率为2质量%以上时,对于以硅晶片为代表的被研磨体的研磨速率优异。硅溶胶中的二氧化硅粒子的含有率为50质量%以下时,能够抑制硅溶胶、研磨组合物中的二氧化硅粒子的凝聚,硅溶胶、研磨组合物的保存稳定性优异。

[0186] 硅溶胶中的分散介质的含有率优选在硅溶胶总量100质量%中为50质量%~98质量%、更优选为60质量%~96质量%、进一步优选为70质量%~95质量%。硅溶胶中的分散介质的含有率为50质量%以上时,能够抑制硅溶胶、研磨组合物中的二氧化硅粒子的凝聚,硅溶胶、研磨组合物的保存稳定性优异。硅溶胶中的分散介质的含有率为98质量%以下时,对于以硅晶片为代表的被研磨体的研磨速率优异。

[0187] 对于硅溶胶中的二氧化硅粒子、分散介质的含有率而言,可以通过将得到的二氧化硅粒子的分散液中的成分中不需要的成分去除并添加需要的成分,从而设定为期望的范围。

[0188] 硅溶胶除了二氧化硅粒子及分散介质以外,还可以在不损害其性能的范围内根据需要而包含氧化剂、防腐剂、防霉剂、pH调整剂、pH缓冲剂、表面活性剂、螯合剂、抗菌杀生剂等其它成分。

[0189] 特别是从硅溶胶的保存稳定性优异的方面出发,优选在硅溶胶中包含抗菌杀生剂。

[0190] 从与硅溶胶的亲和性优异的方面出发,抗菌杀生剂优选为过氧化氢。抗菌杀生剂包括一般被称为灭菌剂的物质。

[0191] 硅溶胶中的抗菌杀生剂的含有率优选在硅溶胶总量100质量%中为0.0001质量%~10质量%、更优选为0.001质量%~1质量%。硅溶胶中的抗菌杀生剂的含有率为0.0001质量%以上时,硅溶胶的保存稳定性优异。硅溶胶中的抗菌杀生剂的含有率为10质量%以下时,不会损害硅溶胶原本的性能。

[0192] 硅溶胶的pH优选为6.0~8.0、更优选为6.5~7.8。硅溶胶的pH为6.0以上时,分散稳定性优异,能够抑制二氧化硅粒子的凝聚。硅溶胶的pH为8.0以下时,可防止二氧化硅粒子的溶解,长期间的保存稳定性优异。

[0193] 硅溶胶的pH可以通过添加pH调整剂而设定为期望的范围。

[0194] (研磨组合物)

[0195] 本发明的研磨组合物包含本发明的硅溶胶。

[0196] 本发明的研磨组合物除了本发明的硅溶胶以外,可以在不损害其性能的范围根据根据需要而包含水溶性高分子、碱性化合物、研磨促进剂、表面活性剂、亲水性化合物、防腐剂、防霉剂、pH调整剂、pH缓冲剂、表面活性剂、螯合剂、抗菌杀生剂等其它成分。

[0197] 研磨组合物可以通过将本发明的硅溶胶、以及根据需要使用的其它成分进行混合而得到。考虑到保管、搬运,可以暂时以高浓度制备本发明的研磨组合物,在即将进行研磨之前用水等进行稀释。

[0198] (研磨方法)

[0199] 本发明的研磨方法是使用包含本发明的硅溶胶的研磨组合物进行研磨的方法。

[0200] 研磨组合物优选使用上述的研磨组合物。

[0201] 作为具体的研磨的方法,例如可举出将硅晶片的表面按压至研磨垫、在研磨垫上滴加本发明的研磨组合物并对硅晶片的表面进行研磨的方法。

[0202] (半导体晶片的制造方法)

[0203] 本发明的半导体晶片的制造方法是包括使用本发明的研磨组合物进行研磨的工序的方法。具体的研磨组合物及研磨方法如上所述。

[0204] 作为半导体晶片,例如可举出:硅晶片、化合物半导体晶片等。

[0205] (半导体器件的制造方法)

[0206] 本发明的半导体器件的制造方法是包括使用本发明的研磨组合物进行研磨的工序的方法。具体的研磨组合物及研磨方法如上所述。

[0207] (用途)

[0208] 本发明的二氧化硅粒子及本发明的硅溶胶可以适宜地用于研磨用途。例如可以用于硅晶片等半导体材料的研磨、硬盘基板等电子材料的研磨、制造集成电路时的平坦化工序中的研磨(化学机械研磨)、光掩模、液晶所使用的合成石英玻璃基板的研磨、磁盘基板的研磨等。其中,可以适宜地用于硅晶片的研磨和化学机械研磨。可以特别适宜地用于硅晶片的最终研磨和化学机械研磨的最终研磨。

[0209] 实施例

[0210] 以下,使用实施例对本发明更具体地进行说明。本发明只要不脱离其主旨即可,并不限定于以下的实施例的记载。

[0211] (平均初级粒径的测定)

[0212] 将实施例及比较例中得到的硅溶胶(二氧化硅粒子的分散液)在150°C下进行干

干燥,使用比表面积自动测定装置(机器型号名“Belsorp MR1”、Microtrak Bell公司制)测定二氧化硅粒子的BET比表面积,假定二氧化硅粒子为正球状,使用下述式(1),将密度设为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$,计算出平均初级粒径。

$$[0213] \quad \text{平均初级粒径 (nm)} = 6000 / (\text{BET比表面积 (m}^2/\text{g)} \times \text{密度 (g/cm}^3)) \cdot \cdot \cdot (1)$$

[0214] (平均次级粒径/cv值的测定)

[0215] 对于实施例及比较例中得到的硅溶胶(二氧化硅粒子的分散液),使用动态光散射粒径测定装置“Zetasizer Nano ZS”(机器型号名, Malvern公司制)测定二氧化硅粒子的平均次级粒径,使用下述式(2)计算出cv值。

$$[0216] \quad \text{cv值} = (\text{标准偏差 (nm)} / \text{平均次级粒径 (nm)}) \times 100 \cdot \cdot \cdot (2)$$

[0217] (缩合比的计算)

[0218] 根据测得的平均初级粒径和平均次级粒径,使用下述式(3)计算出缩合比。

$$[0219] \quad \text{缩合比} = \text{平均次级粒径} / \text{平均初级粒径} \cdot \cdot \cdot (3)$$

[0220] (表面硅烷醇基密度的测定)

[0221] 将实施例及比较例中得到的硅溶胶(二氧化硅粒子的分散液)的相当于二氧化硅粒子 1.5g 的量采集至 200mL 高型烧杯,添加纯水,使液量达到 90mL 。

[0222] 在 25°C 的环境中,将pH电极插入高型烧杯,通过磁力搅拌器将试验液搅拌5分钟。在持续进行利用磁力搅拌器的搅拌的状态下,加入 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸水溶液直至pH达到 3.6 为止。将pH电极从高型烧杯拆除,在持续进行利用磁力搅拌器的搅拌的状态下,添加氯化钠 30g ,一边缓慢地添加纯水一边使氯化钠完全溶解,添加纯水,直至试验液的总量最终达到 150mL 为止,通过磁力搅拌器将试验液搅拌5分钟,得到了试验液。

[0223] 将加入有得到的试验液的高型烧杯设置于自动滴定装置“COM-1600”(平沼产业株式会社制),将装置附带的pH电极和滴定管插入高型烧杯,一边利用磁力搅拌器对试验液进行搅拌,一边通过滴定管滴加 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液,测定了pH从 4.0 变至 9.0 所需要的 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液的滴定量 $A(\text{mL})$ 。

[0224] 使用下述式(4),计算出平均每 1.5g 二氧化硅粒子的pH从 4.0 变至 9.0 所需要的 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液的消耗量 $V(\text{mL})$,使用下述式(5),计算出二氧化硅粒子的表面硅烷醇基密度 $\rho(\text{个}/\text{nm}^2)$ 。

$$[0225] \quad V = (A \times f \times 100 \times 1.5) / (W \times C) \cdot \cdot \cdot (4)$$

[0226] A: 平均每 1.5g 二氧化硅粒子的pH从 4.0 变至 9.0 所需要的 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液的滴定量 (mL)

[0227] f: 使用的 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠水溶液的滴定量

[0228] C: 硅溶胶中的二氧化硅粒子的浓度(质量%)

[0229] W: 硅溶胶的采集量 (g)

$$[0230] \quad \rho = (B \times N_A) / (10^{18} \times M \times S_{\text{BET}}) \cdot \cdot \cdot (5)$$

[0231] B: 根据V计算出的平均每 1.5g 二氧化硅粒子的pH从 4.0 变至 9.0 所需要的氢氧化钠量 (mol)

[0232] N_A : 阿伏伽德罗常数 $(\text{个}/\text{mol})$

[0233] M: 二氧化硅粒子量 (1.5g)

[0234] S_{BET} : 计算平均初级粒径时测得的二氧化硅粒子的比表面积 (m^2/g)

[0235] (金属杂质含有率的测定)

[0236] 准确地量取实施例及比较例中得到的包含二氧化硅粒子0.4g的硅溶胶,添加硫酸和氢氟酸,进行加热、溶解、蒸发,向残留的硫酸滴中添加纯水,使得总量准确地达到10g,制作了试验液。使用高频电感耦合等离子体质谱分析装置“ELEMENT2”(机器型号名,Thermo Fisher Scientific公司制)测定了金属杂质含有率。

[0237] [实施例1]

[0238] 按照日本特开平8-325272号公报的记载制造了四烷氧基硅烷。将制造的四烷氧基硅烷的各金属的含有率示于表1。

[0239] 制备了将四甲氧基硅烷与甲醇以4.4:1(体积比)混合而成的溶液(B)。另行制备了3.0质量%氨水溶液的溶液(C)。在具备温度计、搅拌机、供给管、且在内面涂敷有四氟乙烯/全氟烷氧基乙烯共聚物树脂(PFA)的反应槽中加入预先将甲醇、纯水及氨混合而成的溶液(A)。将溶液(A)中的水的浓度设为11.7质量%,将溶液(A)中的氨的浓度设为0.73质量%。

[0240] 花费200分钟,向22°C的溶液(A)166体积%中分别以匀速滴加溶液(B)100体积%及溶液(C)33体积%,得到了二氧化硅粒子的分散液。

[0241] 水解反应及缩合反应中的反应液的和反应槽的接触面积率为 3.7m^{-1} 。

[0242] 对于得到的二氧化硅粒子的分散液,一边以使二氧化硅粒子的含有率达到约20质量%的方式通过追加纯水而调整液量,一边提高温度进行甲醇和氨的去除,得到了二氧化硅粒子的含有率为约20质量%的二氧化硅粒子的分散液。

[0243] 通过广角X射线散射测定中的晕图案确认了得到的二氧化硅粒子为无定形。

[0244] [比较例1]

[0245] 直接使用了市售的二氧化硅粒子的分散液(商品名“PL-3”、扶桑化学工业株式会社制)。

[0246] [比较例2]

[0247] 按照日本特开平8-325272号公报的记载制造了四烷氧基硅烷。将制造的四烷氧基硅烷的各金属的含有率示于表1。

[0248] 制备了将四甲氧基硅烷与甲醇以4.4:1(体积比)混合而成的溶液(B)。另行制备了3.0质量%氨水溶液的溶液(C)。在具备温度计、搅拌机、供给管的玻璃反应槽中加入预先将甲醇、纯水及氨混合而成的溶液(A)。将溶液(A)中的水的浓度设为11.7质量%,将溶液(A)中的氨的浓度设为0.73质量%。

[0249] 花费200分钟,向22°C的溶液(A)166体积%中分别以匀速滴加溶液(B)100体积%及溶液(C)33体积%,得到了二氧化硅粒子的分散液。

[0250] 水解反应及缩合反应中的反应液的和反应槽的接触面积率为 48.7m^{-1} 。

[0251] 对于得到的二氧化硅粒子的分散液,一边以使二氧化硅粒子的含有率达到约20质量%的方式通过追加纯水而调整液量,一边提高温度进行甲醇和氨的去除,得到了二氧化硅粒子的含有率为约20质量%的二氧化硅粒子的分散液。

[0252] 通过广角X射线散射测定中的晕图案确认了得到的二氧化硅粒子为无定形。

[0253] 将各二氧化硅粒子的评价结果示于表1。

[表1]

试样名		原料	实施例1	比较例1	比较例2
Na	[质量ppb]	<0.5	9.6	133.0	5882.4
Mg	[质量ppb]	<0.5	<0.5	2.0	167.4
Al	[质量ppb]	<0.5	1.1	10.8	905.0
K	[质量ppb]	<0.5	<0.5	41.4	1583.7
Ca	[质量ppb]	<0.5	5.9	9.9	769.2
Cr	[质量ppb]	<0.5	<0.5	<0.5	24.0
Mn	[质量ppb]	<0.5	<0.5	<0.5	4.5
Fe	[质量ppb]	<0.5	0.5	4.4	49.8
Co	[质量ppb]	<0.5	<0.5	4.4	0.5
Ni	[质量ppb]	<0.5	<0.5	<0.5	8.1
Cu	[质量ppb]	<0.5	<0.5	<0.5	16.3
Ti	[质量ppb]	<0.5	1.1	0.5	113.1
Zn	[质量ppb]	<0.5	11.8	<0.5	357.5
Ag	[质量ppb]	<0.5	<0.5	<0.5	1.4
Pb	[质量ppb]	<0.5	<0.5	<0.5	9.5
平均初级粒径	[nm]	—	30.0	36.1	32.4
平均次级粒径	[nm]	—	62.1	71.2	66.6
缔合比		—	2.07	1.97	2.06
CV值	[%]	—	30.3	28.6	29.2
表面硅烷醇基密度	[个/nm ²]	—	5.2	5.2	5.7

[0254]

[0255] 根据表1可知,实施例1中得到的二氧化硅粒子与比较例1中使用的二氧化硅粒子相比,虽然粒径等物性基本上相同,但大多数金属的含有率低。

[0256] 实施例1中得到的二氧化硅粒子与市售的比较例1的二氧化硅粒子相比,具有极低的金属含有率,即使用于研磨,也能够抑制金属附着于被研磨体的表面,能够降低对于被研磨体的应用对象的性能的不良影响。

[0257] 另外,实施例1中得到的二氧化硅粒子与比较例2中使用的二氧化硅粒子相比,虽然粒径等物性基本上相同,但全部金属的含有率均低。

[0258] 实施例1中得到的二氧化硅粒子与使用玻璃反应槽在反应液与反应槽的接触面积率高的条件下得到的比较例2的二氧化硅粒子相比,具有极低的金属含有率,即使用于研

磨,也能够抑制金属附着于被研磨体的表面,能够降低对于被研磨体的应用对象的性能的不良影响。

[0259] 使用特定的方式对本发明详细地进行了说明,但本领域技术人员可知,可以在能够发挥发明效果的范围内进行各种变更。

[0260] 本申请基于2022年12月8日提出申请的日本专利申请2022-196462,通过引用而援引其全部内容。

[0261] 工业实用性

[0262] 本发明的二氧化硅粒子及本发明的硅溶胶可以适宜地用于研磨用途。例如,可以用于硅晶片等半导体材料的研磨、硬盘基板等电子材料的研磨、制造集成电路时的平坦化工序中的研磨(化学机械研磨)、光掩模、液晶所使用的合成石英玻璃基板的研磨、磁盘基板的研磨等。其中,可以适宜地用于硅晶片的研磨和化学机械研磨,特别是可以特别适宜地用于硅晶片的最终研磨和化学机械研磨的最终研磨。