



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I534220 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 21 日

- (21)申請案號：101120915 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 11 日
- (51)Int. Cl. : **C09G1/02 (2006.01)** **C09K3/14 (2006.01)**
 B24B37/00 (2012.01) **H01L21/304 (2006.01)**
- (30)優先權：2011/06/14 日本 2011-132412
 2011/06/14 日本 2011-132413
 2011/12/26 日本 2011-284285
 2011/12/26 日本 2011-284286
- (71)申請人：福吉米股份有限公司 (日本) FUJIMI INCORPORATED (JP)
 日本
- (72)發明人：大和泰之 YAMATO, YASUYUKI (JP)；高橋洋平 TAKAHASHI, YOUHEI (JP)；
 赤塚朝彥 AKATSUKA, TOMOHIKO (JP)
- (74)代理人：林志剛
- (56)參考文獻：
 TW 504765B JP 2007-220759A
 JP 2010-153781A
- 審查人員：劉秀婷
- 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 29 頁

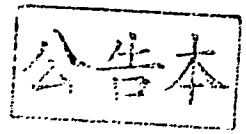
(54)名稱

研磨用組成物

POLISHING COMPOSITION

(57)摘要

本發明之研磨用組成物係含有具有親水性基之水溶性聚合物、及研磨粒。使用此研磨用組成物進行研磨後之疏水性含矽部份之水接觸角，係比使用具有自此研磨用組成物去除水溶性聚合物之組成之其他組成物進行研磨後之疏水性含矽部份之水接觸角小，以 57 度以下為宜。作為如此水溶性聚合物例，可列舉多糖類或醇化合物。或是，本發明之研磨用組成物係含有具有矽烷醇基之研磨粒、及水溶性聚合物。將此研磨用組成物於溫度為 25°C 之環境下靜置 1 天時，每 1 μm^2 之研磨粒表面積，吸附 5000 個以上之前述水溶性聚合物之分子。作為如此水溶性聚合物例，可列舉聚乙二醇等之具有聚氧伸烷基鏈之非離子性化合物。



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101120915

※申請日：101年06月11日

※IPC分類：

C09G 1/02 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)

B24B 37/00 (2012.01)

H01L 21/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

研磨用組成物

Polishing composition

二、中文發明摘要：

本發明之研磨用組成物係含有具有親水性基之水溶性聚合物、及研磨粒。使用此研磨用組成物進行研磨後之疏水性含矽部份之水接觸角，係比使用具有自此研磨用組成物去除水溶性聚合物之組成之其他組成物進行研磨後之疏水性含矽部份之水接觸角小，以 57 度以下為宜。作為如此水溶性聚合物例，可列舉多糖類或醇化合物。或是，本發明之研磨用組成物係含有具有矽烷醇基之研磨粒、及水溶性聚合物。將此研磨用組成物於溫度為 25℃ 之環境下靜置 1 天時，每 $1 \mu\text{m}^2$ 之研磨粒表面積，吸附 5000 個以上之前述水溶性聚合物之分子。作為如此水溶性聚合物例，可列舉聚乙二醇等之具有聚氧伸烷基鏈之非離子性化合物。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(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

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適合於研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之研磨用組成物。本發明並關於使用該研磨用組成物之研磨方法及基板之製造方法。

【先前技術】

傳統上，於用以形成半導體裝置之銅等金屬配線之化學機械研磨，有研磨後發生稱為牙狀凹陷（fang）（或接縫（seam））之缺陷之問題，為防止發生如此缺陷之目的，如專利文獻 1~5 所揭示之進行開發研磨用組成物。

另一方面，進行藉由化學機械研磨，自多晶矽（Polysilicon）形成半導體裝置之插塞（接觸插塞，Contact plug）或鍍墊（接觸鍍墊，Contact pad）。形成如此插塞或鍍墊時，一般除了由多晶矽而成之部份以外，亦必須同時研磨於該週邊所設有之氧化矽或氮化矽而成之部份。此時，除了與形成金屬配線時同樣的牙狀凹陷以外，有時亦於研磨後發生稱為邊緣過度腐蝕（edge over erosion）（以下稱為 EOE）之缺陷。發生此牙狀凹陷及 EOE，認為原因係相對於多晶矽部份為疏水性，氧化矽部份或氮化矽部份為親水性。另外，在此所謂的牙狀凹陷係指多晶矽部份與氧化矽部份或氮化矽部份之邊界發生局部的腐蝕，尤其於寬度比較寬的多晶矽部份之兩側可見。另一方面，所謂 EOE 係指於寬度比較窄的多晶矽部份並排

而不太空出間隔的區域兩側發生局部的腐蝕。並且同時，除了牙狀凹陷或 EOE 以外，亦有因多晶矽部份被研磨去除所需以上，多晶矽部份的上面平面高度降低，發生盤狀凹陷，亦即所謂的碟型凹陷（dishing）的問題。形成由如此的多晶矽而成之插塞或鐳墊時，發生之牙狀凹陷、EOE 或盤狀凹陷係即使使用專利文獻 1~5 之研磨用組成物，亦難以防止。

先前技術文獻

專利文獻

[專利文獻 1]國際公開第 2009/005143 號

[專利文獻 2]特開 2010-41029 號公報

[專利文獻 3]特開 2009-256184 號公報

[專利文獻 4]特開 2006-86462 號公報

[專利文獻 5]國際公開第 2008/004579 號

【發明內容】

發明所欲解決之課題

在此，本發明之目的係提供可適用於研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之用途之研磨用組成物，並提供使用該研磨用組成物之研磨方法及基板之製造方法。

課題之解決手段

為達成前述目的，本發明之第 1 型態係提供含有具有親水性基之水溶性聚合物、及研磨粒之研磨用組成物。使用此研磨用組成物，研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物後之疏水性含矽部份之水接觸角係比使用具有自此研磨用組成物去除水溶性聚合物之組成之其他組成物，研磨相同的研磨用組成物後之疏水性含矽部份之水接觸角小，以 57 度以下為宜。

於前述第 1 型態之研磨用組成物，水溶性聚合物具有的親水性基數係每 1 個分子為 3 個以上為宜。

於前述第 1 型態之研磨用組成物，水溶性聚合物係多醣類或醇化合物，以聚醚尤佳。

本發明之第 2 型態係提供含有具有矽烷醇基之研磨粒、及水溶性聚合物之研磨用組成物。將此研磨用組成物於溫度為 25°C 之環境下靜置 1 天時，每 $1 \mu\text{m}^2$ 之研磨粒表面積，吸附 5000 個以上之水溶性聚合物之分子。

於前述第 2 型態之研磨用組成物，水溶性聚合物係以具有聚氧伸烷基鏈之非離子性化合物為宜。

於前述第 2 型態之研磨用組成物，以具有聚氧伸烷基鏈之非離子性化合物係聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯伸烷基二甘油醚、聚氧乙烯烷基醚、或聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯。

於前述第 1 及第 2 型態之各研磨用組成物，研磨粒係以有機酸已固定化之二氧化矽為宜。

前述第 1 及第 2 型態之各研磨用組成物係使用於研磨

具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之用途。疏水性含矽部份係例如由多晶矽（Polysilicon）而成。

本發明之第 3 型態係提供使用前述第 1 及第 2 型態之研磨用組成物，研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之方法。

本發明之第 4 型態係提供使用前述第 1 及第 2 型態之各研磨用組成物，藉由研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之製造基板之方法。

發明之功效

依據本發明，提供可適用於研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之用途之研磨用組成物，以及使用該研磨用組成物之研磨方法及基板之製造方法。

用以實施發明之最佳型態

第 1 實施型態

第 1 實施型態之研磨用組成物係藉由混合研磨粒及水溶性聚合物於水所調製。因此，研磨用組成物係含有研磨粒及水溶性聚合物。

此研磨用組成物係使用於研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之用途，進而可說是研磨該研磨對象物，製造基板之用途。疏水性含矽部份例如係由多晶矽而成者。親水性含矽部份例如係由氧化矽或氮化矽

而成者。使用第 1 實施型態之研磨用組成物，研磨如此研磨對象物時，藉由研磨用組成物中之水溶性聚合物吸附於疏水性含矽部份之表面，提升該表面之沾濕性之結果，可抑制牙狀凹陷及 EOE 的發生，依情況亦可抑制碟型凹陷的發生。

因為第 1 實施型態之研磨用組成物未企圖如此地使用於研磨金屬之用途，所以不含有如金屬研磨用組成物通常所含之氧化劑或金屬防蝕劑之成份。

第 1 實施型態之研磨用組成物中所含之水溶性聚合物係具有羥基、羧基、胺基及醚基等之親水性基者。具體上可使用例如多醣類、醇化合物、聚醚、聚羧酸及其鹽等。或者，亦可使用具有聚氧伸烷基鏈之非離子性化合物。

水溶性聚合物具有的親水性基數係以每 1 個分子為 3 個以上為宜，以 5 個以上尤佳，以 10 個以上更好。水溶性聚合物具有的親水性基數愈多，對研磨對象物，尤其疏水性含矽部份之親水效果高，作為該結果係可抑制牙狀凹陷及 EOE 的發生，依情況可更加抑制碟型凹陷的發生。

另外，水溶性聚合物係使用第 1 實施型態之研磨用組成物，研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物後之疏水性含矽部份之水接觸角係比使用具有自此研磨用組成物去除水溶性聚合物之組成之其他組成物，研磨相同的研磨對象物後之疏水性含矽部份之水接觸角小之種類之化合物，可自成為 57 度以下為宜，以 50 度以下尤佳，以 45 度以下更好之種類之化合物中選擇使用。使用

第 1 實施型態之研磨用組成物，研磨後之疏水性含矽部份之水接觸角愈小，可抑制牙狀凹陷及 EOE 的發生，依情況可更加抑制碟型凹陷的發生。

作為如此水溶性聚合物之具體例，可列舉多醣類之褐藻酸、果膠酸、羧甲基纖維素、澱粉、瓊脂、卡德蘭膠及普路蘭、醇化合物之聚乙二醇、聚甘油、戊醇、聚丙二醇及聚乙烯醇（其中聚乙烯醇、聚甘油及聚丙二醇係醇化合物，亦為聚醚）、具有聚氧伸烷基鏈之非離子性化合物之聚氧乙烯（以下稱為 POE）伸烷基二甘油醚、POE 烷基醚及 POE（6）山梨糖醇酐單油酸酯、聚羧酸或其鹽之聚天冬胺酸、聚麩胺酸、聚賴胺酸、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、聚馬來酸、聚衣康酸、聚富馬酸、聚（對苯乙烯羧酸）、聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、胺基聚丙烯醯胺、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、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、聚乙醛酸、聚羧酸醯胺、聚羧酸酯及聚羧酸鹽。

第 1 實施型態之研磨用組成物中水溶性聚合物含量係以 10 質量 ppm 以上為宜，以 50 質量 ppm 以上尤佳，以 100 質量 ppm 以上更好。隨著水溶性聚合物含量變多，使用研磨用組成物，研磨後之疏水性含矽部份之水接觸角變小，作為該結果係可抑制牙狀凹陷及 EOE 的發生，依情況可更加抑制碟型凹陷的發生。

第 1 實施型態之研磨用組成物中水溶性聚合物之含量

係以 100000 質量 ppm 以下為宜，以 50000 質量 ppm 以下尤佳，以 10000 質量 ppm 以下更好。隨著水溶性聚合物含量變少，研磨用組成物中之研磨粒變得不易發生凝聚，作為該結果係有利於提升研磨用組成物之保存安定性。

水溶性聚合物之分子量係以 100 以上為宜，以 300 以上尤佳。隨著水溶性聚合物之分子量變大，疏水性含矽部份之表面可有效地吸附水溶性聚合物，作為該結果係有利於使用研磨用組成物，研磨後之疏水性含矽部份之水接觸角變小。

水溶性聚合物之分子量係以 500000 以下為宜，以 300000 以下尤佳。隨著水溶性聚合物分子量變小，研磨用組成物中之研磨粒變得難以發生凝聚，作為該結果係有利於提升研磨用組成物之保存安定性。

第 1 實施型態之研磨用組成物中所含之研磨粒係無機粒子、有機粒子、及有機無機複合粒子中任一種皆可。作為無機粒子之具體例，可舉例如二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈣、二氧化鈦等之金屬氧化物而成之粒子、以及氮化矽粒子、碳化矽粒子及氮化硼粒子。作為有機粒子之具體例，可舉例如甲基丙烯酸甲酯（PMMA）粒子。其中以二氧化矽粒子為宜，以膠體二氧化矽尤佳。

研磨粒亦可經表面修飾。因為通常的膠體二氧化矽於酸性條件下，界達電位（zeta potential）值接近 0，所以於酸性條件下二氧化矽粒子彼此不互相電性排斥，容易發生凝聚。相對於此，即使於酸性條件下具有界達電位較大

的負值之經表面修飾的研磨粒係於酸性條件下，互相強力排斥而分散良好之結果，將使研磨用組成物之保存安定性上昇。如此的表面修飾研磨粒係可藉由使例如鋁、鈦或銻等之金屬或此等之氧化物與研磨粒混合，攙雜於研磨粒表面而得。

或者，研磨用組成物中之表面修飾研磨粒可為將有機酸已固定化之二氧化矽。其中可適用將有機酸已固定化之膠體二氧化矽。對膠體二氧化矽固定有機酸係藉由使有機酸之官能基化學性鍵結於膠體二氧化矽之表面所進行。僅使膠體二氧化矽與有機酸共存係不能達成固定有機酸於膠體二氧化矽。若將一種有機酸之磺酸固定化於膠體二氧化矽，可以例如 "Sulfonic acid-functionalized silica through quantitative oxidation of thiol groups", Chem. Commun. 246-247 (2003)記載之方法進行。具體上，藉由使 3-巯基丙基三甲氧基矽烷等之具有巯基之矽烷偶合劑偶合於膠體二氧化矽後，以過氧化氫將巯基氧化，可得到羧酸已固定化於表面之膠體二氧化矽。或者，若為固定化羧酸於膠體二氧化矽，可以例如 "Novel Silane Coupling Agents Containing a Photolabile 2-Nitrobenzyl Ester for Introduction of a Carboxy Group on the Surface of Silica Gel", Chemistry Letters, 3, 228-229 (2000)記載之方法進行。具體上，藉由使含光反應性 2-硝基苯甲酯之矽烷偶合劑偶合於膠體二氧化矽後，進行光照射，可得到羧酸已固定化於表面之膠體二氧化矽。

第 1 實施型態之研磨用組成物中研磨粒之含量係以 0.1 質量%以上為宜，以 0.5 質量%以上尤佳，以 1 質量%以上更好。隨著研磨粒含量變多，有利於藉由研磨用組成物去除疏水性含矽部份及親水性含矽部份之速度。

第 1 實施型態之研磨用組成物中研磨粒之含量並以 20 質量%以下為宜，以 15 質量%以下尤佳，以 10 質量%以下更好。隨著研磨粒含量變少，除了可抑制研磨用組成物之材料成本，研磨不易發生凝聚。並且，容易得到使用研磨用組成物研磨研磨對象物所引起刮痕少之研磨面。

研磨粒之平均一次粒子徑係以 5nm 以上為宜，以 7nm 以上尤佳，以 10nm 以上更好。隨著研磨粒之平均一次粒子徑變大，有利於藉由研磨用組成物去除疏水性含矽部份及親水性含矽部份之速度。另外，研磨粒之平均一次粒子徑之值係例如可依據以 BET 法所測定之研磨粒之比表面積計算。

研磨粒之平均一次粒子徑係以 100nm 以下為宜，以 90nm 以下尤佳，以 80nm 以下更好。隨著研磨粒之平均一次粒子徑變小，容易得到使用研磨用組成物研磨研磨對象物所引起刮痕少之研磨面。

研磨粒之平均二次粒子徑係以 150nm 以下為宜，以 120nm 以下尤佳，以 100nm 以下更好。研磨粒之平均二次粒子徑之值係可藉由例如雷射光散射法而測定。

藉由研磨粒之平均二次粒子徑之值除以平均一次粒子徑之值所得之研磨粒之平均締合度係以 1.2 以上為宜，以

1.5 以上尤佳。隨著研磨粒之平均締合度變大，有利於升高藉由研磨用組成物去除疏水性含矽部份及親水性含矽部份之速度。

研磨粒之平均締合度係以 4 以下為宜，以 3 以下尤佳，以 2 以下更好。隨著研磨粒之平均締合度變小，容易得到使用研磨用組成物研磨研磨對象物所引起之刮痕少之研磨面。

第 2 實施型態

第 2 實施型態之研磨用組成物係與第 1 實施型態之研磨用組成物同樣地藉由混合研磨粒及水溶性聚合物於水所調製。因此，第 2 實施型態之研磨用組成物亦含有研磨粒及水溶性聚合物。

第 2 實施型態之研磨用組成物係使用於例如研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之用途，進而可說是研磨該研磨對象物，製造基板之用途。疏水性含矽部份係例如由多晶矽而成者。親水性含矽部份係例如由氧化矽或氮化矽而成者。使用第 2 實施型態之研磨用組成物，研磨如此研磨對象物時，藉由規定量以上之水溶性聚合物吸附於研磨粒之表面，研磨粒性質發生變化之結果，可抑制牙狀凹陷、EOE 及碟型凹陷的發生。

因為第 2 實施型態之研磨用組成物未企圖如此地使用於研磨金屬之用途，所以與第 1 實施型態之研磨用組成物同樣地不含有如金屬研磨用組成物通常所含之氧化劑或金

屬防蝕劑之成份。

第 2 實施型態之研磨用組成物中所含研磨粒係具有矽烷醇基者。具有矽烷醇基之研磨粒之典型例係二氧化矽粒子，以膠體二氧化矽為宜。亦可使用藉由表面改性而賦予矽烷醇基於二氧化矽粒子以外之研磨粒者。

關於第 2 實施型態之研磨用組成物中研磨粒之其他詳細內容，因為與先前已說明之第 1 實施型態之研磨用組成物中研磨粒相同，所以為避免重複，省略說明。

第 2 實施型態之研磨用組成物中所含之水溶性聚合物係將研磨用組成物於 25℃ 之溫度之環境下靜置 1 天時，自每 $1 \mu\text{m}^2$ 之研磨粒表面積吸附 5000 個以上分子之種類之水溶性聚合物中選擇使用。具有聚氧伸烷基鏈之非離子性化合物，因為聚氧伸烷基鏈中之氧原子係與研磨粒之矽烷醇基形成氫鍵，所以可適合使用。作為具有聚氧伸烷基鏈之非離子性化合物之具體例，可列舉聚乙二醇、聚丙二醇、POE 伸烷基二甘油醚、POE 烷基醚、POE 山梨糖醇酐脂肪酸酯、POE 烷基苯基醚、POE 甘油脂肪酸酯、POE 己糖醇酐脂肪酸酯、POE 聚丙烯烷基醚、及聚氧丙烯/聚氧乙烯之嵌段/無規共聚物。

第 2 實施型態之研磨用組成物中水溶性聚合物含量係以 10 質量 ppm 以上為宜，以 50 質量 ppm 以上尤佳，以 100 質量 ppm 以上更好。隨著水溶性聚合物含量變多，於研磨粒表面可有效地吸附水溶性聚合物，作為該結果係可抑制牙狀凹陷、EOE 及碟型凹陷的發生。

第 2 實施型態之研磨用組成物中水溶性聚合物含量係以 100000 質量 ppm 以下為宜，以 50000 質量 ppm 以下尤佳，以 10000 質量 ppm 以下更好。隨著水溶性聚合物含量變少，研磨用組成物中之研磨粒變得難以發生凝聚，作為該結果係有利於提升研磨用組成物之保存安定性。

第 1 及第 2 實施型態之研磨用組成物之 pH 係以 12 以下為宜，以 11 以下尤佳，以 10 以下更好。隨著研磨用組成物之 pH 變小，將難以發生因研磨用組成物而疏水性含矽部份之腐蝕，作為該結果係可更加抑制碟型凹陷的發生。

為調整第 1 及第 2 實施型態之研磨用組成物之 pH 成所需值，因應需要所使用之 pH 調整劑係可為酸及鹼中任一種，並且無機及有機化合物中任一種皆可。

若依據第 1 及第 2 實施型態，可得到後述之作用及效果。

- 因為第 1 實施型態之研磨用組成物所含之水溶性聚合物具有親水性基，所以可藉由於疏水性含矽部份之表面吸附此水溶性聚合物，提升該表面之沾濕性。認為此事之理由係使用第 1 實施型態之研磨用組成物，研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物時，可抑制牙狀凹陷及 EOE 發生，依情況亦可抑制碟型凹陷的發生。因此，第 1 實施型態之研磨用組成物係可適用於研磨如此研磨對象物之用途。

- 因為第 2 實施型態之研磨用組成物係含有於矽烷醇

基之研磨粒表面，於特定的條件下可吸附規定量以上之水溶性聚合物。藉由於研磨粒表面吸附規定量以上之水溶性聚合物，研磨粒性質發生變化。認為此事之理由係使用第 2 實施型態之研磨用組成物，研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物時，可抑制牙狀凹陷、EOE 及碟型凹陷發生。因此，第 2 實施型態之研磨用組成物係可適用於研磨如此研磨對象物之用途。

• 第 1 及第 2 實施型態之研磨用組成物之 pH 為酸性（例如 pH6 以下），並且使用以有機酸已固定化之膠體二氧化矽作為研磨用組成物中所含之研磨粒時，可更加抑制牙狀凹陷、EOE 及碟型凹陷發生。該理由係因為相對於以有機酸已固定化之膠體二氧化矽之界達電位於酸性之 pH 區域顯示負值，研磨對象物之多晶矽等之疏水性含矽部份之界達電位亦又於酸性之 pH 區域顯示負值。亦即，於酸性的 pH 區域，研磨用組成物中之研磨粒對於研磨對象物之疏水性含矽部份電性排斥，該結果係難以發生因研磨粒而疏水性含矽部份過度研磨為原因之牙狀凹陷、EOE 及碟型凹陷。

• 第 1 及第 2 實施型態之研磨用組成物之 pH 為酸性（例如 pH6 以下），並且使用以有機酸已固定化之膠體二氧化矽作為研磨用組成物中所含之研磨粒時，藉由研磨用組成物提升研磨對象物之親水性含矽部份之研磨速度。該理由係因為相對於以有機酸已固定化之膠體二氧化矽之界達電位於酸性之 pH 區域顯示負值，研磨對象物之氧化矽

或氮化矽等之親水性含矽部份之界達電位於酸性之 pH 區域顯示正值。亦即，於酸性的 pH 區域，研磨用組成物中之研磨粒對於研磨對象物之親水性含矽部份不電性排斥，該結果係促進藉由研磨粒之親水性含矽部份之機械性研磨。

· 使用以有機酸已固定化之膠體二氧化矽作為第 1 及第 2 實施型態之研磨用組成物中所含研磨粒時，可得到經過長期間仍具有優異的分散安定性之研磨用組成物。該理由係因為以有機酸已固定化之膠體二氧化矽與有機酸未固定化之通常的膠體二氧化矽比較，研磨用組成物中之界達電位之絕對值有大的趨勢。因為隨著研磨用組成物中之界達電位之絕對值變大，二氧化矽粒子彼此間之靜電斥力增強，所以藉由凡得瓦爾力之引力為原因，膠體二氧化矽將難以發生凝聚。例如於酸性之 pH 區域中，相對於以有機酸已固定化之膠體二氧化矽之界達電位一般顯示為 -15mV 以下之負值，通常的膠體二氧化矽之界達電位顯示近於 0 之值。

前述第 1 及第 2 實施型態亦可如後述改變。

· 第 1 實施型態之研磨用組成物係可含有 2 種以上之水溶性聚合物。此時，對於部份的水溶性聚合物不一定需要有親水性基，另外，亦不一定需要具有減小疏水性含矽部份之水接觸角之作用。

· 第 2 實施型態之研磨用組成物亦可含有 2 種以上之水溶性聚合物。此時，對於部份的水溶性聚合物不一定需

要有吸附於研磨粒表面之性質。

- 第 1 及第 2 實施型態之研磨用組成物係因應需要，亦可再含有如防腐劑之已知添加劑。

- 第 1 及第 2 實施型態之研磨用組成物可為一液型，亦可為以二液型為首之多液型。

- 第 1 及第 2 實施型態之研磨用組成物亦可藉由以水稀釋研磨用組成物之原液所調製。

接著，說明本發明之實施例及比較例。

【實施方式】

實施例 1~12 及比較例 1~3

藉由以水稀釋膠體二氧化矽溶膠，添加作為 pH 調整劑之有機酸，調整成 pH 值 3，調製比較例 1 之研磨用組成物。藉由以水稀釋膠體二氧化矽溶膠，於其中加入水溶性聚合物後，添加有機酸，調整成 pH 值 3，調製實施例 1~12 及比較例 2,3 之研磨用組成物。各研磨用組成物中之水溶性聚合物之詳細內容係如表 1 所示。

另外，雖未於表 1 中表示，但實施例 1~12 及比較例 1~3 之研磨用組成物係任一種皆含有 5 質量%之以磺酸已固定化之膠體二氧化矽（平均一次粒子徑為 35nm，平均二次粒子徑為 70nm，平均聚合度為 2）。

[表 1]

	水溶性聚合物					
	種類	分子量	含量 [質量 ppm]	親水 性基	每一分子之 親水性基數	聚氧伸烷基 鏈的有無
比較例 1	-	-	-	-	-	-
實施例 1	普路蘭	200000	5000	-OH	2500	無
實施例 2	聚乙二醇	400	5000	-OH -O-	10	有
實施例 3	聚乙二醇	1000	5000	-OH -O-	25	有
實施例 4	聚甘油	310	5000	-OH -O-	7	無
實施例 5	聚甘油	750	5000	-OH -O-	17	無
實施例 6	戊醇	88	5000	-OH -O-	1	無
實施例 7	聚丙二醇	400	5000	-OH -O-	7	有
實施例 8	聚丙二醇	1000	5000	-OH -O-	15	有
實施例 9	POE 伸烷基二甘油醚	400	200	-OH -O-	8	有
實施例 10	POE 烷基醚	350	200	-O-	3	有
實施例 11	POE(6)山梨糖醇酐單油酸酯	500	200	-O-	6	有
實施例 12	聚乙烯醇	22000	5000	-OH	500	無
比較例 2	月桂基硫酸銨	290	200	-SO ₃ ⁻	1	無
比較例 3	POE 月桂基醚硫酸三乙醇胺	400	200	-SO ₃ ⁻	1	有

對於實施例 1~12 及比較例 1~3 之各研磨用組成物，評估分散安定性之結果如表 2 之"分散安定性"欄所示。同欄中之"1"係表示認為於剛調製後之研磨用組成物凝膠化，"2"係表示剛調製後雖認為未凝膠化，但於 60℃ 之高溫加速條件保管 1 週後，認為凝膠化，"3"係表示於 60℃ 之高溫加速條件保管 1 週後，認為亦未凝膠化。

使用實施例 1~12 及比較例 1~3 之各研磨用組成

物，將具有由多晶矽而成之部份與高密度電漿 CVD 氧化二氧化矽而成之部份之直徑為 200mm 之 poly-Si/HDP 圖樣晶圓，以表 3 所示之條件研磨。此圖樣晶圓之研磨係多晶矽部份上面露出後，僅使再繼續 15 秒後結束。

將研磨後之各圖樣晶圓以純水沖洗，吹乾燥空氣進行乾燥後，使用市售之接觸角評估裝置，以 $\theta/2$ 法測定多晶矽部份之水接觸角。該結果係表示於表 2 之 "水接觸角" 欄。

對於研磨後之各圖樣晶圓，於 $100\ \mu\text{m}$ 寬之多晶矽部份以 $100\ \mu\text{m}$ 間隔所形成之區域，使用原子力顯微鏡，測定牙狀凹陷之進行量及碟型凹陷之進行量。該結果係表示於表 2 之 " $100\ \mu\text{m}/100\ \mu\text{m}$ 區域" 欄之 "牙狀凹陷進行量" 欄及 "碟型凹陷進行量" 欄。

同樣地對於研磨後之各圖樣晶圓，於 $0.25\ \mu\text{m}$ 寬之多晶矽部份以 $0.25\ \mu\text{m}$ 間隔所形成之區域，使用原子力顯微鏡，測定 EOE 之進行量及碟型凹陷之進行量。該結果係表示於表 2 之 " $0.25\ \mu\text{m}/0.25\ \mu\text{m}$ 區域" 欄之 "EOE 進行量" 欄及 "碟型凹陷進行量" 欄。

[表2]

	保存安定性	水接觸角 [度]	100 μ m/100 μ m 區域		0.25 μ m/0.25 μ m 區域	
			牙狀凹陷 進行量 [Å]	碟型凹陷 進行量 [Å]	EOE 進行量 [Å]	碟型凹陷 進行量 [Å]
比較例1	3	59.6	167	52	211	178
實施例1	3	20.0	0	35	0	80
實施例2	3	54.9	137	39	147	104
實施例3	3	53.0	82	30	106	106
實施例4	3	46.1	97	59	144	136
實施例5	3	43.5	121	62	136	119
實施例6	3	56.0	127	22	92	111
實施例7	3	52.4	125	39	100	56
實施例8	3	52.8	31	-20	0	0
實施例9	3	53.5	61	21	59	101
實施例10	3	55.7	79	23	130	54
實施例11	3	56.5	114	13	112	78
實施例12	3	32.6	31	-80	0	78
比較例2	3	62.4	39	95	215	85
比較例3	3	61.1	93	172	278	75

[表3]

研磨機：單面 CMP 用研磨機
 研磨墊：聚胺基甲酸酯製之研磨墊
 研磨壓力：2psi (=28kPa)
 平台旋轉數：100rpm
 研磨用組成物：注入使用
 載具旋轉數：100rpm

如表 2 所示，使用實施例 1~12 之研磨用組成物時，與使用不含有水溶性聚合物之比較例 1 之研磨用組成物時相比較，研磨後之多晶矽部份之水接觸角小，此時與使用比較例 1 之研磨用組成物時相比較，認為牙狀凹陷進行量及 EOE 進行量中任一種皆減少。其中，使用實施例 1~3，6~12 之研磨用組成物時，除了牙狀凹陷進行量及

EOE 進行量，亦對於碟型凹陷進行量，與使用比較例 1 之研磨用組成物時相比較，認為減少。相對於此，使用比較例 2,3 之研磨用組成物時，與使用比較例 1 之研磨用組成物時相比較，研磨後之多晶矽部份之水接觸角大，此時，與使用比較例 1 之研磨用組成物時相比較，認為至少 EOE 進行量未減少。

實施例 13~18 及比較例 4~8

藉由以水稀釋膠體二氧化矽溶膠，添加作為 pH 調整劑之有機酸，調整成 pH 值 3，調製比較例 4 之研磨用組成物。藉由以水稀釋膠體二氧化矽溶膠，於其中加入水溶性聚合物後，添加有機酸，調整成 pH 值 3，調製實施例 13~18 及比較例 4~8 之研磨用組成物。各研磨用組成物中之水溶性聚合物之詳細內容係如表 4 所示。

另外，雖未於表 4 中表示，但實施例 13~18 及比較例 4~8 之研磨用組成物係任一種皆含有 5 質量%之以磺酸已固定化之膠體二氧化矽（平均一次粒子徑為 35nm，平均二次粒子徑為 70nm，平均聚合度為 2）。

[表 4]

	水溶性聚合物			
	種類	分子量	含量 [質量 ppm]	聚氧伸烷基 鏈的有無
比較例 4	-	-	-	-
實施例 13	聚乙二醇	1000	5000	有
實施例 14	聚丙二醇	400	5000	有
實施例 15	聚丙二醇	1000	5000	有
實施例 16	POE 伸烷基二甘油醚	400	200	有
實施例 17	POE 烷基醚	350	200	有
實施例 18	POE(6)山梨糖醇酐單油酸酯	500	200	有
比較例 5	聚甘油	310	5000	無
比較例 6	聚甘油	750	5000	無
比較例 7	月桂基硫酸銨	290	200	無
比較例 8	POE 月桂基醚硫酸三乙醇胺	400	200	有

對於實施例 13~18 及比較例 4~8 之各研磨用組成物，評估分散安定性之結果如表 5 之"分散安定性"欄所示。同欄中之"1"係表示認為於剛調製後之研磨用組成物凝膠化，"2"係表示剛調製後雖認為未凝膠化，但於 60℃ 之高溫加速條件保管 1 週後，認為凝膠化，"3"係表示於 60℃ 之高溫加速條件保管 1 週後，認為亦未凝膠化。

對於實施例 13~18 及比較例 4~8 之各研磨用組成物，膠體二氧化矽之每單位表面積吸附的水溶性聚合物之分子數係如後述測定。亦即，將各研磨用組成物於溫度為 25℃ 之環境下靜置 1 天後，以 20000rpm 之旋轉速度離心分離 2 小時，回收上澄液。將回收之上澄液中之總有機碳量，使用燃燒催化劑氧化方式之有機碳測定裝置測量。另外，準備與其不同之具有自各研磨用組成物去除膠體二氧化矽之組成之組成物，於溫度為 25℃ 之環境下靜置 1 天

後，同樣地使用燃燒催化劑氧化方式之有機碳測定裝置測量此組成物中之總有機碳量。接著，藉由自此減去對應之研磨用組成物之上澄液中之總有機碳量，算出水溶性聚合物對研磨用組成物中膠體二氧化矽之總吸附量。膠體二氧化矽之每單位表面積吸附的水溶性聚合物之分子數係可依據自如此算出之吸附量之膠體二氧化矽之表面積及水溶性聚合物之分子量而算出。該結果係表示於表 5 之"每 $1 \mu m^2$ 之膠體二氧化矽之吸附分子數"欄。

使用實施例 13~18 及比較例 4~8 之各研磨用組成物，將具有由多晶矽而成之部份與高密度電漿 CVD 氧化二氧化矽而成之部份之直徑為 200mm 之 poly-Si/HDP 圖樣晶圓，以表 6 所示之條件研磨。此圖樣晶圓之研磨係多晶矽部份上面露出後，僅使再繼續 15 秒後結束。

對於研磨後之各圖樣晶圓，於 $100 \mu m$ 寬之多晶矽部份以 $100 \mu m$ 間隔所形成之區域，使用原子力顯微鏡，測定牙狀凹陷之進行量及碟型凹陷之進行量。該結果係表示於表 5 之" $100 \mu m/100 \mu m$ 區域"欄之"牙狀凹陷進行量"欄及"碟型凹陷進行量"欄。

同樣地對於研磨後之各圖樣晶圓，於 $0.25 \mu m$ 寬之多晶矽部份以 $0.25 \mu m$ 間隔所形成之區域，使用原子力顯微鏡，測定 EOE 之進行量及碟型凹陷之進行量。該結果係表示於表 5 之" $0.25 \mu m/0.25 \mu m$ 區域"欄之"EOE 進行量"欄及"碟型凹陷進行量"欄。

[表5]

	保存安定性	每 $1\mu\text{m}^2$ 之膠體二氧化矽之吸附分子數	100 $\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ 區域		0.25 $\mu\text{m}/0.25\mu\text{m}$ 區域	
			牙狀凹陷進行量 [Å]	碟型凹陷進行量 [Å]	EOE 進行量 [Å]	碟型凹陷進行量 [Å]
比較例4	3	-	167	52	211	178
實施例13	3	7025	82	30	106	106
實施例14	3	7477	125	39	100	56
實施例15	3	15926	31	-20	0	0
實施例16	3	65756	61	21	59	101
實施例17	3	27368	79	23	130	54
實施例18	3	48426	114	13	112	78
比較例5	3	0	97	59	144	136
比較例6	3	0	121	62	136	119
比較例7	3	4558	39	95	215	85
比較例8	3	1669	93	172	278	75

[表6]

研磨機：單面 CMP 用研磨機
 研磨墊：聚胺基甲酸酯製之研磨墊
 研磨壓力：2psi ($\approx 28\text{kPa}$)
 平台旋轉數：100rpm
 研磨用組成物：注入使用
 載具旋轉數：100rpm

如表 5 所示，使用於膠體二氧化矽之每 $1\mu\text{m}^2$ 表面積吸附的水溶性聚合物分子數為 5000 個以上之實施例 13~18 之研磨用組成物時，任一種與使用不含有水溶性聚合物之比較例 4 之研磨用組成物時相比較，認為所有的牙狀凹陷進行量、EOE 進行量及碟型凹陷進行量皆減少。相對於此，使用於膠體二氧化矽之每 $1\mu\text{m}^2$ 表面積吸附的水溶性聚合物分子數未達 5000 個之比較例 5~8 之研磨用組成物時，任一種與使用比較例 4 之研磨用組成物時相比較，不

認為牙狀凹陷進行量、EOE 進行量及碟型凹陷進行量至少
任一種減少。

解利)

空白頁

七、申請專利範圍：

1. 一種研磨用組成物，係於研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之用途所使用之研磨用組成物，其特徵係

含有具有親水性基之水溶性聚合物、及研磨粒，

使用前述研磨用組成物，研磨前述研磨對象物後之疏水性含矽部份之水接觸角係比使用具有自前述研磨用組成物去除水溶性聚合物之組成之其他組成物，研磨前述研磨對象物後之疏水性含矽部份之水接觸角小，且為 57 度以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之研磨用組成物，其中，前述水溶性聚合物具有的親水性基數係每 1 個分子為 3 個以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項之研磨用組成物，其中，前述水溶性聚合物係多醣類或醇化合物。

4. 如申請專利範圍第 3 項之研磨用組成物，其中，前述醇化合物係聚醚。

5. 如申請專利範圍第 1 項之研磨用組成物，其中，前述疏水性含矽部份係由多晶矽 (Polysilicon) 而成。

6. 一種研磨用組成物，其係含有具有矽烷醇基之研磨粒、及水溶性聚合物之研磨用組成物，其特徵係前述水溶性聚合物係選自如將前述研磨用組成物於溫度為 25℃ 之環境下靜置 1 天時，每 $1 \mu\text{m}^2$ 之前述研磨粒表面積，吸附 5000 個以上之分子之種類的水溶性聚合物。

7.如申請專利範圍第 6 項之研磨用組成物，其中，前述水溶性聚合物係具有聚氧伸烷基鏈之非離子性化合物。

8.如申請專利範圍第 7 項之研磨用組成物，其中，前述具有聚氧伸烷基鏈之非離子性化合物係聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯伸烷基二甘油醚、聚氧乙烯烷基醚、或聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯。

9.如申請專利範圍第 6 項之研磨用組成物，其係使用於研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之用途。

10.如申請專利範圍第 9 項之研磨用組成物，其中，前述疏水性之含矽部份係由多晶矽（Polysilicon）而成。

11.如申請專利範圍第 1 項～第 10 項中任一項之研磨用組成物，其中，前述研磨粒係將有機酸固定化的二氧化矽。

12.一種研磨方法，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 項～第 10 項中任一項之研磨用組成物，研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物。

13.一種基板之製造方法，其特徵係具有使用如申請專利範圍第 1 項～第 10 項中任一項之研磨用組成物，研磨具有疏水性含矽部份及親水性含矽部份之研磨對象物之步驟。