



(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 I848137 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：109121837

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 29 日

(51)Int. Cl. : H01L21/304 (2006.01)

C09G1/02 (2006.01)

C09K3/14 (2006.01)

B24B37/04 (2012.01)

(30)優先權：2019/06/27 日本

2019-119362

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)  
日本(72)發明人：三井滋 MITSUI, SHIGERU (JP)；石水英一郎 ISHIMIZU, EIICHIRO (JP)；西村透  
NISHIMURA, TOHRU (JP)；大森恒 OMORI, WATARU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 105658757A

WO 2018/012174A1

審查人員：李維恩

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

使用含有鹼性物質之水親和性高的研磨粒子之研磨用組成物

(57)摘要

本發明提供用於 CMP 研磨且可抑制缺陷產生之研磨用組成物。

本發明之研磨用組成物包含氧化矽粒子、鹼性之含氮有機化合物及作為溶劑之水，且自脈衝 NMR 之測定值算出之以下述式(1)表示之 Rsp 值超過 0.7 且為 6 以下，

$$Rsp=(Rav-Rb)/(Rb) \dots(1)$$

(式(1)中，Rsp 係表示水親和性之指標，Rav 係該研磨用組成物之緩和時間倒數，Rb 為該研磨用組成物之溶劑即水的緩和時間倒數)。



I848137

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

使用含有鹼性物質之水親和性高的研磨粒子之研磨用組成物

## 【中文】

本發明提供用於CMP研磨且可抑制缺陷產生之研磨用組成物。

本發明之研磨用組成物包含氧化矽粒子、鹼性之含氮有機化合物及作為溶劑之水，且自脈衝NMR之測定值算出之以下述式(1)表示之Rsp值超過0.7且為6以下，

$$R_{sp}=(R_{av}-R_b)/(R_b) \dots (1)$$

(式(1)中，Rsp係表示水親和性之指標，Rav係該研磨用組成物之緩和時間倒數，Rb為該研磨用組成物之溶劑即水的緩和時間倒數)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

使用含有鹼性物質之水親和性高的研磨粒子之研磨用組成物

## 【技術領域】

【0001】本發明有關使用氧化矽系研磨粒之研磨用組成物及研磨方法。

## 【先前技術】

【0002】使用氧化矽系研磨粒之研磨用組成物係使用於矽晶圓之研磨。

且，近幾年來伴隨半導體基板表面之多層配線化，於形成裝置之際，於階差基板上嵌埋氧化矽膜或金屬配線，將其平坦化，於其表面上進而進行微影術，實施多層配線並製造積體電路。隨著圖型之高積體化，圖型之微細化更進一步，微影術所用之化學射線成為紫外線、遠紫外線、極端紫外線，光阻之曝光波長液短波長化為248nm、193nm、157nm、13.6nm，進而亦變成使用電子束微影術。因多層配線化而實施數次微影術時，於微影術中使用之曝光波長短波長化之情況，若研磨面未被高度平坦化，則於其表面曝光光於光阻與基板之介面產生亂反射而無法形成矩形之光阻圖型，且無法將光阻圖型轉印至下層。

因此，對於研磨用組成物不僅期望提高研磨速度，亦

期望能減低研磨面上之刮傷產生或因殘留異物而產生之缺陷(defect)。

該等研磨用組成物係於水性介質中含有氧化矽系研磨粒、鹼性成分、水溶性化合物、螯合劑、氧化劑、金屬防腐蝕劑等者。

**【0003】** 已揭示有使用自脈衝NMR之緩和時間的倒數與氧化矽粒子之總表面積之關係而求出之表示與水的親和性之函數定義研磨粒的氧化矽粒子之研磨用組成物(參考專利文獻1)。

已揭示有定義研磨粒所含之氧化矽粒子之BET比表面積與藉由脈衝NMR法之比表面積之關係的研磨用組成物(參考專利文獻2)。

已揭示以NMR緩和時間評價研磨粒之溶劑親和性之研磨用組成物(參考專利文獻3、4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0004】**

[專利文獻1]國際公開說明書WO2018/116890

[專利文獻2]國際公開說明書WO2015/152151

[專利文獻3]日本特開2017-117894

[專利文獻4]國際公開說明書WO2018/012174

**【發明內容】**

[發明欲解決之課題]

【0005】本發明申請專利範圍之發明(本發明)係著眼於研磨粒所用之氧化矽粒子於研磨用組成物之水性介質中，與水性介質之親和性，而決定成為親和性指標之參數值。而且，發現藉由使氧化矽粒子與鹼性之含氮有機化合物組合後，與親和性之最適值組合，可提高研磨速度及使研磨表面變良好。亦即使用於裝置晶圓之CMP研磨時，抑制缺陷(於研磨面殘留之殘留異物及刮傷)產生成為課題。

[用以解決課題之手段]

【0006】作為本發明之第1觀點，係一種研磨用組成物，其包含氧化矽粒子、鹼性之含氮有機化合物及作為溶劑之水，且自脈衝NMR之測定值算出之以下述式(1)表示之Rsp值超過0.7且為6以下，

$$Rsp=(Rav-Rb)/(Rb) \dots(1)$$

(式(1)中，Rsp係表示水親和性之指標，Rav係該研磨用組成物之緩和時間倒數，Rb為該研磨用組成物之溶劑即水的緩和時間倒數)。

作為第2觀點係第1觀點之研磨用組成物，其中藉由氮氣吸附法測定之氧化矽粒子之平均一次粒徑為5~80nm，且藉由動態光散射法測定之氧化矽粒子之平均粒徑為12~200nm。

作為第3觀點係第1觀點或第2觀點之研磨用組成物，其中前述鹼性之含氮有機化合物係可含有羥基、羧基或其

組合之脂肪族直鏈狀或環狀之胺，該胺為一級胺、二級胺、三級胺或該等之組合。

作為第4觀點係第1觀點至第3觀點中任一觀點之研磨用組成物，其中前述鹼性之含氮有機化合物係具有分子量60~350之分子。

作為第5觀點係第1觀點至第4觀點中任一觀點之研磨用組成物，其中前述鹼性之含氮有機化合物係二級或三級之直鏈脂肪族胺。

作為第6觀點係第1觀點或第2觀點之研磨用組成物，其中前述鹼性之含氮有機化合物係N-乙基仲乙基二胺或三乙胺。

作為第7觀點係第1觀點至第6觀點中任一觀點之研磨用組成物，其中包含由NaOH或KOH所成之鹼金屬氫氧化物或氨與由鹼性之含氮有機化合物所成之鹼成分或該等之鹽，且係(鹼性之含氮有機化合物或其鹽之莫耳數)>(由NaOH或KOH所成之鹼金屬氫氧化物或氨或其鹽之莫耳數)之關係，且SiO<sub>2</sub>濃度10質量%時之導電度為100~650 μS/cm。

作為第8觀點係第1觀點至第7觀點中任一觀點之研磨用組成物，其中進而包含由無機酸、有機酸、鹼金屬氫氧化物、銨鹽、氨或該等之組合所成之pH調整劑。

作為第9觀點係第1觀點至第8觀點中任一觀點之研磨用組成物，其中進而包含由胺基羧酸系螯合劑、磷酸系螯合劑或該等之組合所成之螯合劑。

作為第10觀點係第1觀點至第9觀點中任一觀點之研磨用組成物，其中pH為1~12。

作為第11觀點係第1觀點至第10觀點中任一觀點之研磨用組成物，其係使用於矽晶圓、裝置晶圓或含Si之基板之研磨。

作為第12觀點係一種第1觀點至第11觀點中任一觀點之研磨用組成物之製造方法，其包含將以下述(a)步驟~(d)步驟之任一製法所得之氧化矽溶膠與前述鹼性之含氮有機化合物混合之方法(A)，或將該氧化矽溶膠與前述鹼性之含氮有機化合物分散於水性介質之方法(B)，

(a)步驟：將矽酸鈉水溶液進行離子交換，將所得活性矽酸水溶液進行加熱處理，獲得氧化矽溶膠之步驟，

(b)步驟：藉由烷氧基矽烷之水解獲得氧化矽溶膠之步驟，

(c)步驟：藉由將氧化矽粉末於水性介質中濕式粉碎之方法，獲得氧化矽溶膠之步驟，

(d)步驟：將藉由於四氯化矽之火焰中燃燒水解所得之氧化矽粉末分散於水性介質之方法，獲得氧化矽溶膠之步驟。

作為第13觀點係第12觀點之研磨用組成物之製造方法，其中(a)步驟使用之矽酸鈉水溶液及/或活性矽酸水溶液係事先經過濾器過濾者。

作為第14觀點係第12觀點或第13觀點之研磨用組成物之製造方法，其中添加鹼性之含氮有機化合物前後之動態

光散射法所測定之平均粒徑值之變化率未達20%。

作為第15觀點係一種研磨方法，係使用第1觀點至第11觀點中任一觀點之研磨用組成物將附TEOS膜之晶圓進行60秒研磨，而將每1平方公分之180nm以上的缺陷數減低至1.4個以下。

作為第16觀點係第15觀點之研磨方法，其中附TEOS膜之晶圓為300mm晶圓。

#### [發明效果]

【0007】本發明係著眼於研磨粒所用之氧化矽粒子於研磨用組成物之水性介質中，與水性介質之親和性(水親和性)，而決定成為親和性指標之參數值。而且，發現藉由使氧化矽粒子與鹼性之含氮有機化合物組合後，與親和性之最適值組合，可提高研磨速度及使研磨表面產生之缺陷減低。缺陷產生係起因於階差基板上之刮傷產生或異物附著，刮傷產生之原因尚未明確，但認為係由研磨粒產生者與由被研磨物產生者，該等係混合存在。

若於研磨面表面存在缺陷，則進行微影術之際，因光阻曝光光之亂反射或散焦不良而無法形成矩形圖型，於基板加工時產生成為遮罩之蝕刻阻抗引起基板加工不良而於半導體元件製造上產生缺陷，故必須減低缺陷。

研磨速度提高與研磨面之平坦化係相反效果而難以兼具，但藉由將氧化矽粒子設於特定範圍之水親和性，而可維持研磨速度同時減低缺陷。

【0008】研磨用組成物中包含氧化矽粒子作為研磨粒。二氧化矽粒子根據表面狀態與研磨用組成物中之水性介質相互作用，而對研磨速度或相對於研磨面之平坦化性造成影響。

研磨用組成物中之二氧化矽粒子參與其表面之水可分為自由水與鍵結水。自由水係存在於氧化矽粒子周邊但不與氧化矽粒子鍵結而以游離狀態存在者。結合水係藉由氧化矽粒子表面之矽烷醇基而以氫鍵鍵結於氧化矽粒子者。鍵結水於擔保氧化矽粒子與水之良好接觸中發揮重要角色。

【0009】根據水分子之質子之緩和時間測定可知道水的狀態。緩和有吸收之能量釋放過程與核旋轉之進動 (precession motion) 相位自一致之狀態成為參差不齊之過程，前者係旋轉-晶格緩和(縱緩和)，其緩和時間稱為 T1，後者係旋轉-旋轉緩和(橫緩和)，其緩和時間稱為 T2。T1 緩和中，分子運動速度與共鳴頻率相同程度時最容易產生緩和，未與氧化矽粒子接觸之自由水分子及與氧化矽粒子接觸之水分子對於磁場變化之應答時間即緩和時間不同。緩和時間短認為與水接觸之粒子表面較大，粒子分散性高。

【0010】又 T2 緩和係藉由磁性相互作用而產生緩和。利用脈衝 NMR 之緩和時間測定可說是利用 T2 緩和之差的測定法。

因該鍵結水或添加物存在於特定範圍而於研磨中，對

於研磨速度與研磨面之刮傷減低、缺陷減低發揮有效作用。

如上述，脈衝NMR法係利用由於吸附於粒子表面之溶劑分子(本案之情況為水)與未吸附於氧化矽粒子表面之自由狀態的溶劑分子對於磁場變化之應答不同，故緩和時間不同之分析方法。吸附於氧化矽粒子表面之溶劑分子的運動受到束縛，但未吸附於氧化矽粒子表面之溶劑分子可自由運動。因此吸附於氧化矽粒子表面之溶劑分子的緩和時間比未吸附於氧化矽粒子表面之溶劑分子的緩和時間更為短時間。因此，較多水分子吸附於氧化矽粒子表面之狀態，脈衝NMR之 $R_{sp}$ 值變高。

【0011】本發明中鹼性之含氮有機化合物認為可促進矽烷醇基之分極，於氧化矽粒子表面吸附更多水分子。

認為 $R_{sp}$ 值具有本發明範圍之氧化矽粒子，於氧化矽粒子表面存在一定量之顯示親水性之矽烷醇基，其藉由氫鍵吸附水分子或胺分子並被覆氧化矽粒子，故經水分子或胺分子被覆之氧化矽粒子不管粒子大小，均不會於研磨面產生傷痕或刮傷，故可抑制缺陷發生。

該情況下，藉由導電度有一定的變化而使水分子或胺分子自氧化矽粒子遠離，故更佳有一定的導電度。

【0012】本發明因設為包含具有特定 $R_{sp}$ 值之氧化矽粒子與胺分子之研磨用組成物，而使水分子或胺分子被覆氧化矽粒子表面，可抑制研磨面之刮傷或缺陷產生。

又，鹼性之含氮有機化合物之添加有助於氧化矽粒子

之分散性提高且凝集少。由於氧化矽粒子以幾近單分散之狀態存在，故氧化矽粒子表面之矽烷醇基變多，其亦導致  $R_{sp}$  值上升。本發明中，添加鹼性之含氮有機化合物前後之藉由動態光散射法所得之平均粒徑變化率為 20% 以內，或 15% 以內。

認為因該等要因而抑制研磨面之刮傷產生或殘留異物。

【0013】本發明中研磨後之附 TEOS 膜之晶圓之 180nm 以上的缺陷數每 1 片 300mm 晶圓可降低至 1000 個以下。即每研磨面 (每 1 平方公分) 之 180nm 以上的缺陷數可減低至 1.4 個以下、或 1.2 個以下、或 0.7 個以下。

上述 TEOS 膜可藉由電漿 CVD 法、減壓 CVD 法、濺鍍法、EB 蒸鍍法塗佈。

### 【實施方式】

【0014】本發明係一種研磨用組成物，其包含氧化矽粒子、鹼性之含氮有機化合物及作為溶劑之水，且自脈衝 NMR 之測定值算出之以下述式 (1) 表示之  $R_{sp}$  值超過 0.7 且為 6 以下，

$$R_{sp} = (R_{av} - R_b) / (R_b) \dots (1)$$

但， $R_{sp}$  係表示水親和性之指標， $R_{av}$  係該研磨用組成物之緩和時間倒數， $R_b$  為該研磨用組成物之溶劑即水的緩和時間倒數。

上述氧化矽粒子為膠體狀氧化矽粒子，且藉由動態光

散射法測定之平均粒徑為 12~200nm、或 20~150nm，該分散液中之氧化矽粒子藉由氬氣吸附法測定之平均一次粒徑為 5~80nm、或 10~80nm、或 15~70nm。

【0015】本手法(脈衝NMR)之測定原理係基於接觸或吸附於粒子表面之溶劑分子與溶劑整體中之溶劑分子(未與粒子表面接觸之自由狀態的溶劑分子)對於磁場變化之應答不同。一般吸附於粒子表面之液體分子的運動受到限制，但整體液中之該等可自由移動。其結果，吸附於粒子表面之液體分子的NMR緩和時間比整體液中之分子的緩和時間更為短時間。

又，以粒子分散液測定之緩和時間係反映粒子表面上之液體體積濃度與自由狀態(於整體液中存在，但未吸附於粒子表面之液體)之液體體積濃度的兩個緩和時間之平均值。

此處，緩和時常數R為緩和時間倒數，係由下述式求出。

$$R_{av} = P_s R_s + P_b R_b$$

$R_{av}$ ：平均緩和時常數，即膠體狀氧化矽分散液之緩和時間的倒數。

$P_s$ ：粒子表面上之液體體積濃度，即膠體狀氧化矽分散液之體積濃度。

$R_s$ ：對粒子表面之吸附相液體分子之緩和時常數，即膠體狀氧化矽分散液之緩和時間倒數。

$P_b$ ：整體液之體積濃度，即膠體狀氧化矽分散液中氧

化矽粒子除外之空白水溶液之體積濃度。

Rb：整體液分子之緩和時常數，即膠體狀氧化矽分散液中氧化矽粒子除外之空白水溶液之緩和時間倒數。

【0016】基於其分散液之脈衝NMR之測定值，以 $R_{sp}=(R_{av}-R_b)/(R_b)$  求出Rsp值。

Rav、Rb係使用Xigo nanotools公司製(美國)之脈衝NMR裝置Acorn area測定之緩和時間(橫緩和時間T2，具體而言，分散氧化矽研磨粒後之NMR緩和時間及分散氧化矽研磨粒前(僅分散介質)之NMR緩和時間)的倒數。測定條件可設為磁場：0.3T，測定頻率：13MHz，測定核： $^1\text{H}$  NMR，測定方法：CPMG脈衝定序法，樣品量：0.4mL，溫度：30°C。

Rsp為粒子表面之水親和性指標。又，比表面積相同之情況，該值(Rsp)越大，表示水親和性越高。

【0017】本發明所用之鹼性之含氮有機化合物係可含有羥基、羧基或其組合之脂肪族直鏈狀或環狀之胺，該胺為一級胺、二級胺、三級胺或該等之組合之化合物。

上述胺亦可含有羥基、羧基或其組合。而且包含脂肪族直鏈構造或脂肪族環狀構造。且構造中可包含一級胺、二級胺、三級胺或該等之組合。

上述胺較佳包含二級胺或三級胺之直鏈脂肪族胺。一分子中可分別單獨包含二級構造與三級構造，亦可同時包含二級構造與三級構造。上述胺分子包含二級或三級直鏈脂肪族胺，但亦可進而包含一級胺。

【0018】上述鹼性之含氮有機化合物可例示例如N-乙基乙二胺、N-(2-羥基乙基)哌嗪、三乙胺及2-胺基乙醇，尤其可例示N-乙基乙二胺與三乙胺，但不限定於該等。

上述鹼性之含氮有機化合物較佳使用分子量為60~350，或60~150，或80~110之低分子量胺。

該等胺可單獨使用，亦可混合複數種使用。

以複數種混合使用之情況，若對上述化合物與水之溶解度或鹼性度為共通，則可作為以下類似化合物或其鹽(例如硫酸鹽、鹽酸鹽、硝酸鹽)於50質量%以內使用。

【0019】例如作為一級脂肪族胺類可例示甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、異丁胺、第二丁胺、第三丁胺、戊胺、第三戊胺、環戊胺、己胺、環己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二烷胺、鯨蠟胺、甲二胺、乙二胺、四伸乙基五胺等，但不限定於該等。

作為二級脂肪族胺類可例示二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二異丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二第二丁胺、二戊胺、二環戊胺、二己胺、二環己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、二-十二烷胺、二鯨蠟胺、N,N-二甲基甲二胺、N,N-二甲基乙二胺、N,N-二甲基四伸乙基五胺、N-乙基乙二胺、N-(2-羥基乙基)哌嗪等，但不限定於該等。

作為三級脂肪族胺類可例示三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺、三正丁胺、三異丁胺、三-第二丁胺、三戊胺、三環戊胺、三己胺、三環己胺、三庚胺、三辛胺、

三壬胺、三癸胺、三-十二烷胺、三鯨蠟胺、N,N,N',N'-四甲基甲二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基四伸乙基五胺等，但不限定於該等。

且，作為混成胺類可例示例如二甲基乙胺、甲基乙基丙胺、苜胺、苜乙胺、苜基二甲胺等，但不限定於該等。

**【0020】** 作為具有羧基之含氮化合物可例示例如胺基苯甲酸、吡啶羧酸、胺基酸衍生物(例如菸鹼酸、丙胺酸、精胺酸、天門冬胺酸、麩胺酸、甘胺酸、組胺酸、異白胺酸、甘胺基白胺酸、白胺酸、甲硫胺酸、苜基丙胺酸、蘇胺酸、離胺酸、3-胺基吡嗪-2-羧酸、甲氧基丙胺酸)等，但不限定於該等。

**【0021】** 作為具有羥基(hydroxy)之含氮化合物、具有羥基苜基之含氮化合物、醇性含氮化合物可例示2-胺基乙醇、2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-二甲苜二醇、3-吡啶甲醇水合物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、4-(2-羥基乙基)嗎啶、2-(2-羥基乙基)吡啶、1-(2-羥基乙基)哌嗪、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌嗪、哌嗪乙醇、1-(2-羥基乙基)吡咯啶、1-(2-羥基乙基)-2-吡咯啶酮、3-哌啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯啶基-1,2-丙二醇、8-羥基久咯尼啶(8-hydroxy-julolidine)、3-久咯尼啶醇、3-托品醇、1-苜基-2-吡咯啶乙醇、1-吡丙啶乙醇、N-(2-羥基乙基)鄰苜二甲

醯亞胺、N-(2-羥基乙基)異菸鹼醯胺等，但不限定於該等。

【0022】本發明中，包含由NaOH或KOH所成之鹼金屬氫氧化物或氨與由鹼性之含氮有機化合物所成之鹼成分或該等之鹽，且SiO<sub>2</sub>濃度為10質量%時之導電度為100~650 μS/cm。

【0023】本發明中，於自以鹼金屬氫氧化物安定化之鹼性氧化矽溶膠去除鹼離子所得之酸性水性氧化矽溶膠(殘存微量之鹼金屬離子)中，添加上述鹼性之含氮有機化合物直至pH成為8~11。因此，成為(鹼性之含氮有機化合物或其鹽之莫耳數)>(由NaOH或KOH所成之鹼金屬氫氧化物或氨或其鹽之莫耳數)之關係。

且，藉由於該等鹼性氧化矽溶膠中添加酸(鹽酸、硫酸、硝酸或磷酸)，或組合陽離子交換與陰離子交換，而成為pH1~6之酸性氧化矽溶膠者。因此，較佳為(鹼性之含氮有機化合物或其鹽之莫耳數)>(由NaOH或KOH所成之鹼金屬氫氧化物或氨或其鹽之莫耳數)之關係，而且SiO<sub>2</sub>濃度為10質量%時之導電度為100~650 μS/cm。

【0024】本發明之研磨用組成物，除了作為研磨粒之氧化矽粒子與水性介質以外，可包含選自pH調整劑(鹼性成分及水溶性化合物)、螯合劑、氧化劑及金屬防腐蝕劑所成之群中之至少1種添加劑。

自研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)為0.01~20質量%，或0.1~10質量%，上述成分(S)中之氧化矽含量為

80~99.9質量%，或90~99.9質量%，且上述成分(S)中之鹼性之含氮有機化合物含量為0.01~20質量%，或0.01~10質量%。

【0025】鹼性成分舉例為鹼金屬氫氧化物(氫氧化鈉、氫氧化鉀)、氨與胺。胺於水性介質中變化為對應之銨鹽而存在。

本發明之研磨用組成物之pH可設定於1~12。

藉由添加該等鹼性成分，可將pH調整至7~12，或8~11之範圍。

又，藉由陽離子交換或添加酸(鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸)，可將pH調整至1~7，或1~6之範圍。

【0026】水溶性化合物可使用任意水溶性化合物。舉例為例如丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸等之具有羧酸基之單體及作為該等之聚合物的聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸，以及作為該等之鹽類的聚丙烯酸銨、聚丙烯酸鉀、聚甲基丙烯酸銨、聚甲基丙烯酸鉀。且可使用海藻酸、果膠酸、羧甲基纖維素、聚天門冬胺酸、聚麩胺酸、聚醯胺酸、聚醯胺酸銨、聚乙烯吡咯啉酮、羥乙基纖維素、甘胺酸、聚甘胺酸、聚乙烯醇或羧基或磺酸基改質聚乙烯醇，但不限定於該等。

水溶性化合物相對於氧化矽粒子可以0.01~10質量%之比例含有。

【0027】螯合劑可使用胺基羧酸系螯合劑或膦酸系螯合劑。螯合樹脂相對於氧化矽粒子可以0.01~10質量%之比

例含有。

作為氧化劑舉例為例如過氧化氫、硝酸、過碘酸鉀、次氯酸、臭氧水等。氧化劑相對於氧化矽粒子可以0.01~10質量%之比例含有，但不限定於該等。

【0028】金屬防腐蝕劑可舉例為例如三唑化合物、吡啶化合物、吡唑化合物、嘧啶化合物、咪唑化合物、胍化合物、噻唑化合物、四唑化合物、三嗪化合物及六亞甲基四胺，但不限定於該等。

作為三唑化合物可舉例為1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、3-胺基-1H-1,2,4-三唑、苯并三唑(BTA)、1-羥基苯并三唑、1-羥基丙基苯并三唑、2,3-二羥基丙基苯并三唑、4-羥基苯并三唑、4-羥基-1H-苯并三唑、4-羥基-1H-苯并三唑甲酯(1H-苯并三唑-4-羥酸甲酯)、4-羥基-1H-苯并三唑丁酯(1H-苯并三唑-4-羥酸丁酯)、4-羥基-1H-苯并三唑辛酯(1H-苯并三唑-4-羥酸辛酯)、5-己基苯并三唑、(1,2,3-苯并三唑基-1-甲基)(1,2,4-三唑基-1-甲基)(2-乙基己基)胺、甲苯基三唑、萘并三唑、雙[(1-苯并三唑基)甲基]膦酸、3H-1,2,3-三唑并[4,5-b]吡啶-3-醇、1H-1,2,3-三唑并[4,5-b]吡啶、1-乙醯基-1H-1,2,3-三唑并[4,5-b]吡啶、3-羥基吡啶、1,2,4-三唑并[1,5-a]嘧啶、1,3,4,6,7,8-六氫-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶、2-甲基-5,7-二苯基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶、2-甲基硫基-5,7-二苯基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶、2-甲基硫基-5,7-二苯基-4,7-二氫-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶等，但不限定於該等。

【0029】作為吡啶化合物，可舉例為吡啶、8-羥基喹啉、丙基異菸鹼硫醯胺(prothionamide)、2-硝基吡啶-3-醇、吡哆胺(pyridoxamine)、菸鹼醯胺、異丙異菸肼(iproniazid)、異菸鹼酸、苯并[f]喹啉、2,5-吡啶二羧酸、4-苯乙烯基吡啶、毒藜鹼、4-硝基吡啶-1-氧化物、吡啶-3-乙酸乙酯、喹啉、2-乙基吡啶、喹啉酸、檳榔鹼、檸嗪酸、吡啶-3-甲醇、2-甲基-5-乙基吡啶、2-氟吡啶、五氟吡啶、6-甲基吡啶-3-醇、吡啶-2-乙酸乙酯等，但不限定於該等。

【0030】作為吡啶化合物可舉例為吡啶、1-烯丙基-3,5-二甲基吡啶、3,5-二(2-吡啶基)吡啶、3,5-二異丙基吡啶、3,5-二甲基-1-羥基甲基吡啶、3,5-二甲基-1-苯基吡啶、3,5-二甲基吡啶、3-胺基-5-羥基吡啶、4-甲基吡啶、N-甲基吡啶、3-胺基吡啶、3-胺基吡啶等，但不限定於該等。

【0031】作為嘧啶化合物可舉例為嘧啶、1,3-二苯基嘧啶-2,4,6-三酮、1,4,5,6-四氫嘧啶、2,4,5,6-四胺基嘧啶硫酸酯、2,4,5-三羥基嘧啶、2,4,6-三胺基嘧啶、2,4,6-三氯嘧啶、2,4,6-三甲氧基嘧啶、2,4,6-三苯基嘧啶、2,4-二胺基-6-羥基嘧啶、2,4-二胺基嘧啶、2-乙醯胺基嘧啶、2-胺基嘧啶、4-胺基吡啶并[3,4-d]嘧啶等，但不限定於該等。

【0032】作為咪啶化合物可舉例為咪啶、1,1'-羰基雙-1H-咪啶、1,1'-草醯基二咪啶、1,2,4,5-四甲基咪啶、1,2-

二甲基-5-硝基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-(3-胺基丙基)咪唑、1-丁基咪唑、1-乙基咪唑、1-甲基咪唑、苯并咪唑等，但不限定於該等。

【0033】作為胍化合物可舉例為胍、1,1,3,3-四甲基胍、1,2,3-三苯基胍、1,3-二-鄰-甲苯胍、1,3-二苯基胍等，但不限定於該等。

【0034】作為噻唑化合物可舉例為噻唑、2-巰基苯并噻唑、2,4-二甲基噻唑等，但不限定於該等。

作為四唑化合物可舉例為四唑、5-甲基四唑、5-胺基-1H-四唑、1-(2-二甲胺基乙基)-5-巰基四唑等，但不限定於該等。

【0035】作為三嗪化合物可舉例為三嗪、3,4-二氫-3-脛基-4-氧代-1,2,4-三嗪等，但不限定於該等。

金屬防腐蝕劑相對於氧化矽粒子可以0.0001~10質量%之比例添加。

【0036】本發明所用之氧化矽可藉包含將以下述(a)~(d)之任一製法所得之氧化矽溶膠與上述鹼性之含氮有機化合物混合之方法(A)，或將該氧化矽溶膠與上述鹼性之含氮有機化合物分散於水性介質之方法(B)之製法，製造研磨用組成物。

方法(A)係將氧化矽源(氧化矽溶膠或含氧化矽溶膠之研磨用組成物)與鹼性之含氮有機化合物混合之方法。方法(B)係將氧化矽源與上述鹼性之含氮有機化合物分散於水性介質之方法。該情況，有將氧化矽源作為氧化矽溶膠

添加之(B1)方法及將氧化矽溶膠做成氧化矽粉末後，分散於水性介質之方法(B2)。

作為氧化矽源之製法，舉例為下述(a)步驟~(d)步驟之任一製法。

(a)步驟：將矽酸鈉水溶液進行離子交換之活性矽酸水溶液進行加熱處理，獲得氧化矽溶膠之步驟，

(b)步驟：藉由烷氧基矽烷之水解獲得氧化矽溶膠之步驟，

(c)步驟：藉由將氧化矽粉末於水性介質中濕式粉碎之方法，獲得氧化矽溶膠之步驟，

(d)步驟：將藉由於四氯化矽之火焰中燃燒水解所得之氧化矽粉末分散於水性介質之方法，獲得氧化矽溶膠之步驟。

(a)步驟之方法可大致分為獲得活性矽酸之步驟(a-I)，加熱活性矽酸並整粒之步驟(a-II)，將所得氧化矽溶膠進行濃度調整之步驟(a-III)。

【0037】獲得活性矽酸之步驟(a-I)分為獲得活性矽酸之步驟(a-I)，將其高純度化之步驟(a-I-I)與回收高純度化之活性矽酸之步驟(a-I-II)。(a-I)為必須，(a-I-I)與(a-I-II)為任意步驟。

例如(a-I)步驟：相對於氧化矽，以300~500000ppm之比例含有氧化矽以外之金屬氧化物的水溶性鹼金屬矽酸鹽以源自該矽酸鹽之SiO<sub>2</sub>成分計為0.5~10.0質量%、或1~6重量%之濃度溶解之鹼金屬矽酸鹽之水溶液，與氫型強酸性

陽離子交換樹脂接觸，而生成 $\text{SiO}_2$ 濃度1~6質量%之活性矽酸水溶液，並回收該生成液之步驟。

【0038】加熱活性矽酸並整粒之步驟(a-II)舉例為以下之(a-II-I)、(a-II-II)步驟。

舉例為(a-II-I)步驟：於(a-I)步驟回收之活性矽酸之水溶液中，添加鹼金屬氫氧化物或氨的水溶液，生成具有0.5~10.0質量%、或1~6質量%之 $\text{SiO}_2$ 濃度與7~9的pH之經安定化之活性矽酸水溶液之步驟，

(a-II-II)步驟：將於(a-II-I)步驟回收之活性矽酸之水溶液中，添加鹼金屬氫氧化物或氨的氫氧化物之水溶液而獲得之鹼金屬矽酸鹽水溶液、氨矽酸鹽水溶液或將該水溶液濃縮或稀釋而獲得之具有pH10~12.5及 $\text{SiO}_2$ 濃度0.1~8質量%之鹼金屬矽酸鹽水溶液、或氨矽酸鹽水溶液或與上述(a-II-I)步驟同樣獲得之活性矽酸之水溶液，所得混合液之溫度保持於 $110^\circ\text{C}$ ~未達 $150^\circ\text{C}$ ，或 $110\sim 145^\circ\text{C}$ ，或 $110\sim 140^\circ\text{C}$ ，或 $110\sim 135^\circ\text{C}$ ，或 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 並充分攪拌下，於1~30小時之間供給直至該混合液中之pH成為9~12之步驟。

【0039】將所得氧化矽溶膠進行濃度調整之步驟(a-III)係將氧化矽溶膠濃縮至10~50質量%之步驟，但於濃縮前後可進行雜質之去除。該步驟(a-III)並非必須而依需要進行。

接著，舉例為(a-IV)步驟：將(a-III)步驟所得之安定水性氧化矽溶膠與氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸後，將因該接觸所生成之水性氧化矽溶膠與羥基型強鹼性陰離子

交換樹脂接觸，而生成實質上不含氧化矽以外多價金屬氧化物的酸性水性氧化矽溶膠之步驟，

(a-V)步驟：於(a-IV)步驟生成之酸性水性溶膠中，添加鹼以使該溶膠之pH成為8~11，藉此生成具有10~50質量%，或30~50質量%之 $\text{SiO}_2$ ，實質上不含氧化矽以外之多價金屬氧化物，而且膠體氧化矽之平均粒徑為10~30nm之安定水性氧化矽溶膠之步驟。

【0040】上述(a-I)步驟較佳使用便宜的工業製品之 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比為2~4左右之鈉水玻璃。作為雜質，比較高的多價金屬主要為鋁、鐵、鈣、鎂等。進行使鹼金屬矽酸鹽水溶液與上述氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸。該接觸可較佳藉由通液至填充有該離子交換樹脂之管柱中而進行，管柱通過液係作為 $\text{SiO}_2$ 濃度1~6質量%，較佳2~6質量%之活性矽酸水溶液予以回收。至於所用之氫型陽離子交換樹脂之量，只要以將鹼金屬矽酸鹽水溶液中之鹼金屬離子全量以氫離子交換之充分量即可。通過管柱之速度較佳為每1小時1~10左右之空間速度。

【0041】作為(a-I-I)步驟所用的強酸之例舉例為鹽酸、硝酸、硫酸等之無機酸，於提高鋁成分與鐵成分之去除率時最佳為硝酸。

(a-I-II)步驟係將(a-I-I)步驟所得之水溶液先與上述氫型強酸性陽離子交換樹脂接觸。該接觸更佳可藉由於0~60℃，較佳5~50℃以每1小時2~20之空間速度通液至填充有上述氫型強酸性陽離子交換樹脂之管柱中而進行。其

次，將藉由通液所得之水溶液，較佳於獲得後立即與上述羥基型強鹼性陰離子交換樹脂於0~60℃，較佳5~50℃接觸。

【0042】(a-II)步驟所用之氫氧化鉀水溶液藉由使較佳成分濃度95%以上之市售工業製品的氫氧化鉀以離子交換水，溶解為較佳2~20質量%濃度而獲得。

(a-III)步驟所用之裝置可使用於通常之耐酸性、耐鹼性及耐壓性之容器具備攪拌機、溫度控制裝置、液面感測裝置、減壓裝置、液供給裝置、上述冷卻裝置等者。

(a-III)步驟係容器內保持於液溫110℃~未達150℃。

【0043】(a-IV)步驟中之安定水性溶膠與離子交換樹脂之接觸可與(a-I)步驟中之接觸同樣進行。

(a-V)步驟所用之鹼為市售工業製品即可，較佳為高純度者，而且於氨的情況，較佳以5~28質量%左右之氨水使用。亦可替代該氨，而使用四級銨氫氧化物、胍氫氧化物、水溶性胺等。本發明中，可較佳地使用氫氧化鉀。

【0044】至於作為本發明之氧化矽源之(b)步驟之方法，可使用藉由烷氧基矽烷之水解所得之氧化矽溶膠。水解係於含觸媒或水之有機溶劑中(甲醇中)添加烷氧基矽烷而進行。烷氧基矽烷使用四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷。觸媒使用氨或鹼金屬氫氧化物，但為了高純度化，而使用氨作為揮發性觸媒。

至於作為本發明之氧化矽源之(c)步驟之方法，可藉由

將氧化矽粉末於水性介質中濕式粉碎之方法而製造。作為氧化矽粉末，為了與下述(d)步驟之方法的原料區別，可使用將天然矽砂等粉碎之氧化矽粉末。濕式粉碎時，可添加酸或鹼予以濕式粉碎。濕式粉碎較佳使用球磨機、膠體磨機、砂磨機、或分散機等，進行粉碎至一次粒徑適合作為本發明所用之氧化矽源之膠體區域並分散於水性介質中。

【0045】至於作為本發明之氧化矽源之(d)步驟之方法，可藉由於四氯化矽之火焰中之燃燒水解所得之氧化矽予以濕式粉碎之方法而獲得。濕式粉碎時，可添加酸或鹼予以濕式粉碎。濕式粉碎較佳使用球磨機、膠體磨機、砂磨機、或分散機等，進行粉碎至一次粒徑適合作為本發明所用之氧化矽源之膠體區域並分散於水性介質中。

依據本發明，於氧化矽源(氧化矽溶膠或含氧化矽溶膠之研磨用組成物)中添加鹼性之含氮有機化合物之情況，上述氧化矽源之藉由動態光散射法所得之平均粒徑之值的變化率較佳為添加前之20%以內，或15%以內。

【0046】上述(a)步驟中，所使用之矽酸鈉水溶液及/或活性矽酸水溶液可使用事先以過濾器過濾者。

將矽酸鈉水溶液之氧化矽濃度調整為0.5~10.0質量%，將其以過濾器過濾，該過濾器係1次粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 之粒子的去除率為50%以上、或60%以上、或80%以上，且具有過濾面積每 $1\text{m}^2$ 具有13升/分鐘~400升/分鐘之過濾速度的過濾器。

【0047】又，調整為氧化矽濃度0.5質量%~10.0質量%之矽酸鈉水溶液藉由陽離子交換而去除鹼成分，調製活性矽酸水溶液，將該活性矽酸水溶液以過濾器過濾，該過濾器係1次粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 之粒子的去除率為50%以上、或60%以上、或80%以上，且具有過濾面積每 $1\text{m}^2$ 具有13升/分鐘~400升/分鐘之過濾速度的過濾器。

半導體裝置之平坦化步驟係接續於利用含膠體氧化矽之研磨劑的研磨步驟，研磨粒的膠體氧化矽及微小粒子藉由洗淨予以去除。球狀粒子藉由研磨後之洗淨而容易被去除，但板狀粒子即使研磨後之洗淨亦難以去除。欲藉由上述過濾器去除之粒子係於氧化矽溶膠製造步驟中，存在於成為原料之矽酸鈉水溶液或活性矽酸水溶液中之主要平板狀之微小氧化矽為主成分之粒子。

【0048】製造氧化矽溶膠，將其調製為研磨用組成物，較佳於二氧化矽溶膠製造步驟中事先去除於研磨時有成為缺陷發生要因的可能性之(以氧化矽為主成分)粗大粒子。

上述過濾器舉例為膜型過濾器、褶皺型過濾器、深型過濾器、線繞型過濾器、表面型過濾器、輥型過濾器、深褶皺型過濾器、含矽藻土型過濾等。上述過濾器較佳舉例為絕對孔徑 $0.3\mu\text{m}$ ~ $3.0\mu\text{m}$ 之膜型過濾器。

【0049】上述去除率之測定係例如將氧化矽濃度調整為4質量%之 $25^\circ\text{C}$ 的矽酸鈉水溶液或活性矽酸水溶液30mL以絕對孔徑 $0.4\mu\text{m}$ 之膜型過濾器(過濾面積 $4.90\text{cm}^2$ )過濾

後，以掃描型電子顯微鏡放大至5000倍觀察該膜型過濾器時，將長 $15\mu\text{m}$ 、寬 $20\mu\text{m}$ 之長方形的觀測區域設為1視野，將該1視野中存在1個以上平板狀微小粒子時設為1次計數，針對相互不重疊之總計100個視野決定計數之有無，所得計數總數設為該平板狀微小粒子之存在(%)。

本發明之研磨用組成物可使用於半導體晶圓或半導體裝置(裝置晶圓)及石英基板等之含Si基板之研磨。

【0050】作為半導體裝置所用之研磨為CMP(化學機械研磨)，可適用於用以形成半導體基板之配線。作為研磨對象可適用於例如導電性物質層(配線層)、障壁層(以障壁金屬構成之層，舉例為例如為了防止銅於絕緣層中擴散之氮化鈦、氮化鉬等)、絕緣層(以層間絕緣材料構成之層，舉例為低-k材料例如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiOC}$ 、多孔氧化矽等)之研磨。

更具體而言，作為構成導電性物質層之材料可舉例為例如銅、銅合金、銅的氧化物、銅合金之氧化物等之銅系金屬；鎢、氮化鎢、鎢合金等之鎢系金屬；鈷、鈷合金、鈷的氧化物、鈷合金的氧化物等之鈷系金屬；銀；金等，但不限定於該等。該等中，較佳為選自由銅、銅合金、銅的氧化物及銅合金的氧化物所成之群中之至少一種銅系金屬，更佳為銅。導電性物質可藉習知之濺鍍法、鍍敷法等形成。

【0051】構成障壁層之障壁金屬，係為了防止導電性物質於絕緣材料中擴散，及為了提高絕緣材料與導電性物

質之密著性而形成。作為構成障壁金屬之障壁金屬材料，較佳為選自由鈿系金屬、鈦系金屬、鎢系金屬、鈮系金屬、鈷系金屬及錳系金屬所成之群中之至少一種。具體而言，舉例為例如鈿、氮化鈿、鈿合金等之鈿系金屬；鈦、氮化鈦、鈦合金等之鈦系金屬；鎢、鎢合金等之鎢系金屬；鈮、鈮合金等之鈮系金屬；鈷、鈷合金等之鈷系金屬；錳、錳合金等之錳系金屬等，但不限定於該等。

作為絕緣材料之構成材料舉例為例如矽系材料、有機聚合物等，但不限定於該等。絕緣材料可為膜狀(絕緣膜例如層間絕緣膜)。作為絕緣膜舉例為矽系被膜、有機聚合物膜等，但不限定於該等。絕緣膜可藉由CVD法、旋轉塗佈法、浸漬塗佈法、噴霧法等形式。

作為前述矽系材料，舉例為氧化矽材料、低-k材料(低介電係數材料)等。作為二氧化矽系材料舉例為二氧化矽；氟矽酸鹽玻璃；以三甲基矽烷或二甲氧基二甲基矽烷作為起始原料所得之有機矽酸鹽玻璃；多孔有機矽酸鹽玻璃；氧氮化矽；氮化倍半矽氧烷等。作為低-k材料舉例為碳化矽、氮化矽等，但不限定於該等。

**【0052】**作為本發明之研磨方法，係例如於矽基板上形成由導電性物質所成之導電性薄膜，於其上部形成光阻膜，藉由微影術以電路圖型作為遮罩進行光阻層之曝光及顯像，將圖型轉印於光阻層。以該經轉印之圖型作為遮罩，藉由異向性強的離子性氣體乾蝕刻導電性膜而進行乾蝕刻。所用之氣體種可使用例如四氟甲烷(CF<sub>4</sub>)、全氟環

丁烷 ( $C_4F_8$ )、全氟丙烷 ( $C_3F_8$ )、三氟甲烷、一氧化碳、氫、氧、氮、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮及三氟化氯、氯、三氯硼烷及二氯硼烷等氣體，但不限定於該等。

進而以氧氣使光阻膜進行灰化，去除光阻層。該光阻層之去除為了保護基板亦可藉由藥液(例如硫酸與過氧化氫之混合液、氮與過氧化氫之混合液)去除。

【0053】隨後，為了防止與上層配線之短路而成膜絕緣膜。成膜有該層間絕緣膜之晶圓表面反映下層配線之圖型，於絕緣膜產生大小不一之凹凸。以具有該凹凸之狀態進而以上層被覆光阻膜藉由微影術進行配線加工之情況，由於光阻膜於與絕緣膜之介面於光阻的曝光時產生亂反射，故無法形成矩形之光阻圖型，難以進行下層面之加工，故而進行晶圓表面之平坦化。該層間絕緣膜之平坦化係以CMP進行。

且，配線材料以往使用鋁，但有熔點低於流通大電流時有斷線等之信賴性問題，而自鋁配線變更為銅配線。然而，銅對絕緣層之擴散成為問題。因此於鑲嵌製程於形成稱為鑲嵌之溝後，嵌埋銅，但為了防止銅朝絕緣層之擴散亦進行於銅與絕緣層之間形成障壁層。藉由嵌埋用以形成銅配線層的銅而產生之銅凹凸，為了上層之微影而必須使銅配線層表面平坦化，銅的平坦化因硬度而難以藉由氣體乾蝕刻，故依然進行CMP之研磨。

[實施例]

(實施例 1)

【0054】以氫氧化鉀調整為鹼性之氧化矽溶膠 1(日產化學股份有限公司製，BET(氮氣吸附法)法之平均一次粒徑 20nm，DLS(動態光散射法)法之平均粒徑 32.2nm，SiO<sub>2</sub>濃度 25.5 質量%，Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=3000ppm，pH10)以 0.3μm 匣過濾器過濾，藉由離子交換而酸性氧化矽溶膠化後，添加純水與鹼性之含氮有機化合物(N-乙基乙二胺)，獲得 SiO<sub>2</sub>濃度 10 質量%且 pH10 之研磨用組成物。自實施例 1 之研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)中之 SiO<sub>2</sub>含量為 98.2 質量%，鹼性之含氮有機化合物含量為 1.8 質量%。鹼性之含氮有機化合物添加後之實施例 1 之研磨用組成物中之 BET 法的平均一次粒徑為 20nm，DLS 法之平均粒徑為 31.9nm。

【0055】

(實施例 2~4)

除了將鹼性之含氮有機化合物變更為表 1 中記載者以外，與實施例 1 同樣進行獲得研磨用組成物。自實施例 2 之研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)中之 SiO<sub>2</sub>含量為 93.7 質量%，鹼性之含氮有機化合物含量為 6.3 質量%。自實施例 3 之研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)中之 SiO<sub>2</sub>含量為 97.7 質量%，鹼性之含氮有機化合物含量為 2.3 質量%。自實施例 4 之研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)中之 SiO<sub>2</sub>含量為 97.9 質量%，鹼性之含氮有機化合物含量為 2.1 質量%。

鹼性之含氮有機化合物添加後之實施例 2 之研磨用組

成物中之BET法的平均一次粒徑為20nm，DLS法之平均粒徑為31.7nm。鹼性之含氮有機化合物添加後之實施例3之研磨用組成物中之BET法的平均一次粒徑為20nm，DLS法之平均粒徑為31.5nm。鹼性之含氮有機化合物添加後之實施例4之研磨用組成物中之BET法的平均一次粒徑為20nm，DLS法之平均粒徑為31.8nm。

### 【0056】

(實施例5)

氧化矽溶膠2(日產化學股份有限公司製，BET(氮氣吸附法)法之平均一次粒徑20nm，DLS(動態光散射法)法之平均粒徑29.2nm，SiO<sub>2</sub>濃度41質量%，Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=50ppm，pH10)以0.3μm匣過濾器過濾，藉由離子交換而酸性溶膠化後，添加純水與鹼性之含氮有機化合物，獲得SiO<sub>2</sub>濃度10質量%且pH10之研磨用組成物。自實施例5之研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)中之SiO<sub>2</sub>含量為96.4質量%，鹼性之含氮有機化合物含量為3.6質量%。

鹼性之含氮有機化合物添加後之實施例5之研磨用組成物中之BET法的平均一次粒徑為20nm，DLS法之平均粒徑為32.5nm。

### 【0057】

(實施例6~8)

除了將鹼性之含氮有機化合物變更為表1中記載者以外，與實施例5同樣進行獲得研磨用組成物。自實施例6之研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)中之SiO<sub>2</sub>含量為

91.5質量%，鹼性之含氮有機化合物含量為8.5質量%。自實施例7之研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)中之 $\text{SiO}_2$ 含量為97.8質量%，鹼性之含氮有機化合物含量為2.2質量%。自實施例8之研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)中之 $\text{SiO}_2$ 含量為97.7質量%，鹼性之含氮有機化合物含量為2.3質量%。

鹼性之含氮有機化合物添加後之實施例6之研磨用組成物中之BET法的平均一次粒徑為20nm，DLS法之平均粒徑為30.0nm。鹼性之含氮有機化合物添加後之實施例7之研磨用組成物中之BET法的平均一次粒徑為20nm，DLS法之平均粒徑為29.8nm。鹼性之含氮有機化合物添加後之實施例8之研磨用組成物中之BET法的平均一次粒徑為20nm，DLS法之平均粒徑為29.2nm。

#### 【0058】

(實施例9)

以孔徑 $3\mu\text{m}$ 匣過濾器過濾之氧化矽溶膠3(扶桑化學工業股份有限公司製，BET(氮氣吸附法)法之平均一次粒徑17nm，DLS(動態光散射法)法之平均粒徑26.8nm， $\text{SiO}_2$ 濃度19.5質量%， $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=350\text{ppb}$ )添加純水與鹼性之含氮有機化合物，調整 $\text{SiO}_2$ 濃度10質量%且pH10之研磨用組成物。自實施例9之研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)中之 $\text{SiO}_2$ 含量為97.9質量%，鹼性之含氮有機化合物含量為2.1質量%。

鹼性之含氮有機化合物添加後之實施例9之研磨用組

成物中之BET法的平均一次粒徑為17nm，DLS法之平均粒徑為27.4nm。

### 【0059】

(實施例10)

除了將鹼性之含氮有機化合物變更為表1中記載者以外，與實施例9同樣進行獲得研磨用組成物。自實施例10之研磨用組成物去除水性介質後之成分(S)中之SiO<sub>2</sub>含量為97.6質量%，鹼性之含氮有機化合物含量為2.4質量%。

鹼性之含氮有機化合物添加後之實施例10之研磨用組成物中之BET法的平均一次粒徑為17nm，DLS法之平均粒徑為27.1nm。

### 【0060】

(比較例1)

以氫氧化鉀調整為鹼性之氧化矽溶膠1(日產化學股份有限公司製，BET(氮氣吸附法)法之平均一次粒徑20nm，DLS(動態光散射法)法之平均粒徑32.2nm，SiO<sub>2</sub>濃度25.5質量%，Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=3000ppm，pH10)以0.3μm匣過濾器過濾，作成研磨用組成物。

### 【0061】

(比較例2)

氧化矽溶膠2(日產化學股份有限公司製，BET(氮氣吸附法)法之平均一次粒徑20nm，DLS(動態光散射法)法之平均粒徑29.2nm，SiO<sub>2</sub>濃度41質量%，Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=50ppm，pH10)以0.3μm匣過濾器過濾，作成研磨用組成物。

## 【 0062】

(比較例 3)

以孔徑 3 $\mu\text{m}$  匣過濾器過濾之氧化矽溶膠 3(扶桑化學工業股份有限公司製，BET(氮氣吸附法)法之平均一次粒徑 17 nm，DLS(動態光散射法)法之平均粒徑 26.8nm， $\text{SiO}_2$ 濃度 19.5質量%， $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=350\text{ppb}$ )作為研磨用組成物。

## 【 0063】

表 1

實施例	氧化矽溶膠	鹼性之含氮有機化合物
實施例 1	氧化矽溶膠 1	N-乙基乙二胺
實施例 2	氧化矽溶膠 1	N-(2-羥基乙基)哌嗪
實施例 3	氧化矽溶膠 1	三乙胺
實施例 4	氧化矽溶膠 1	2-胺基乙醇
實施例 5	氧化矽溶膠 2	N-乙基乙二胺
實施例 6	氧化矽溶膠 2	N-(2-羥基乙基)哌嗪
實施例 7	氧化矽溶膠 2	三乙胺
實施例 8	氧化矽溶膠 2	2-胺基乙醇
實施例 9	氧化矽溶膠 3	N-乙基乙二胺
實施例 10	氧化矽溶膠 3	三乙胺
比較例 1	氧化矽溶膠 1	氫氧化鉀
比較例 2	氧化矽溶膠 2	氫氧化鉀
比較例 3	氧化矽溶膠 3	氫氧化鉀

## 【 0064】

(脈衝 NMR 測定)

使用 Xigo nanotools 公司製之脈衝 NMR 裝置 Acorn area 測定實施例及比較例之各研磨用組成物之橫緩和時間。測定條件係設為磁場：0.3T，測定頻率：13MHz，測定核： $^1\text{H}$  NMR，測定方法：CPMG 脈衝定序法，樣品量：0.4

mL，溫度：30℃。又，使用純水測定空白液之橫緩和時間，將各研磨用組成物之緩和時間倒數設為  $R_{av}$ ，將空白液之緩和時間倒數設為  $R_b$ ，藉由  $R_{sp}=(R_{av}-R_b)/R_b$  求出  $R_{sp}$ 。

### 【0065】

(LPC測定)

使用 AccuSizer(註冊商標)FXnano(美國 Particle Sizing Systems公司製)測定實施例及比較例之各研磨用組成物中所含之0.16 $\mu\text{m}$ 以上大小之粒子數。

研磨條件、洗淨方法如以下所示。

### 【0066】

(pH之測定)

使用多重水質計(東亞 DKK 股份有限公司製型號：MM-60R)及 pH 複合電極(東亞 DKK 股份有限公司製型號：GST-5741C)測定。

### 【0067】

(導電度)

使用導電率計(東亞 DKK 股份有限公司製型號：CM-30R)及導電率單元(cell)(東亞 DKK 股份有限公司製型號：CT57101B)進行測定。

(動態光散射法之平均粒徑之測定)

使用粒徑· $\zeta$ 電位·分子量測定裝置(MALVERN公司製，Zetasizer Nano ZS)進行測定。

**【 0068】**

(研磨條件)

研磨機：東京精密股份有限公司製 ChaMP332(12吋用)

加工壓力：1.7psi

壓盤旋轉數：90rpm

壓頭旋轉數：90rpm

研磨墊：Nitta&Haas IC1400XY+Perforate

修整器：3M A2865(#80鑽石)

研磨稀釋液之供給量：300mL/min

研磨時間：60秒

基板：附TEOS膜之晶圓

**【 0069】**

(洗淨條件)

以化學刷進行，最初進行酸性藥液洗淨，其次進行純水沖洗，隨後進行乾燥。

(缺陷之測定)

缺陷數之測定係以180nm以上之缺陷數為對象，使用日立LS6700進行測定。

**【 0070】**

表 2

實施例	R s p	L P C	缺陷數	p H	導電度	D L S 變化率
實施例 1	2. 3	$2. 1 \times 10^7$	2 6 5	9. 9	2 7 0	0. 9
實施例 2	2. 9	$3. 1 \times 10^7$	8 6 8	9. 9	3 2 3	1. 6
實施例 3	1. 4	$6. 4 \times 10^7$	1 6 7	1 0. 0	3 0 6	2. 2
實施例 4	1. 1	$2. 6 \times 10^7$	5 4 0	1 0. 0	4 1 9	1. 2
實施例 5	2. 0	$3. 4 \times 10^8$	1 4 8	1 0. 2	5 5 5	1 1. 3
實施例 6	2. 6	$2. 2 \times 10^8$	7 4 5	1 0. 0	5 0 0	2. 7
實施例 7	1. 0	$2. 4 \times 10^8$	1 0 0	1 0. 1	5 2 3	2. 1
實施例 8	0. 8	$3. 4 \times 10^8$	6 4 3	9. 9	6 1 6	0
實施例 9	5. 4	$2. 0 \times 10^7$	2 5 4	9. 8	2 1 0	2. 2
實施例 1 0	2. 9	$2. 9 \times 10^7$	2 9 4	9. 8	2 7 7	1. 1
比較例 1	1. 0	$4. 3 \times 10^7$	2 1 8 5	1 0. 2	9 4 5	空白
比較例 2	0. 5	$4. 1 \times 10^8$	1 1 1 4	1 0. 0	9 9 0	空白
比較例 3	1. 0	$2. 2 \times 10^7$	1 9 7 9	9. 9	6 8 1	空白

表 2 中，Rsp 表示自脈衝 NMR 之測定值算出之 Rsp 值，LPC 係研磨用組成物所含之  $0.16\mu\text{m}$  以上之粗大例子的計數數(個/mL)，缺陷數表示每單位研磨面之  $180\text{nm}$  以上缺陷之數，pH 表示研磨用組成物之調整後 pH 值，導電度表示研磨用組成物之  $\text{SiO}_2$  濃度為 10 質量 % 時之導電度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )，DLS 變化率表示添加鹼性之含氮有機化合物前之動態光散射法之平均粒徑 (nm) 之變化比例 (%)。

本發明之實施例係包含氧化矽粒子與鹼性之含氮有機化合物之研磨用組成物中，脈衝 NMR 之 Rsp 值具有特定數值範圍，將該等作為研磨用組成物，用於裝置晶圓之 CMP 研磨時，可抑制缺陷產生。且，實施例 5~8 儘管 LPC 值上升，但亦見到缺陷減低之通常無法預想到之效果。

且，表示親和性之  $R_{sp}$  值於比較例 1、3 中儘管均較高，但無法抑制缺陷產生。

[產業上之可利用性]

【0071】本發明之研磨用組成物不僅為裝置晶圓之 CMP 用研磨，亦可利用作為矽晶圓用研磨劑或有利於光罩之石英基板用研磨劑。且，本發明中，無關於上述用途，而可用於研磨對象為如下者的研磨：矽、鋁、鎳、鎢、銅、鈮、鈦、不鏽鋼等之金屬或半金屬、或該等之合金；石英玻璃、鋁矽酸鹽玻璃、玻璃狀碳等之玻璃狀物質；氧化鋁、氧化矽、藍寶石、氮化矽、氮化鈮、碳化鈦等之陶瓷材料；碳化矽、氮化鎵、砷化鎵等之化合物半導體基板材料；聚醯亞胺樹脂等的樹脂材料等。且對於由該等中之複數材質構成之研磨對象亦可適用。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種研磨用組成物，其包含氧化矽粒子、鹼性之含氮有機化合物及作為溶劑之水，且自脈衝 NMR 之測定值算出之以下述式(1)表示之  $R_{sp}$  值超過 0.7 且為 6 以下，該研磨用組成物之  $SiO_2$  濃度 10 質量 % 時之導電度為  $100\sim 650\mu S/cm$ ，

$$R_{sp}=(R_{av}-R_b)/(R_b) \dots(1)$$

(式(1)中， $R_{sp}$ 係表示水親和性之指標， $R_{av}$ 係該研磨用組成物之緩和時間倒數， $R_b$ 為該研磨用組成物之溶劑即水的緩和時間倒數)。

【請求項2】如請求項1之研磨用組成物，其中藉由氮氣吸附法測定之氧化矽粒子之平均一次粒徑為  $5\sim 80nm$ ，且藉由動態光散射法測定之氧化矽粒子之平均粒徑為  $12\sim 200nm$ 。

【請求項3】如請求項1或2之研磨用組成物，其中前述鹼性之含氮有機化合物係可含有羥基、羧基或其組合之脂肪族直鏈狀或環狀之胺，該胺為一級胺、二級胺、三級胺或該等之組合。

【請求項4】如請求項1或2之研磨用組成物，其中前述鹼性之含氮有機化合物係具有分子量  $60\sim 350$  之分子。

【請求項5】如請求項1或2之研磨用組成物，其中前述鹼性之含氮有機化合物係二級或三級之直鏈脂肪族胺。

【請求項6】如請求項1或2之研磨用組成物，其中前述鹼性之含氮有機化合物係 N-乙基仲乙基二胺或三乙胺。

【請求項 7】如請求項 1 或 2 之研磨用組成物，其中包含由 NaOH 或 KOH 所成之鹼金屬氫氧化物或氨與由鹼性之含氮有機化合物所成之鹼成分或該等之鹽，且係(鹼性之含氮有機化合物或其鹽之莫耳數)>(由 NaOH 或 KOH 所成之鹼金屬氫氧化物或氨或其鹽之莫耳數)之關係。

【請求項 8】如請求項 1 或 2 之研磨用組成物，其中進而包含由無機酸、有機酸、鹼金屬氫氧化物、銨鹽、氨或該等之組合所成之 pH 調整劑。

【請求項 9】如請求項 1 或 2 之研磨用組成物，其中進而包含由胺基羧酸系螯合劑、膦酸系螯合劑或該等之組合所成之螯合劑。

【請求項 10】如請求項 1 或 2 之研磨用組成物，其中 pH 為 1~12。

【請求項 11】如請求項 1 或 2 之研磨用組成物，其係使用於矽晶圓、裝置晶圓或含 Si 之基板之研磨。

【請求項 12】一種如請求項 1 至 11 中任一項之研磨用組成物之製造方法，其包含將以下述 (a) 步驟~(d) 步驟之任一製法所得之氧化矽溶膠與前述鹼性之含氮有機化合物混合之方法 (A)，或將該氧化矽溶膠與前述鹼性之含氮有機化合物分散於水性介質之方法 (B)，

(a) 步驟：將矽酸鈉水溶液進行離子交換，將所得活性矽酸水溶液進行加熱處理，獲得氧化矽溶膠之步驟，

(b) 步驟：藉由烷氧基矽烷之水解獲得氧化矽溶膠之步驟，

(c)步驟：藉由將氧化矽粉末於水性介質中濕式粉碎之方法，獲得氧化矽溶膠之步驟，

(d)步驟：將藉由於四氯化矽之火焰中燃燒水解所得之氧化矽粉末分散於水性介質之方法，獲得氧化矽溶膠之步驟。

【請求項 13】如請求項 12 之研磨用組成物之製造方法，其中 (a) 步驟使用之矽酸鈉水溶液及 / 或活性矽酸水溶液係事先經過濾器過濾者。

【請求項 14】如請求項 12 或 13 之研磨用組成物之製造方法，其中添加鹼性之含氮有機化合物前後之動態光散射法所測定之平均粒徑值之變化率未達 20%。

【請求項 15】一種研磨方法，係使用如請求項 1 至 11 中任一項之研磨用組成物將附 TEOS 膜之晶圓進行 60 秒研磨，而將每 1 平方公分之 180nm 以上的缺陷數減低至 1.4 個以下。

【請求項 16】如請求項 15 之研磨方法，其中附 TEOS 膜之晶圓為 300mm 晶圓。