



(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 I844533 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：108109834

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl. : C09K3/14 (2006.01)

C09G1/02 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

B24B37/00 (2012.01)

(30)優先權：2018/03/22 世界智慧財產權組織

PCT/JP2018/011464

2018/07/26 世界智慧財產權組織

PCT/JP2018/028105

2018/09/25 世界智慧財產權組織

PCT/JP2018/035480

(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：松本貴彬 MATSUMOTO, TAKAAKI (JP) ; 岩野友洋 IWANO, TOMOHIRO (JP) ;
長谷川智康 HASEGAWA, TOMOYASU (JP) ; 久木田友美 KUKITA, TOMOMI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 52 頁

(54)名稱

研磨液、研磨液套組及研磨方法

(57)摘要

一種研磨液，其含有研磨粒、羥基酸、具有選自由羥基及醯胺基所組成的群組中的至少一種的高分子化合物、以及液狀介質，且所述研磨粒的 ζ 電位為正，所述高分子化合物的重量平均分子量為 3000 以上。



I84533

【發明摘要】

【中文發明名稱】研磨液、研磨液套組及研磨方法

【中文】

一種研磨液，其含有研磨粒、羥基酸、具有選自由羥基及醯胺基所組成的群組中的至少一種的高分子化合物、以及液狀介質，且所述研磨粒的 ζ 電位為正，所述高分子化合物的重量平均分子量為 3000 以上。

【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】研磨液、研磨液套組及研磨方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種研磨液、研磨液套組及研磨方法。

【先前技術】

【0002】 於近年來的半導體元件的製造步驟中，用以高密度化及微細化的加工技術的重要性逐漸提高。作為加工技術之一的化學機械研磨（Chemical Mechanical Polishing，CMP）技術於半導體元件的製造步驟中，對於淺溝槽隔離（Shallow Trench Isolation。以下，稱為「STI」）的形成、前金屬（Pre-metal）絕緣材料或層間絕緣材料的平坦化、插塞或埋入金屬配線的形成等而言成為必需的技術。

【0003】 作為最多使用的研磨液，例如可列舉包含氣相二氧化矽（fumed silica）、膠體二氧化矽等二氧化矽（氧化矽）粒子作為研磨粒的二氧化矽系研磨液。二氧化矽系研磨液的特徵在於通用性高，藉由適當地選擇研磨粒含量、pH、添加劑等，不論絕緣材料及導電材料如何，可研磨廣泛種類的材料。

【0004】 另一方面，作為主要以氧化矽等絕緣材料為對象的研磨液，包含鈮化合物粒子作為研磨粒的研磨液的需要亦擴大。例如，包含鈮氧化物粒子作為研磨粒的鈮氧化物系研磨液即便研磨粒含量低於二氧化矽系研磨液，亦可高速地研磨氧化矽（例如參照下

述專利文獻 1 及專利文獻 2)。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本專利特開平 10-106994 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 08-022970 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

近年來，於半導體元件的製造步驟中，研磨時所產生的研磨損傷成為問題。作為減少研磨損傷的方法，可列舉：減少研磨時的研磨粒含量的方法、減小研磨粒的大小的方法(例如，減少 1 μm 以上的粗大粒子的方法)、降低研磨時的負荷的方法等。然而，於該些方法中存在如下問題：由於研磨時的機械作用變小，因此絕緣材料的研磨速度下降。

【0007】 因此，近年來，為了提高研磨粒與絕緣材料的反應性並提升研磨速度，開始使用具有正 ζ 電位 (zeta potential) 的研磨粒 (陽離子性研磨粒)。於具有同等大小的研磨粒的比較中，具有正 ζ 電位的研磨粒與具有負 ζ 電位的研磨粒相比，存在具有絕緣材料的高研磨速度的傾向。然而，於使用具有正 ζ 電位的研磨粒的情況下，研磨粒容易殘存於研磨後的被研磨面中，因此存在清洗性差的問題。研磨後殘存於被研磨面中的研磨粒與研磨損傷同樣地成為使器件 (device) 的良率降低的原因之一。因此，針對含有具有正 ζ 電位的研磨粒的研磨液，要求研磨後的被研磨面的清洗

性優異。

【0008】 本發明欲解決所述課題，其目的在於提供一種研磨後的被研磨面的清洗性優異的研磨液、研磨液套組及研磨方法。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明的一方面的研磨液含有研磨粒、羥基酸、具有選自由羥基及醯胺基所組成的群組中的至少一種的高分子化合物、以及液狀介質，且所述研磨粒的 ζ 電位為正，所述高分子化合物的重量平均分子量為 3000 以上。

【0010】 根據此種研磨液，能夠抑制研磨粒殘存於研磨後的被研磨面上，從而研磨後的被研磨面的清洗性優異。根據此種研磨液，藉由減少研磨後的研磨粒殘留，可提升器件的良率。

【0011】 本發明的另一方面的研磨液套組是所述研磨液的構成成分被分為第 1 液體與第 2 液體而保存，且所述第 1 液體包含所述研磨粒、以及液狀介質，所述第 2 液體包含所述羥基酸、所述高分子化合物、以及液狀介質。根據此種研磨液套組，可獲得與所述研磨液相同的效果。

【0012】 本發明的另一方面的研磨方法包括使用所述研磨液、或將所述研磨液套組中的所述第 1 液體與所述第 2 液體混合所得的研磨液來對被研磨面進行研磨的研磨步驟。根據此種研磨方法，可獲得與所述研磨液相同的效果。

[發明的效果]

【0013】 根據本發明，可提供一種研磨後的被研磨面的清洗性優

異的研磨液。根據本發明，可提供一種用以獲得所述研磨液的研磨液套組。根據本發明，可提供一種使用所述研磨液或所述研磨液套組的研磨方法。

【0014】 根據本發明，可提供研磨液或研磨液套組於基體表面的平坦化步驟中的用途。根據本發明，可提供研磨液或研磨液套組於 STI 絝緣材料、前金屬絝緣材料或層間絝緣材料的平坦化步驟中的用途。

【實施方式】

【0015】 以下，對本發明的實施形態進行詳細說明。然而，本發明並不限定於以下的實施形態。

【0016】 <定義>

於本說明書中，使用「～」表示的數值範圍表示包含「～」的前後所記載的數值來分別作為最小值及最大值的範圍。於本說明書中階段性地記載的數值範圍中，某階段的數值範圍的上限值或下限值可與其他階段的數值範圍的上限值或下限值任意地組合。於本說明書中記載的數值範圍中，所述數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。所謂「A 或 B」，只要包含 A 及 B 的其中任一者即可，亦可同時包含兩者。本說明書中例示的材料只要無特別說明，則可單獨使用一種或者組合使用兩種以上。於本說明書中，於組成物中存在多種相當於各成分的物質的情況下，只要無特別說明，則組成物中的各成分的含量是指組成物中存在的該多種物質的合計量。「步驟」一詞不僅是指獨立的步

驟，即便於無法與其他步驟明確區分的情況下，只要可達成該步驟的預期作用則包含於本用語中。

【0017】 於本說明書中，所謂「研磨液」(polishing liquid、abrasive)，定義為研磨時與被研磨面接觸的組成物。「研磨液」這一詞句本身並不對研磨液中含有的成分進行任何限定。如後述般，本實施形態的研磨液含有研磨粒 (abrasive grain)。研磨粒亦稱為「研磨粒子」(abrasive particle)，但於本說明書中稱為「研磨粒」。通常認為研磨粒為固體粒子，於研磨時藉由研磨粒所具有的機械作用（物理作用）、及研磨粒（主要是研磨粒的表面）的化學作用將去除對象物去除 (remove)，但並不限定於此。

【0018】 <研磨液及研磨液套組>

本實施形態的研磨液例如為 CMP 用研磨液。本實施形態的研磨液含有研磨粒、羥基酸、包含選自由羥基 (hydroxyl group) 及醯胺基所組成的群組中的至少一種的高分子化合物（以下，稱為「高分子化合物 A」）、以及液狀介質，且所述研磨粒的 ζ 電位為正，所述高分子化合物 A 的重量平均分子量為 3000 以上。

【0019】 根據本實施形態，能夠抑制研磨粒殘存於研磨後的被研磨面上，從而研磨後的被研磨面的清洗性（以下，視情況簡稱為「清洗性」）優異。根據本實施形態，藉由減少研磨後的研磨粒殘留，可提升器件的良率。根據本實施形態，為了自研磨後的被研磨面去除研磨粒，可不使用氫氟酸等毒物而使用氨等鹼液將研磨粒去除。作為如此般獲得優異清洗性的原因，例如可列舉下述原

因。但原因不限定於下述。

【0020】 即，包含選自由羥基及醯胺基所組成的群組中的至少一種的高分子化合物 A 藉由與具有正 ζ 電位的研磨粒接觸而 ζ 電位的值變小。而且，若高分子化合物 A 的重量平均分子量為 3000 以上，則高分子化合物 A 容易將研磨粒覆蓋，因此 ζ 電位的值容易變小。該情況下，研磨粒對於存在具有負電荷傾向的絕緣材料而言的吸附性（反應性）容易下降。

另外，藉由使用高分子化合物 A，從而被研磨面對於清洗步驟中所使用的清洗液而言的潤濕性提升。進而，若使用羥基酸，則藉由羥基酸吸附於研磨粒而親水性提升，藉此，研磨粒與清洗液的親和性提升。

根據以上而推測，根據本實施形態，於研磨後的清洗步驟中容易將研磨粒去除，因此獲得優異的清洗性。

【0021】 另外，根據本實施形態，藉由使用高分子化合物 A，從而研磨墊及被研磨面對於研磨液而言的潤濕性提升。藉此，研磨液不易積存於研磨墊及被研磨面之間，因此，與不使用高分子化合物 A 的情況相比，亦可減少研磨結束後殘存的研磨粒的量。

【0022】 根據本實施形態，可獲得優異的研磨速度，並且獲得優異的清洗性。進而，根據本實施形態，即便於使用減少研磨時的研磨粒含量的方法、減小研磨粒的大小的方法（例如，減少 1 μm 以上的粗大粒子的方法）、降低研磨時的負荷的方法等來作為減少研磨損傷的方法的情況下，亦可於減少研磨損傷的同時獲得優異

的研磨速度，並且獲得優異的清洗性。

【0023】（研磨粒）

本實施形態的研磨液於研磨液中含有具有正 ζ 電位的研磨粒。就容易以高研磨速度對絕緣材料進行研磨的觀點而言，研磨粒較佳為包含選自由鈰氧化物（例如二氧化鈰（氧化鈰(IV)））、二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦及四價金屬元素的氫氧化物所組成的群組中的至少一種，更佳為包含鈰氧化物。研磨粒可單獨使用一種或者組合使用兩種以上。

【0024】所謂「四價金屬元素的氫氧化物」，為包含四價的金屬(M^{4+})與至少一個氫氧根離子(OH^-)的化合物。四價金屬元素的氫氧化物亦可包含氫氧根離子以外的陰離子（例如硝酸根離子 NO_3^- 及硫酸根離子 SO_4^{2-} ）。例如，四價金屬元素的氫氧化物亦可包含鍵結於四價金屬元素上的陰離子（例如硝酸根離子 NO_3^- 及硫酸根離子 SO_4^{2-} ）。四價金屬元素的氫氧化物可藉由使四價金屬元素的鹽（金屬鹽）與鹼源（鹼）反應而製作。

【0025】就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，四價金屬元素的氫氧化物較佳為包含鈰氫氧化物（四價鈰的氫氧化物）。鈰氫氧化物可藉由使鈰鹽與鹼源（鹼）反應而製作。鈰氫氧化物較佳為藉由將鈰鹽與鹼液（例如鹼性水溶液）混合而製作。藉此可獲得粒徑極細的粒子，且容易獲得優異的研磨損傷減少效果。鈰氫氧化物可藉由將鈰鹽溶液（例如鈰鹽水溶液）與鹼液混合而獲得。作為鈰鹽，可列舉： $Ce(NO_3)_4$ 、 $Ce(SO_4)_2$ 、 $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 、

$\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4$ 等。

【0026】 認為根據鈰氫氧化物的製造條件等而生成包含 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ (式中， $a+b\times c=4$) 的粒子 (再者，此種粒子亦為鈰氫氧化物)，所述 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ (式中， $a+b\times c=4$) 包含四價鈰 (Ce^{4+})、1 個～3 個氫氧根離子 (OH^-) 及 1 個～3 個陰離子 (X^{c-})。於 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ 中，認為吸電子性的陰離子 (X^{c-}) 起作用而氫氧根離子的反應性提升，隨著 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ 的存在量增加而研磨速度提升。作為陰離子 (X^{c-})，例如可列舉 NO_3^- 及 SO_4^{2-} 。認為包含鈰氫氧化物的粒子不僅包含 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ ，亦可包含 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、 CeO_2 等。

【0027】 關於包含鈰氫氧化物的粒子含有 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ ，可藉由如下方法來確認：利用純水將粒子充分清洗後，使用傅立葉變換紅外分光光度計全反射測定法 (Fourier transform Infra Red Spectrometer Attenuated Total Reflection 法、FT-IR ATR 法) 檢測出與陰離子 (X^{c-}) 相符的峰值。亦可藉由 X 射線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS 法) 來確認陰離子 (X^{c-}) 的存在。

【0028】 於研磨粒包含鈰氧化物的情況下，就進一步提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，以研磨粒整體 (研磨液中所含的研磨粒整體。以下相同) 為基準，鈰氧化物的含量的下限較佳為 50 質量%以上，更佳為超過 50 質量%，進而佳為 60 質量%以上，特佳為 70 質量%以上，極佳為 80 質量%以上，非常佳為 90 質量%以上，進而尤佳為 95 質量%以上，更佳為 98 質量%以上，進而佳為

99 質量%以上。於研磨粒不包含後述複合粒子的態樣中，可滿足該些數值範圍。

【0029】 就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，研磨液、或後述研磨液套組的研漿（slurry）中的研磨粒的平均粒徑的下限較佳為 16 nm 以上，更佳為 20 nm 以上，進而佳為 30 nm 以上，特佳為 40 nm 以上，極佳為 50 nm 以上，非常佳為超過 50 nm，進而尤佳為 100 nm 以上，更佳為 120 nm 以上，進而佳為 140 nm 以上。就容易抑制對被研磨面造成損傷的觀點而言，研磨粒的平均粒徑的上限較佳為 1050 nm 以下，更佳為 1000 nm 以下，進而佳為 800 nm 以下，特佳為 600 nm 以下，極佳為 500 nm 以下，非常佳為 400 nm 以下，進而尤佳為 300 nm 以下，更佳為 200 nm 以下，進而佳為 160 nm 以下，特佳為 155 nm 以下。就該些觀點而言，研磨粒的平均粒徑更佳為 16 nm~1050 nm，進而佳為 20 nm~1000 nm。

【0030】 平均粒徑例如可使用光繞射散射式粒度分佈計（例如，貝克曼庫爾特（Beckman Coulter）股份有限公司製造、商品名：N5，或者麥奇克拜爾（Microtrac BEL）股份有限公司製造、商品名：麥奇克（Microtrac）MT3300EXII）進行測定。

【0031】 就研磨後的被研磨面的清洗性優異（抑制研磨粒殘存於研磨後的被研磨面上）的觀點而言，研磨液中的研磨粒的 ζ 電位（表面電位）為正（ ζ 電位超過 0 mV）。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，研磨粒的 ζ 電位的下限較佳為 10 mV 以上，更佳

為 20 mV 以上，進而佳為 25 mV 以上，特佳為 30 mV 以上，極佳為 40 mV 以上，非常佳為 50 mV 以上。研磨粒的 ζ 電位的上限並無特別限定，較佳為 200 mV 以下。就該些觀點而言，研磨粒的 ζ 電位更佳為 10 mV~200 mV。

【0032】 研磨粒的 ζ 電位例如可使用動態光散射式 ζ 電位測定裝置（例如，貝克曼庫爾特（Beckman Coulter）股份有限公司製造、商品名：德爾薩奈米（DelsaNano）C）進行測定。研磨粒的 ζ 電位可使用添加劑進行調整。例如，藉由使單羧酸（例如乙酸）與含有鋨氧化物的研磨粒接觸，可獲得具有正 ζ 電位的研磨粒。另外，藉由使磷酸二氫銨、具有羧基的材料（例如聚丙烯酸）等與含有鋨氧化物的研磨粒接觸，可獲得具有負 ζ 電位的研磨粒。

【0033】 就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，以研磨液的總質量為基準，研磨粒的含量的下限較佳為 0.005 質量%以上，更佳為超過 0.005 質量%，進而佳為 0.01 質量%以上，特佳為 0.02 質量%以上，極佳為 0.03 質量%以上，非常佳為 0.04 質量%以上，進而尤佳為 0.05 質量%以上，更佳為 0.07 質量%以上，進而佳為 0.1 質量%以上。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，以研磨液的總質量為基準，研磨粒的含量的上限較佳為 20 質量%以下，更佳為 15 質量%以下，進而佳為 10 質量%以下，特佳為 5 質量%以下，極佳為 4 質量%以下，非常佳為 3 質量%以下，進而尤佳為 1 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以下，進而佳為 0.3 質量%以下，特佳為 0.2 質量%以下。就該些觀點而言，以研磨液的總質量為基

準，研磨粒的含量更佳為 0.005 質量%～20 質量%。

【0034】 研磨粒可包含由相互接觸的多個粒子構成的複合粒子。例如，研磨粒可包含含有第 1 粒子、及與該第 1 粒子接觸的第 2 粒子的複合粒子，可包含複合粒子與游離粒子（例如，未與第 1 粒子接觸的第 2 粒子）。

【0035】 關於研磨粒，作為包含複合粒子的態樣，可為包含第 1 粒子及與該第 1 粒子接觸的第 2 粒子、且第 2 粒子的粒徑小於第 1 粒子的粒徑、第 1 粒子含有鉻氧化物、第 2 粒子含有鉻化合物的態樣。藉由使用此種研磨粒，容易提升絕緣材料（例如氧化矽）的研磨速度。作為如此般絕緣材料的研磨速度提升的原因，例如可列舉下述原因。但原因不限定於下述。

【0036】 即，含有鉻氧化物且具有較第 2 粒子大的粒徑的第 1 粒子與第 2 粒子相比，對絕緣材料的機械作用（機械性）強。另一方面，含有鉻化合物且具有較第 1 粒子小的粒徑的第 2 粒子與第 1 粒子相比，雖然對絕緣材料的機械作用小，但由於粒子整體的比表面積（每單位質量的表面積）大，因此對絕緣材料的化學作用（化學性）強。如此，藉由併用機械作用強的第 1 粒子與化學作用強的第 2 粒子而容易獲得研磨速度提升的相乘效果。

【0037】 作為第 2 粒子的鉻化合物，可列舉：鉻氫氧化物、鉻氧化物等。作為第 2 粒子的鉻化合物，可使用與鉻氧化物不同的化合物。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，鉻化合物較佳為包含鉻氫氧化物。

【0038】 第 2 粒子的粒徑較佳為小於第 1 粒子的粒徑。第 1 粒子及第 2 粒子的粒徑的大小關係可根據複合粒子的掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）圖像等進行判別。通常，於粒徑小的粒子中，與粒徑大的粒子相比，每單位質量的表面積大，因此反應活性高。另一方面，與粒徑大的粒子相比，粒徑小的粒子的機械作用（機械研磨力）小。然而，本實施形態中，即使於第 2 粒子的粒徑小於第 1 粒子的粒徑的情況下，亦能夠表現出第 1 粒子及第 2 粒子的相乘效果，可容易使優異的反應活性及機械作用併存。

【0039】 就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 1 粒子的粒徑的下限較佳為 15 nm 以上，更佳為 25 nm 以上，進而佳為 35 nm 以上，特佳為 40 nm 以上，極佳為 50 nm 以上，非常佳為 80 nm 以上，進而尤佳為 100 nm 以上。就容易獲得優異的清洗性的觀點、以及容易抑制對被研磨面造成損傷的觀點而言，第 1 粒子的粒徑的上限較佳為 1000 nm 以下，更佳為 800 nm 以下，進而佳為 600 nm 以下，特佳為 400 nm 以下，極佳為 300 nm 以下，非常佳為 200 nm 以下，進而尤佳為 150 nm 以下。就該些觀點而言，第 1 粒子的粒徑更佳為 15 nm~1000 nm。第 1 粒子的平均粒徑(平均二次粒徑)亦可為所述範圍。

【0040】 就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 2 粒子的粒徑的下限較佳為 1 nm 以上，更佳為 2 nm 以上，進而佳為 3 nm 以上。就容易獲得優異的清洗性的觀點、以及容易抑制對被研磨

面造成損傷的觀點而言，第 2 粒子的粒徑的上限較佳為 50 nm 以下，更佳為 30 nm 以下，進而佳為 25 nm 以下，特佳為 20 nm 以下，極佳為 15 nm 以下，非常佳為 10 nm 以下。就該些觀點而言，第 2 粒子的粒徑更佳為 1 nm~50 nm。第 2 粒子的平均粒徑（平均二次粒徑）亦可為所述範圍。

【0041】 第 1 粒子可具有負 ζ 電位。第 2 粒子可具有正 ζ 電位。

【0042】 關於研磨粒，作為包含所述複合粒子與游離粒子的態樣，較佳為於以離心加速度 5.8×10^4 G 對將該研磨粒的含量調整為 1.0 質量 % 的水分散液（包含研磨粒及水的混合物）進行 5 分鐘離心分離時，賦予對於波長 380 nm 的光而言的吸光度超過 0 的液相（上清液）。該情況下，容易提升絕緣材料（例如氧化矽）的研磨速度。

【0043】 作為如此般研磨速度提升的原因，例如可列舉下述原因。但原因不限定於下述。

即，於對水分散液進行離心分離時所得的液相中的對於波長 380 nm 的光而言的吸光度超過 0 的情況下，於此種離心分離中，容易將複合粒子選擇性地去除，且能夠獲得含有游離粒子作為固體成分的液相，於吸光度超過 0 的情況下，研磨粒除複合粒子以外，亦包含游離粒子。與複合粒子相比，游離粒子的粒徑小，因此擴散速度高，優先吸附於絕緣材料的表面並將該表面被覆。該情況下，複合粒子不僅直接作用於絕緣材料，亦可作用於吸附於絕緣材料上的游離粒子從而亦間接地作用於絕緣材料（例如可經

由吸附於絕緣材料上的游離粒子而將物理作用傳遞至絕緣材料)。藉此推測，容易提升絕緣材料的研磨速度。

【0044】 對於波長 380 nm 的光而言的所述吸光度較佳為下述範圍。就容易進一步提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，所述吸光度的下限較佳為 0.001 以上，更佳為 0.0015 以上，進而佳為 0.002 以上。於游離粒子的含量多的情況下，由於游離粒子對於絕緣材料的吸附量增加，因此推測容易進一步提升絕緣材料的研磨速度。就容易進一步提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，所述吸光度的上限較佳為 0.5 以下，更佳為 0.4 以下，進而佳為 0.3 以下，特佳為 0.25 以下，極佳為 0.2 以下。就所述觀點而言，所述吸光度更佳為超過 0 且為 0.5 以下。藉由調整研磨粒中的游離粒子的含量，可調整所述吸光度。例如，可藉由使第 2 粒子所接觸的第 1 粒子的表面積增加、使第 1 粒子與第 2 粒子接觸時調整為不充分的分散狀態（減少分散時間、減少包含第 1 粒子及第 2 粒子的液體的攪拌中的轉速、減弱於粒子間產生的靜電排斥力等）等來減少所述吸光度。

【0045】 本實施形態中，亦可使用所述對於波長 380 nm 的光而言的吸光度為 0 的研磨粒。此種研磨粒可藉由利用離心分離將游離粒子去除而獲得。

【0046】 關於研磨粒，就容易進一步提升絕緣材料(例如氧化矽)的研磨速度的觀點而言，較佳為於以離心加速度 5.8×10^4 G 對將該研磨粒的含量調整為 1.0 質量%的水分散液(包含研磨粒及水的混

合物)進行 5 分鐘離心分離時，賦予對於波長 500 nm 的光而言的下述範圍的透光率的液相(上清液)。所述透光率的下限較佳為 50%/cm 以上，更佳為 60%/cm 以上，進而佳為 70%/cm 以上，特佳為 80%/cm 以上，極佳為 90%/cm 以上，非常佳為 92%/cm 以上。透光率的上限為 100%/cm。

【0047】 包含第 1 粒子及第 2 粒子的複合粒子可藉由如下方式等獲得：使用均質器、奈米化機、球磨機、珠磨機、超音波處理機等使第 1 粒子與第 2 粒子接觸；使具有彼此相反的電荷的第 1 粒子與第 2 粒子接觸；於粒子含量少的狀態下使第 1 粒子與第 2 粒子接觸。

【0048】 就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，以第 1 粒子整體(研磨液中所含的第 1 粒子整體。以下相同)為基準，第 1 粒子中的鉑氧化物的含量的下限較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上，特佳為 95 質量%以上。第 1 粒子亦可為實質上由鉑氧化物構成的態樣(實質上第 1 粒子的 100 質量%為鉑氧化物的態樣)。

【0049】 就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，以第 2 粒子整體(研磨液中所含的第 2 粒子整體。以下相同)為基準，第 2 粒子中的鉑化合物的含量的下限較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上，特佳為 95 質量%以上。第 2 粒子亦可為實質上由鉑化合物構成的態樣(實質上第 2 粒子的 100 質量%為鉑化合物的態樣)。

【0050】 藉由當使特定波長的光透過研磨液時利用分光光度計獲得的下述式的吸光度的值，可推定第 2 粒子的含量。即，於粒子吸收特定波長的光的情況下，包含該粒子的區域的透光率減少。透光率不僅因由粒子引起的吸收，亦因散射而減少，但第 2 粒子中散射的影響小。因此，本實施形態中，藉由根據下述式算出的吸光度的值，可推定第 2 粒子的含量。

$$\text{吸光度} = -\text{LOG}_{10} (\text{透光率} [\%]/100)$$

【0051】 包含複合粒子的研磨粒中的第 1 粒子的含量以研磨粒整體為基準較佳為下述範圍。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 1 粒子的含量的下限較佳為 50 質量%以上，更佳為超過 50 質量%，進而佳為 60 質量%以上，特佳為 70 質量%以上，極佳為 75 質量%以上，非常佳為 80 質量%以上，進而尤佳為 85 質量%以上，更佳為 90 質量%以上。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 1 粒子的含量的上限較佳為 95 質量%以下，更佳為 93 質量%以下，進而佳為 91 質量%以下。就該些觀點而言，第 1 粒子的含量更佳為 50 質量%～95 質量%。

【0052】 包含複合粒子的研磨粒中的第 2 粒子的含量以研磨粒整體為基準較佳為下述範圍。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 2 粒子的含量的下限較佳為 5 質量%以上，更佳為 7 質量%以上，進而佳為 9 質量%以上。就容易提升絕緣材料的研磨

速度的觀點而言，第 2 粒子的含量的上限較佳為 50 質量%以下，更佳為未滿 50 質量%，進而佳為 40 質量%以下，特佳為 30 質量%以下，極佳為 25 質量%以下，非常佳為 20 質量%以下，進而尤佳為 15 質量%以下，更佳為 10 質量%以下。就該些觀點而言，第 2 粒子的含量更佳為 5 質量%～50 質量%。

【0053】 包含複合粒子的研磨粒中的鈰氧化物的含量以研磨粒整體為基準較佳為下述範圍。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，鈰氧化物的含量的下限較佳為 50 質量%以上，更佳為超過 50 質量%，進而佳為 60 質量%以上，特佳為 70 質量%以上，極佳為 75 質量%以上，非常佳為 80 質量%以上，進而尤佳為 85 質量%以上，更佳為 90 質量%以上。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，鈰氧化物的含量的上限較佳為 95 質量%以下，更佳為 93 質量%以下，進而佳為 91 質量%以下。就該些觀點而言，鈰氧化物的含量更佳為 50 質量%～95 質量%。

【0054】 包含複合粒子的研磨粒中的鈰氫氧化物的含量以研磨粒整體為基準較佳為下述範圍。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，鈰氫氧化物的含量的下限較佳為 5 質量%以上，更佳為 7 質量%以上，進而佳為 9 質量%以上。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，鈰氫氧化物的含量的上限較佳為 50 質量%以下，更佳為未滿 50 質量%，進而佳為 40 質量%以下，特佳為 30 質量%以下，極佳為 25 質量%以下，非常佳為 20 質量%以下，進而尤佳為 15 質量%以下，更佳為 10 質量%以下。就該些觀點而言，

鈰氫氧化物的含量更佳為 5 質量%～50 質量%。

【0055】 第 1 粒子的含量以第 1 粒子及第 2 粒子的合計量為基準較佳為下述範圍。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 1 粒子的含量的下限較佳為 50 質量%以上，更佳為超過 50 質量%，進而佳為 60 質量%以上，特佳為 70 質量%以上，極佳為 75 質量%以上，非常佳為 80 質量%以上，進而尤佳為 85 質量%以上，更佳為 90 質量%以上。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 1 粒子的含量的上限較佳為 95 質量%以下，更佳為 93 質量%以下，進而佳為 91 質量%以下。就該些觀點而言，第 1 粒子的含量更佳為 50 質量%～95 質量%。

【0056】 第 2 粒子的含量以第 1 粒子及第 2 粒子的合計量為基準較佳為下述範圍。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 2 粒子的含量的下限較佳為 5 質量%以上，更佳為 7 質量%以上，進而佳為 9 質量%以上。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 2 粒子的含量的上限較佳為 50 質量%以下，更佳為未滿 50 質量%，進而佳為 40 質量%以下，特佳為 30 質量%以下，極佳為 25 質量%以下，非常佳為 20 質量%以下，進而尤佳為 15 質量%以下，更佳為 10 質量%以下。就該些觀點而言，第 2 粒子的含量更佳為 5 質量%～50 質量%。

【0057】 研磨液中的第 1 粒子的含量以研磨液的總質量為基準較佳為下述範圍。就容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 1 粒子的含量的下限較佳為 0.005 質量%以上，更佳為 0.008 質量%

以上，進而佳為 0.01 質量%以上，特佳為 0.05 質量%以上，極佳為 0.08 質量%以上，非常佳為 0.09 質量%以上。就容易提高研磨液的保存穩定性的觀點而言，第 1 粒子的含量的上限較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下，特佳為 0.5 質量%以下，極佳為 0.3 質量%以下，非常佳為 0.2 質量%以下，進而尤佳為 0.1 質量%以下。就該些觀點而言，第 1 粒子的含量更佳為 0.005 質量%～5 質量%。

【0058】 研磨液中的第 2 粒子的含量以研磨液的總質量為基準較佳為下述範圍。就研磨粒與被研磨面的化學相互作用進一步提升且容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，第 2 粒子的含量的下限較佳為 0.005 質量%以上，更佳為 0.008 質量%以上，進而佳為 0.009 質量%以上。就變得容易避免研磨粒的凝聚、並且研磨粒與被研磨面的化學相互作用進一步變良好、容易有效地利用研磨粒的特性的觀點而言，第 2 粒子的含量的上限較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下，特佳為 0.5 質量%以下，極佳為 0.1 質量%以下，非常佳為 0.05 質量%以下，進而尤佳為 0.04 質量%以下，更佳為 0.035 質量%以下，進而佳為 0.03 質量%以下，特佳為 0.02 質量%以下，極佳為 0.01 質量%以下。就該些觀點而言，第 2 粒子的含量更佳為 0.005 質量%～5 質量%。

【0059】 含有包含複合粒子的研磨粒的研磨液中的鈰氧化物的含量以研磨液的總質量為基準較佳為下述範圍。就容易提升絕緣

材料的研磨速度的觀點而言，鈰氧化物的含量的下限較佳為 0.005 質量%以上，更佳為 0.008 質量%以上，進而佳為 0.01 質量%以上，特佳為 0.05 質量%以上，極佳為 0.08 質量%以上，非常佳為 0.09 質量%以上。就容易提高研磨液的保存穩定性的觀點而言，鈰氧化物的含量的上限較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下，特佳為 0.5 質量%以下，極佳為 0.3 質量%以下，非常佳為 0.2 質量%以下，進而尤佳為 0.1 質量%以下。就該些觀點而言，鈰氧化物的含量更佳為 0.005 質量%～5 質量%。

【0060】 含有包含複合粒子的研磨粒的研磨液中的鈰氫氧化物的含量以研磨液的總質量為基準較佳為下述範圍。就研磨粒與被研磨面的化學相互作用進一步提升且容易提升絕緣材料的研磨速度的觀點而言，鈰氫氧化物的含量的下限較佳為 0.005 質量%以上，更佳為 0.008 質量%以上，進而佳為 0.009 質量%以上。就變得容易避免研磨粒的凝聚、並且研磨粒與被研磨面的化學相互作用進一步變良好、容易有效地利用研磨粒的特性的觀點而言，鈰氫氧化物的含量的上限較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下，特佳為 0.5 質量%以下，極佳為 0.1 質量%以下，非常佳為 0.05 質量%以下，進而尤佳為 0.04 質量%以下，更佳為 0.035 質量%以下，進而佳為 0.03 質量%以下，特佳為 0.02 質量%以下，極佳為 0.01 質量%以下。就該些觀點而言，鈰氫氧化物的含量更佳為 0.005 質量%～5 質量%。

【0061】（添加劑）

第 20 頁，共 47 頁(發明說明書)

87954pif

本實施形態的研磨液含有添加劑。此處所謂「添加劑」，是指除研磨粒及液狀介質以外，研磨液所含有的物質。

【0062】 [羥基酸]

本實施形態的研磨液含有羥基酸（將相當於高分子化合物 A 的化合物除外）。羥基酸具有至少一個羧基與至少一個羥基。於「羥基」中不包含羧基中的「-OH」。「羥基」可為醇性羥基及酚性羥基中的任一者。羥基酸可不具有酚性羥基。

【0063】 就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，羥基酸較佳為具有 1 個羧基與 1 個～3 個羥基（例如醇性羥基）。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，羥基酸的羥基數量較佳為 1 個～2 個，更佳為 2 個。羥基酸的羥基數量亦可為 2 個～3 個。

【0064】 作為羥基酸，可列舉：乙醇酸、甘油酸、乳酸（例如，DL-乳酸）、2,2-雙(羥基甲基)丙酸、2,2-雙(羥基甲基)丁酸、2-羥基異丁酸（別名：2-甲基乳酸）、N,N-雙(2-羥基乙基)甘胺酸、N-[2-羥基-1,1-雙(羥基甲基)乙基]甘胺酸、二羥乙甘胺酸（bicine）、三甲基甘胺酸（tricine）、酪胺酸（tyrosine）、絲胺酸（serine）、蘇胺酸（threonine）等。就容易獲得優異的清洗性及研磨速度的觀點而言，羥基酸較佳為包含選自由乳酸（例如，DL-乳酸）、2,2-雙(羥基甲基)丙酸、2,2-雙(羥基甲基)丁酸、N,N-雙(2-羥基乙基)甘胺酸、及 N-[2-羥基-1,1-雙(羥基甲基)乙基]甘胺酸所組成的群組中的至少一種，更佳為包含選自由 2,2-雙(羥基甲基)丙酸及 2,2-雙(羥基甲基)丁酸所組成的群組中的至少一種，進而佳為包含 2,2-

雙(羥基甲基)丙酸。

【0065】 就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，羥基酸較佳為包含脂肪族羥基酸。羥基酸可包括含有氮原子的羥基酸，亦可包括不含氮原子的羥基酸。羥基酸可具有胺基，亦可不具有胺基。羥基酸可包含胺基酸，亦可不包含胺基酸。

【0066】 本實施形態的研磨液可含有除具有 1 個羧基與 1 個～3 個羥基的羥基酸以外的羥基酸。作為此種羥基酸，可列舉：具有 2 個以上的羧基的羥基酸、具有 4 個以上的羥基的羥基酸等。作為具體例，可列舉：葡萄糖醛酸(glucuronic acid)、葡萄糖酸(gluconic acid)、檸檬酸、酒石酸等。

【0067】 就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，羥基酸的羥基值的上限較佳為 1500 以下，更佳為 1300 以下，進而佳為 1100 以下，特佳為 1000 以下，極佳為 900 以下。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，羥基酸的羥基值的下限較佳為 50 以上，更佳為 150 以上，進而佳為 250 以上，特佳為 500 以上，極佳為 600 以上，非常佳為 650 以上。就該些觀點而言，羥基酸的羥基值更佳為 50～1500。所謂「羥基值」，是成為該羥基酸中所含的羥基數的大小的指標的數值，設為根據下述式(1)而算出者。

$$\text{羥基值} = 56110 \times \text{羥基數} / \text{分子量} \cdots (1)$$

【0068】 就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，以研磨液的總質

量為基準，羥基酸的含量的下限較佳為 0.001 質量%以上，更佳為 0.003 質量%以上，進而佳為 0.005 質量%以上，特佳為 0.008 質量%以上，極佳為 0.01 質量%以上，非常佳為 0.03 質量%以上，進而尤佳為 0.05 質量%以上，更佳為 0.08 質量%以上，進而佳為 0.1 質量%以上，特佳為 0.2 質量%以上，極佳為 0.3 質量%以上，非常佳為 0.4 質量%以上。就容易獲得優異的研磨速度的觀點而言，以研磨液的總質量為基準，羥基酸的含量的上限較佳為 1.0 質量%以下，更佳為 0.8 質量%以下，進而佳為 0.5 質量%以下。就該些觀點而言，以研磨液的總質量為基準，羥基酸的含量更佳為 0.001 質量%～1.0 質量%，進而佳為 0.01 質量%～1.0 質量%。

【0069】 就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，相對於研磨粒 100 質量份，羥基酸的含量的下限較佳為 10 質量份以上，更佳為 20 質量份以上，進而佳為 30 質量份以上，特佳為 40 質量份以上。就容易獲得優異的研磨速度的觀點而言，相對於研磨粒 100 質量份，羥基酸的含量的上限較佳為 100 質量份以下，更佳為未滿 100 質量份，進而佳為 80 質量份以下，特佳為 70 質量份以下，極佳為 60 質量份以下，非常佳為 50 質量份以下。就該些觀點而言，相對於研磨粒 100 質量份，羥基酸的含量更佳為 10 質量份～100 質量份。

【0070】 就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，以研磨液中所含的羥基酸的總質量為基準，具有 1 個羧基與 1 個～3 個羥基的羥基酸的含量的下限較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進

而佳為 90 質量%以上，特佳為 95 質量%以上，極佳為 97 質量%以上，非常佳為 99 質量%以上。

【0071】 [高分子化合物 A]

本實施形態的研磨液含有具有選自由羥基及醯胺基所組成的群組中的至少一種的高分子化合物 A。作為高分子化合物 A，可使用水溶性高分子。所謂「水溶性高分子」，定義為相對於水 100 g 而溶解 0.1 g 以上的高分子（以下相同）。

【0072】 關於高分子化合物 A，就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，作為具有羥基的高分子化合物，較佳為包含多元醇。所謂多元醇，為於分子中具有 2 個以上的羥基的化合物。關於高分子化合物 A，就容易於被研磨面上形成保護層且平緩地調整研磨速度而容易抑制凹部的過度研磨且容易平坦地對研磨後的晶圓進行精加工的觀點而言，作為具有羥基的高分子化合物，可包含聚醚多元醇（具有聚醚結構的高分子化合物）。

【0073】 作為具有羥基的高分子化合物 A，可列舉：聚甘油、聚乙烯醇、聚烷二醇（聚乙二醇等）、聚氧伸烷基二醇、聚氧伸烷基山梨糖醇醚（聚氧丙烯山梨糖醇醚等）、乙二胺的聚氧伸烷基縮合物（乙二胺四聚氧乙烯聚氧丙烯等）、2,2-雙(4-聚氧伸烷基-氧基苯基)丙烷、聚氧伸烷基甘油基醚、聚氧伸烷基二甘油基醚、聚氧伸烷基三羥甲基丙烷醚、聚氧伸烷基季戊四醇醚、聚氧伸烷基甲基配糖體等。

【0074】 作為具有醯胺基的高分子化合物 A，可列舉：聚乙烯吡

咯啶酮、聚-N-乙烯基乙醯胺等。高分子化合物 A 可具有選自由一級醯胺基、二級醯胺基及三級醯胺基所組成的群組中的至少一種。就容易獲得優異的清洗性及研磨速度的觀點而言，高分子化合物 A 較佳為包含具有二級醯胺基的化合物。就容易獲得優異的清洗性及研磨速度的觀點而言，高分子化合物 A 較佳為包含具有三級醯胺基的化合物。

【0075】 高分子化合物 A 較佳為包含具有聚氧伸烷基結構的化合物。藉此，更容易於被研磨面上形成保護層且平緩地調整研磨速度而更容易抑制凹部的過度研磨且更容易平坦地對研磨後的晶圓進行精加工。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，聚氧伸烷基結構中的氧伸烷基（結構單元）的碳數較佳為 1 以上，更佳為 2 以上。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，聚氧伸烷基結構中的氧伸烷基（結構單元）的碳數較佳為 5 以下，更佳為 4 以下，進而佳為 3 以下。就該些觀點而言，所述碳數較佳為 1~5。聚氧伸烷基鏈可為均聚鏈，亦可為共聚鏈。共聚鏈可為嵌段聚合鏈，亦可為無規聚合鏈。

【0076】 就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，高分子化合物 A 可滿足下述特徵中的至少一個。高分子化合物 A 的羥基的數量可為 4 個以下，可為 3 個以下，可為 1 個或 2 個。高分子化合物 A 可為鏈式化合物。高分子化合物 A 可包含具有選自由羥基及醯胺基所組成的群組中的至少一種的單體的均聚物。高分子化合物 A 可不具有源於葡萄糖的結構單元。高分子化合物 A 可包含僅於側

鏈具有羥基的化合物。高分子化合物 A 可包含具有含有羥基的多個結構單元的化合物。高分子化合物 A 可包含具有含有羥基的 2 個以上的相同結構單元的化合物。高分子化合物 A 可包含具有含有醯胺基的多個結構單元的化合物。高分子化合物 A 可包含具有含有醯胺基的 2 個以上的相同結構單元的化合物。該些結構單元中的醯胺基可為選自由一級醯胺基、二級醯胺基及三級醯胺基所組成的群組中的至少一種。高分子化合物 A 可包含具有含有醯胺基的側鏈的化合物，可包含具有含有碳鏈或聚氧伸烷基鏈的主鏈、以及鍵結於該主鏈且含有醯胺基的側鏈的化合物。高分子化合物 A 可包含具有於兩末端含有羥基的主鏈的化合物，可包含具有於兩末端含有羥基的碳鏈或聚氧伸烷基鏈的化合物。作為「主鏈」，可使用構成高分子化合物的分子鏈中最長的分子鏈。

【0077】 就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，高分子化合物 A 較佳為包含選自由聚乙烯醇、聚烷二醇、聚乙烯吡咯啶酮、及聚-N-乙烯基乙醯胺所組成的群組中的至少一種。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，高分子化合物 A 較佳為包含不具有芳香族基的高分子化合物。

【0078】 就研磨後的被研磨面的清洗性優異（抑制研磨粒殘存於研磨後的被研磨面上）的觀點而言，高分子化合物 A 的重量平均分子量的下限為 3000 以上。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，高分子化合物 A 的重量平均分子量的下限較佳為 4000 以上，更佳為 5000 以上，進而佳為 6000 以上，特佳為 8000 以上，極佳

為 10000 以上。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，高分子化合物 A 的重量平均分子量的上限較佳為 1000000 以下，更佳為 750000 以下，進而佳為 500000 以下，特佳為 400000 以下，極佳為 200000 以下，非常佳為 100000 以下，進而尤佳為 50000 以下，更佳為 30000 以下，進而佳為 20000 以下。就該些觀點而言，高分子化合物 A 的重量平均分子量更佳為 3000~1000000。

【0079】 於高分子化合物 A 具有羥基的情況下，就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，高分子化合物 A 的重量平均分子量的下限除所述重量平均分子量的範圍以外，亦較佳為下述範圍。高分子化合物 A 的重量平均分子量較佳為超過 10000，更佳為 12000 以上，進而佳為 15000 以上，特佳為 18000 以上，極佳為 20000 以上。

【0080】 於高分子化合物 A 具有醯胺基的情況下，就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，高分子化合物 A 的重量平均分子量的上限除所述重量平均分子量的範圍以外，亦較佳為下述範圍。高分子化合物 A 的重量平均分子量較佳為 15000 以下，更佳為 12000 以下，進而佳為 10000 以下。

【0081】 高分子化合物 A 的重量平均分子量例如可使用標準聚苯乙烯的校準曲線，藉由凝膠滲透層析法（gel permeation chromatography，GPC）而於下述條件下進行測定。

使用機器：日立 L-6000 型[日立製作所股份有限公司製造]

管柱：Gel pack GL-R420+Gel pack GL-R430+Gel pack

GL-R440[日立化成股份有限公司製造 商品名、共計 3 根]

溶離液：四氫呋喃

測定溫度：40°C

流量：1.75 mL/min

檢測器：L-3300RI[日立製作所股份有限公司製造]

【0082】 高分子化合物 A 的含量以研磨液的總質量為基準較佳為下述範圍。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，高分子化合物 A 的含量的下限較佳為 0.01 質量%以上，更佳為 0.03 質量%以上，進而佳為 0.05 質量%以上，特佳為 0.08 質量%以上，極佳為 0.1 質量%以上。就容易獲得優異的研磨速度的觀點而言，高分子化合物 A 的含量的下限較佳為 0.2 質量%以上，更佳為 0.3 質量%以上，進而佳為 0.4 質量%以上，特佳為 0.5 質量%以上。就容易獲得特別優異的清洗性的觀點而言，高分子化合物 A 的含量的下限較佳為 0.6 質量%以上，更佳為 0.8 質量%以上，進而佳為 1.0 質量%以上。就容易獲得優異的清洗性及研磨速度的觀點而言，高分子化合物 A 的含量的上限較佳為 5.0 質量%以下，更佳為 3.0 質量%以下，進而佳為 2.0 質量%以下，特佳為 1.0 質量%以下。就該些觀點而言，高分子化合物 A 的含量更佳為 0.01 質量%～5.0 質量%，進而佳為 0.05 質量%～5.0 質量%。

【0083】 高分子化合物 A 的含量相對於研磨粒的含量的質量比（高分子化合物 A 的含量/研磨粒的含量）較佳為下述範圍。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，所述質量比的下限較佳為 0.1

以上，更佳為 0.3 以上，進而佳為 0.5 以上，特佳為 0.8 以上，極佳為 1 以上。就容易獲得優異的研磨速度的觀點而言，所述質量比的下限較佳為 2 以上，更佳為 3 以上，進而佳為 4 以上，特佳為 5 以上。就容易獲得特別優異的清洗性的觀點而言，所述質量比的下限較佳為 6 以上，更佳為 8 以上，進而佳為 10 以上。就容易獲得優異的清洗性及研磨速度的觀點而言，所述質量比的上限較佳為 50 以下，更佳為 30 以下，進而佳為 10 以下。就該些觀點而言，所述質量比更佳為 0.1~50。

【0084】 高分子化合物 A 的含量相對於羥基酸的含量的質量比（高分子化合物 A 的含量/羥基酸的含量）較佳為下述範圍。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，所述質量比的下限較佳為 0.01 以上，更佳為 0.05 以上，進而佳為 0.1 以上，特佳為 0.2 以上，極佳為 0.25 以上。就容易獲得優異的研磨速度的觀點而言，所述質量比的下限較佳為 0.3 以上，更佳為 0.5 以上，進而佳為 1 以上，特佳為 1.25 以上。就容易獲得特別優異的清洗性的觀點而言，所述質量比的下限較佳為 1.5 以上，更佳為 2 以上，進而佳為 2.5 以上。就容易獲得優異的清洗性及研磨速度的觀點而言，所述質量比的上限較佳為 10 以下，更佳為 5 以下，進而佳為 2.5 以下。就該些觀點而言，所述質量比更佳為 0.01~10。

【0085】 [任意的添加劑]

本實施形態的研磨液亦可含有任意的添加劑（將相當於羥基酸或高分子化合物 A 的化合物除外）。作為任意的添加劑，可列

舉：水溶性高分子、氧化劑（例如過氧化氫）、分散劑（例如磷酸系無機鹽）等。作為水溶性高分子，可列舉：聚丙烯酸、聚丙烯酸共聚物、聚丙烯酸鹽、聚丙烯酸共聚物鹽等聚丙烯酸系聚合物；聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸鹽等聚甲基丙烯酸系聚合物等。

【0086】（液狀介質）

本實施形態的研磨液中的液狀介質並無特別限制，較佳為去離子水、超純水等水。液狀介質的含量可為除其他構成成分的含量以外的研磨液的剩餘部分，並無特別限定。

【0087】（研磨液的特性）

就容易獲得優異的清洗性（例如，藉由研磨粒的正 ζ 電位的絕對值降低而容易減少研磨粒與絕緣材料的靜電引力）的觀點而言，本實施形態的研磨液的 pH 的下限較佳為 2.0 以上，更佳為 2.5 以上，進而佳為 3.0 以上，特佳為 3.2 以上，極佳為 3.4 以上，非常佳為 3.5 以上，進而尤佳為 4.0 以上。就容易獲得優異的清洗性的觀點而言，pH 的上限較佳為 8.0 以下，更佳為未滿 8.0，進而佳為 7.5 以下，特佳為 7.0 以下，極佳為 6.5 以下，非常佳為 6.0 以下，進而尤佳為 5.0 以下。就該些觀點而言，研磨液的 pH 更佳為 2.0~8.0，進而佳為 2.0~7.0。pH 可未滿 3.0，可為 2.8 以下，可為 2.5 以下。將研磨液的 pH 定義為液溫 25°C 下的 pH。

【0088】研磨液的 pH 可藉由無機酸、有機酸等酸成分；氨、氫氧化鈉、四甲基氫氧化銨（tetramethylammonium hydroxide，TMAH）、咪唑、烷醇胺、吡唑（例如，3,5-二甲基吡唑）等鹼成

分等進行調整。為了使 pH 穩定化，亦可添加緩衝劑。亦可以緩衝液（包含緩衝劑的液體）的形式添加緩衝劑。作為此種緩衝液，可列舉：乙酸鹽緩衝液、鄰苯二甲酸鹽緩衝液等。

【0089】 本實施形態的研磨液的 pH 可利用 pH 計（例如，東亞 DKK 股份有限公司製造的型號 PHL-40）進行測定。具體而言，例如使用鄰苯二甲酸鹽 pH 緩衝液（pH：4.01）及中性磷酸鹽 pH 緩衝液（pH：6.86）作為標準緩衝液而對 pH 計進行 2 點校正後，將 pH 計的電極放入至研磨液中，測定經過 2 分鐘以上而穩定後的值。標準緩衝液及研磨液的液溫均設為 25°C。

【0090】 本實施形態的研磨液可製成至少包含研磨粒、羥基酸、高分子化合物 A、以及液狀介質的一液式研磨液而進行保存，亦可製成以將研漿（第 1 液體）與添加液（第 2 液體）混合而成為所述研磨液的方式，將所述研磨液的構成成分分為研漿與添加液的多液式（例如二液式）的研磨液套組而進行保存。即，所述研磨液的構成成分可分為研漿與添加液而進行保存。研漿例如至少包含研磨粒、以及液狀介質。添加液例如至少包含羥基酸、高分子化合物 A、以及液狀介質。羥基酸、高分子化合物 A、任意的添加劑、以及緩衝劑較佳為包含於研漿及添加液中的添加液中。再者，所述研磨液的構成成分亦可製成分為三液以上的研磨液套組而進行保存。

【0091】 於所述研磨液套組中，於即將研磨之前或研磨時將研漿及添加液混合而製作研磨液。另外，一液式研磨液亦可製成使液

狀介質的含量減少的研磨液用儲存液而進行保存，並且於研磨時利用液狀介質進行稀釋而使用。多液式的研磨液套組亦可製成使液狀介質的含量減少的研漿用儲存液及添加液用儲存液而進行保存，並且於研磨時利用液狀介質進行稀釋而使用。

【0092】<研磨方法>

本實施形態的研磨方法（基體的研磨方法等）可包括使用所述一液式研磨液、或將所述研磨液套組中的研漿與添加液混合所得的研磨液來對被研磨面（基體的被研磨面等）進行研磨的研磨步驟。被研磨面可包含絕緣材料，可包含氧化矽。絕緣材料可具有負 ζ 電位。

【0093】絕緣材料（例如氧化矽）的研磨速度的下限較佳為 170 nm/min 以上，更佳為 180 nm/min 以上，進而佳為 200 nm/min 以上，特佳為 250 nm/min 以上，極佳為 270 nm/min 以上。

【0094】根據本實施形態，可提供研磨液或研磨液套組於相對於擋止層材料而選擇性研磨絕緣材料的研磨步驟中的用途。作為擋止層材料，可列舉：氮化矽、多晶矽等。

【0095】本實施形態的研磨方法可為具有絕緣材料及氮化矽的基體的研磨方法，例如亦可包括使用所述一液式研磨液、或將所述研磨液套組中的研漿與添加液混合所得的研磨液，相對於氮化矽而選擇性研磨絕緣材料的研磨步驟。該情況下，基體亦可具有例如包含絕緣材料的構件、與包含氮化矽的構件。

【0096】本實施形態的研磨方法亦可為具有絕緣材料及多晶矽

的基體的研磨方法，例如亦可包括使用所述一液式研磨液、或將所述研磨液套組中的研漿與添加液混合所得的研磨液，相對於多晶矽而選擇性研磨絕緣材料的研磨步驟。該情況下，基體亦可具有例如包含絕緣材料的構件、與包含多晶矽的構件。

【0097】 本實施形態的研磨方法可為如下基體的研磨方法，所述基體具有：包含擋止層材料的第 1 構件；以及包含絕緣材料且配置於第 1 構件上的第 2 構件。研磨步驟可具有使用所述一液式研磨液、或將所述研磨液套組中的研漿與添加液混合所得的研磨液來對第 2 構件進行研磨直至第 1 構件露出為止的步驟。研磨步驟可具有於第 1 構件露出後，使用所述一液式研磨液、或將所述研磨液套組中的研漿與添加液混合所得的研磨液來對第 1 構件及第 2 構件進行研磨的步驟。

【0098】 所謂「相對於材料 B 而選擇性研磨材料 A」，是指於相同研磨條件下，材料 A 的研磨速度高於材料 B 的研磨速度。更具體而言，例如是指以材料 A 的研磨速度相對於材料 B 的研磨速度的研磨速度比為 80 以上而對材料 A 進行研磨。

【0099】 於研磨步驟中，例如於將具有被研磨材料的基體的該被研磨材料按壓於研磨壓盤的研磨墊（研磨布）上的狀態下，將所述研磨液供給至被研磨材料與研磨墊之間，使基體與研磨壓盤相對移動而對被研磨材料的被研磨面進行研磨。於研磨步驟中，例如藉由研磨將被研磨材料的至少一部分去除。

【0100】 作為研磨對象的基體可列舉被研磨基板等。作為被研磨

基板，例如可列舉於與半導體元件製造相關的基板（例如，形成有 STI 圖案、閘極圖案、配線圖案等的半導體基板）上形成有被研磨材料的基體。作為被研磨材料，可列舉：氧化矽等絕緣材料（將相當於擋止層材料的材料除外）；多晶矽、氮化矽等擋止層材料等。被研磨材料可為單一材料，亦可為多種材料。於多種材料露出於被研磨面的情況下，可將該些視為被研磨材料。被研磨材料可為膜狀（被研磨膜），亦可為氧化矽膜、多晶矽膜、氮化矽膜等。

【0101】 利用所述研磨液對形成於此種基板上的被研磨材料（例如，氧化矽等絕緣材料）進行研磨，將多餘的部分去除，藉此可消除被研磨材料的表面的凹凸，從而於被研磨材料的整個表面獲得平滑的面。本實施形態的研磨液較佳為用以對包含絕緣材料的被研磨面進行研磨。本實施形態的研磨液較佳為用以對包含氧化矽的被研磨面進行研磨。

【0102】 本實施形態中，可對至少具有於表面包含氧化矽的絕緣材料、配置於絕緣材料的下層的擋止層（研磨停止層）、以及配置於擋止層下方的基板（半導體基板等）的基體中的絕緣材料進行研磨。構成擋止層的擋止層材料為研磨速度低於絕緣材料的材料，較佳為氮化矽、多晶矽等。此種基體中，於擋止層露出時停止研磨，藉此可防止絕緣材料被過度研磨，因此可使絕緣材料的研磨後的平坦性提升。

【0103】 藉由本實施形態的研磨液進行研磨的被研磨材料的製

作方法可列舉：低壓化學氣相沈積（Chemical Vapor Deposition，CVD）法、準常壓 CVD 法、電漿 CVD 法等 CVD 法；於旋轉的基板上塗佈液體原料的旋轉塗佈法等。

【0104】 以下，列舉基體（例如，具有形成於半導體基板上的絕緣材料的基體）的研磨方法為一例，對本實施形態的研磨方法進行說明。於本實施形態的研磨方法中，作為研磨裝置，可使用包含可保持具有被研磨面的基體的固定器、與可貼附研磨墊的研磨壓盤的一般的研磨裝置。於固定器及研磨壓盤上分別安裝有轉速可變更的馬達等。研磨裝置例如可使用應用材料（APPLIED MATERIALS）公司製造的研磨裝置：反射（Reflexion）。

【0105】 作為研磨墊，可使用一般的不織布、發泡體、非發泡體等。作為研磨墊的材質，可使用聚胺基甲酸酯、丙烯酸樹脂、聚酯、丙烯酸-酯共聚物、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚 4-甲基戊烯、纖維素、纖維素酯、聚醯胺（例如尼龍（商標名）及芳族聚醯胺）、聚醯亞胺、聚醯亞胺醯胺、聚矽氧烷共聚物、氫雜環丙烷化合物、酚樹脂、聚苯乙烯、聚碳酸酯、環氧樹脂等樹脂。作為研磨墊的材質，尤其是就研磨速度及平坦性更優異的觀點而言，較佳為選自由發泡聚胺基甲酸酯及非發泡聚胺基甲酸酯所組成的群組中的至少一種。較佳為對研磨墊實施積存研磨液的溝加工。

【0106】 研磨條件並無限制，為了使基體並不飛出，研磨壓盤的旋轉速度的上限較佳為 200 min^{-1} ($\text{min}^{-1}=\text{rpm}$) 以下，就充分抑制

產生研磨損傷的觀點而言，對基體施加的研磨壓力（加工負荷）的上限較佳為 15 psi (103 kPa) 以下。較佳為於進行研磨的期間，利用泵等將研磨液連續地供給至研磨墊。其供給量並無限制，較佳為研磨墊的表面始終由研磨液覆蓋。

【0107】 本實施形態的研磨方法於研磨步驟之後，可進而包括使鹼液（清洗液）與被研磨面接觸的清洗步驟。於清洗步驟中，可藉由使鹼液與被研磨面接觸來對被研磨面進行清洗。於清洗步驟中，可藉由將於研磨步驟中附著於被研磨面上的研磨粒去除來對被研磨面進行清洗。作為鹼液的鹼源。可使用氨、TMAH（四甲基氫氧化銨）等。於清洗步驟中，可不使氫氟酸、氨-過氧化氫混合液、鹽酸-過氧化氫混合液、磷酸-過氧化氫混合液等與被研磨面接觸。

【0108】 於清洗步驟中，為了提高清洗效率，亦可併用刷子。另外，較佳為於清洗後，使用旋轉乾燥器等將附著於基體上的水滴拂落，然後使基體乾燥。

【0109】 本實施形態亦可用於前金屬絕緣材料的研磨中。作為前金屬絕緣材料，可列舉：氧化矽、磷-矽酸鹽玻璃、硼-磷-矽酸鹽玻璃、氧氟化矽、氟化非晶碳等。

【0110】 本實施形態亦可應用於氧化矽等絕緣材料以外的材料中。此種材料可列舉：Hf 系、Ti 系、Ta 系氧化物等高介電常數材料；矽、非晶矽、SiC、SiGe、Ge、GaN、GaP、GaAs、有機半導體等半導體材料；GeSbTe 等相變材料；氧化銻錫（Indium Tin

Oxide, ITO) 等無機導電材料；聚醯亞胺系、聚苯并噁唑系、丙烯酸系、環氧系、酚系等聚合物樹脂材料等。

【0111】 本實施形態不僅可應用於膜狀的研磨對象中，亦可應用於包含玻璃、矽、SiC、SiGe、Ge、GaN、GaP、GaAs、藍寶石、塑膠等的各種基板中。

【0112】 本實施形態不僅可用於半導體元件的製造中，亦可用於薄膜電晶體（Thin-Film Transistor，TFT）、有機電致發光（Electroluminescence，EL）等圖像顯示裝置；光罩、透鏡、稜鏡、光纖、單晶閃爍體等光學零件；光交換元件、光波導管等光學元件；固體雷射、藍色雷射發光二極體（Light Emitting Diode，LED）等發光元件；磁碟、磁頭等磁記憶裝置等的製造中。

[實施例]

【0113】 以下，藉由實施例對本發明進行具體說明。但本發明並不限定於下述實施例。

【0114】 <研磨粒的製作>

（鈮氧化物粒子的製作）

將市售的碳酸鈮水合物 40 kg 放入至氧化鋁製容器中，於 830 °C 下於空氣中煅燒 2 小時，藉此獲得黃白色粉末 20 kg。藉由 X 射線繞射法進行該粉末的相鑑定，確認獲得了鈮氧化物粉末。使用噴射磨機對所獲得的鈮氧化物粉末 20 kg 進行乾式粉碎，獲得包含鈮氧化物粒子的鈮氧化物粉末。

【0115】 (複合粒子的製作)

[鉑氧化物研漿的準備]

將所述鉑氧化物粉末與和光純藥工業股份有限公司製造的商品名：磷酸二氫銨（分子量：97.99）混合而製備含有 5.0 質量%（固體成分含量）的鉑氧化物粒子（第 1 粒子）的鉑氧化物研漿（pH：7）。以鉑氧化物粒子的總量為基準，將磷酸二氫銨的調配量調整為 1 質量%。

【0116】 向麥奇克拜爾（Microtrac BEL）股份有限公司製造的商品名：麥奇克（Microtrac）MT3300EXII 內投入適量的鉑氧化物研漿，並測定鉑氧化物粒子的平均粒徑。獲得所顯示的平均粒徑值作為平均粒徑（平均二次粒徑）。鉑氧化物研漿中的鉑氧化物粒子的平均粒徑為 145 nm。

【0117】 向貝克曼庫爾特（Beckman Coulter）股份有限公司製造的商品名：德爾薩奈米（DelsaNano）C 內投入適量的鉑氧化物研漿，於 25°C 下進行 2 次測定。獲得所顯示的 ζ 電位的平均值作為 ζ 電位。鉑氧化物研漿中的鉑氧化物粒子的 ζ 電位為 -55 mV。

【0118】 [鉑氫氧化物研漿的準備]

將 480 g 的 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 的 50 質量%水溶液（日本化學產業股份有限公司製造、商品名：CAN50 液）與 7450 g 的純水混合而獲得溶液。繼而，一面對所述溶液進行攪拌，一面以 5 mL/min 的混合速度滴加 750 g 的咪唑水溶液（10 質量%水溶液、1.47 mol/L），獲得包含鉑氫氧化物的沈澱物。於溫度 20°C、攪拌速度 500 min^{-1} 下進行鉑氫氧化物的合成。使用葉片部全長 5 cm 的三葉

片節距漿片（three-vane pitch paddle）進行攪拌。

【0119】 對所獲得的沈澱物（包含鈰氫氧化物的沈澱物）進行離心分離（ 4000 min^{-1} 、5分鐘）後，利用傾析將液相除去，藉此實施固液分離。將藉由固液分離而獲得的粒子 10 g 與水 990 g 混合後，使用超音波清洗機使粒子分散於水中，製備含有鈰氫氧化物粒子（第 2 粒子）的鈰氫氧化物研漿（粒子的含量：1.0 質量%）。

【0120】 使用貝克曼庫爾特（Beckman Coulter）股份有限公司製造的商品名：N5 測定鈰氫氧化物研漿中的鈰氫氧化物粒子的平均粒徑（平均二次粒徑），結果是 10 nm。測定方法如下。首先，將約 1 mL 的包含 1.0 質量% 的鈰氫氧化物粒子的測定樣品（鈰氫氧化物研漿。水分散液）放入至 1 cm 見方的槽中，將槽設置於 N5 內。將 N5 的軟體的測定樣品資訊的折射率設定為 1.333，將黏度設定為 0.887 mPa·s，於 25°C 下進行測定，讀取所顯示的值作為單峰大小均值（Unimodal Size Mean）。

【0121】 向貝克曼庫爾特（Beckman Coulter）股份有限公司製造的商品名：德爾薩奈米（DelsaNano）C 內投入適量的鈰氫氧化物研漿，於 25°C 下進行 2 次測定。獲得所顯示的 ζ 電位的平均值作為 ζ 電位。鈰氫氧化物研漿中的鈰氫氧化物粒子的 ζ 電位為 +50 mV。

【0122】 採取適量的鈰氫氧化物研漿，進行真空乾燥而將鈰氫氧化物粒子分離後，利用純水充分進行清洗而獲得試樣。關於所獲得的試樣，藉由 FT-IR ATR 法進行測定，結果除了基於氫氧根離

子 (OH^-) 的峰值以外，亦觀測到基於硝酸根離子 (NO_3^-) 的峰值。另外，對於相同的試樣，進行針對氮的 XPS (N-XPS) 測定，結果未觀測到基於 NH_4^+ 的峰值，觀測到了基於硝酸根離子的峰值。根據該些結果確認到：鈰氫氧化物粒子含有至少一部分具有與鈰元素鍵結的硝酸根離子的粒子。另外，由於鈰氫氧化物粒子的至少一部分中含有具有與鈰元素鍵結的氫氧根離子的粒子，因此確認到鈰氫氧化物粒子含有鈰氫氧化物。根據該些結果確認到：鈰的氫氧化物包含與鈰元素鍵結的氫氧根離子。

【0123】<上清液的吸光度及透光率的測定>

對後述實施例 9 中所使用的研磨粒於上清液中賦予的吸光度及透光率進行測定。

【0124】使用兩葉片的攪拌葉片，一面以 300 rpm 的轉速進行攪拌，一面將所述鈰氫氧化物研漿與去離子水混合而獲得混合液。繼而，一面對所述混合液進行攪拌，一面將所述鈰氧化物研漿混合於所述混合液中後，使用 SND 股份有限公司製造的超音波清洗機（裝置名：US-105）一面照射超音波一面進行攪拌。藉此，製備除含有包含鈰氧化物粒子、及與該鈰氧化物粒子接觸的鈰氫氧化物粒子的複合粒子以外，亦含有未與鈰氧化物粒子接觸的鈰氫氧化物粒子（游離粒子）的試驗用研漿（鈰氧化物粒子的含量：0.1 質量%、鈰氫氧化物粒子的含量：0.01 質量%）。

【0125】將所述試驗用研漿中的研磨粒的含量（粒子的合計量）調整（利用離子交換水稀釋）為 0.1 質量%，從而製備試驗液。將

試驗液 7.5 g 放入至貝克曼庫爾特 (Beckman Coulter) 股份有限公司製造的離心分離機 (商品名：歐普蒂瑪 (Optima) MAX-TL) 中，以離心加速度 5.8×10^4 G、設定溫度 25°C 處理 5 分鐘，從而獲得上清液。

【0126】 將約 4 mL 的所述上清液放入至 1 cm 見方的石英製槽中後，將槽設置於日立製作所股份有限公司製造的分光光度計（裝置名：U3310）內。於波長 200 nm ~ 600 nm 的範圍內進行吸光度的測定，根據所得的圖表 (chart) 來讀取波長 380 nm 處的吸光度的值。吸光度為 0.002。另外，根據所得的圖表讀取波長 500 nm 處的透光率的值，結果是 92%/cm 以上。

【0127】 < CMP 用研磨液的製備 >

(實施例 1 ~ 實施例 8 、 實施例 10 ~ 實施例 13 及比較例 1 ~ 比較例 2)

將所述鈰氧化物粉末 (鈰氧化物粒子) 與去離子水混合而獲得混合液。繼而，將表 1 或表 2 所示的羥基酸 (比較例 2 中未添加)、高分子化合物及 pH 調整劑 (3,5-二甲基吡唑) 混合於所述混合液中。然後，一面攪拌一面進行超音波分散，藉此獲得以 CMP 用研磨液的總質量為基準，除鈰氧化物粒子 0.1 質量%、羥基酸 0.4 質量% 及 pH 調整劑 0.1 質量% 以外，亦含有表 1 或表 2 所示含量的高分子化合物的 CMP 用研磨液。以超音波頻率 400 kHz、分散時間 30 分鐘進行超音波分散。

【0128】 作為重量平均分子量 4000 的聚乙二醇，使用和光純藥

工業股份有限公司製造的商品名「聚乙二醇 4000」。作為重量平均分子量 20000 的聚乙二醇，使用和光純藥工業股份有限公司製造的商品名「聚乙二醇 20000」。作為聚乙烯醇，使用和光純藥工業股份有限公司製造的商品名「聚乙烯醇」。作為聚-N-乙烯基乙醯胺，使用昭和電工股份有限公司製造的商品名「聚-N-乙烯基乙醯胺」。作為重量平均分子量 10000 的聚乙烯吡咯啶酮，使用東京化成工業股份有限公司製造的商品名「聚乙烯吡咯啶酮 (K15)」。作為重量平均分子量 40000 的聚乙烯吡咯啶酮，使用東京化成工業股份有限公司製造的商品名「聚乙烯吡咯啶酮 (K30)」。作為重量平均分子量 360000 的聚乙烯吡咯啶酮，使用東京化成工業股份有限公司製造的商品名「聚乙烯吡咯啶酮 (K90)」。作為重量平均分子量 2500 的聚氫乙稀聚氫丙稀甘油基醚，使用青木油脂工業股份有限公司製造的商品名「布蘭儂 (Blaunon) GEP-2500」。

【0129】（實施例 9）

使用兩葉片的攪拌葉片，一面以 300 rpm 的轉速進行攪拌，一面將所述鉑氫氧化物研漿 200 g 與去離子水 1400 g 混合而獲得混合液。繼而，一面對所述混合液進行攪拌，一面將所述鉑氧化物研漿 400 g 混合於所述混合液中後，使用 SND 股份有限公司製造的超音波清洗機（裝置名：US-105）一面照射超音波一面進行攪拌。繼而，將高分子化合物（重量平均分子量 20000 的聚乙二醇、和光純藥工業股份有限公司製造、商品名「聚乙二醇 20000」）、2,2-雙(羥基甲基)丙酸、pH 調整劑（3,5-二甲基吡唑）、以及去離

子水混合。藉此，獲得以 CMP 用研磨液的總質量為基準而含有研磨粒 0.1 質量%、羥基酸 0.4 質量%、高分子化合物 0.1 質量% 及 pH 調整劑 0.1 質量% 的 CMP 用研磨液。CMP 用研磨液含有包含鈰氧化物粒子、及與該鈰氧化物粒子接觸的鈰氫氧化物粒子的複合粒子作為研磨粒，且鈰氧化物粒子與鈰氫氧化物粒子的質量比為 10：1（鈰氧化物：鈰氫氧化物）。CMP 用研磨液中，作為研磨粒，除所述複合粒子以外，亦含有未與鈰氧化物粒子接觸的鈰氫氧化物粒子（游離粒子）。

【0130】<研磨粒的 ζ 電位測定>

向貝克曼庫爾特（Beckman Coulter）股份有限公司製造的商品名：德爾薩奈米（DelsaNano）C 內投入適量的 CMP 用研磨液，於 25°C 下進行 2 次測定。獲得所顯示的 ζ 電位的平均值作為 ζ 電位。於實施例及比較例兩者中，研磨粒的 ζ 電位為 +50 mV。

【0131】<研磨粒的平均粒徑的測定>

向麥奇克拜爾（Microtrac BEL）股份有限公司製造的商品名：麥奇克（Microtrac）MT3300EXII 內投入適量的所述各 CMP 用研磨液，進行研磨粒的平均粒徑的測定。獲得所顯示的平均粒徑值作為研磨粒的平均粒徑（平均二次粒徑）。實施例 1～實施例 8、實施例 10～實施例 13 及比較例 1～比較例 2 的平均粒徑為 145 nm。實施例 9 的平均粒徑為 155 nm。

【0132】< CMP 用研磨液的 pH 測定>

於下述條件下測定 CMP 用研磨液的 pH。將結果示於表 1 及

表 2 中。

測定溫度：25°C

測定裝置：東亞 DKK 股份有限公司製造、型號 PHL-40

測定方法：使用標準緩衝液（鄰苯二甲酸鹽 pH 緩衝液、pH：4.01 (25°C)；中性磷酸鹽 pH 緩衝液、pH：6.86 (25°C)）進行 2 點校正後，將電極放入至 CMP 用研磨液中，藉由所述測定裝置測定經過 2 分鐘以上而穩定後的 pH。

【0133】 < CMP 評價 >

使用所述 CMP 用研磨液，於下述研磨條件下對被研磨基板進行研磨。

研磨裝置：反射 (Reflexion) LK (應用材料 (APPLIED MATERIALS) 公司製造)

CMP 用研磨液的流量：250 mL/min

被研磨基板：於矽基板上具有氧化矽膜 (原矽酸四乙酯 (tetraethyl orthosilicate, TEOS) 膜) 的被研磨基板

研磨墊：日本羅門哈斯 (Rohm and Haas Japan) 股份有限公司製造，型號 IC1010

研磨壓力：3 psi

轉速：被研磨基板/研磨壓盤 = 93/87 rpm

研磨時間：1 min (60 秒)

晶圓的清洗：於 CMP 處理後，一面施加超音波一面利用水進行清洗。進而，一面使 0.25 質量 % 的氨水流動，一面使用刷子清

洗 45 秒鐘後，利用旋轉乾燥器使其乾燥。

【0134】（清洗性評價）

使用缺陷測定裝置（應用材料（APPLIED MATERIALS）公司製造、商品名：康普勒斯（Complus））對在所述條件下經研磨及清洗的氧化矽膜上所殘留的 $0.15 \mu\text{m}$ 以上的缺陷數（殘存的研磨粒的數量）進行測定。另外，藉由下述式算出相對於比較例 1 的缺陷數而言的其他實施例的缺陷數的比例（缺陷減少率）。將結果示於表 1 及表 2 中。

$$\text{缺陷減少率} [\%] = [(\text{比較例 1 的缺陷數}) - (\text{實施行例的缺陷數})] / (\text{比較例 1 的缺陷數}) \times 100$$

【0135】（研磨速度評價）

藉由下述式求出於所述條件下經研磨及清洗的氧化矽膜的研磨速度 (SiO_2RR)。研磨前後的氧化矽膜的膜厚差可使用光干涉式膜厚測定裝置（菲爾邁特克斯（FILMETRICS）公司製造、商品名：F80）而求出。將結果示於表 1 及表 2 中。

$$\text{研磨速度} = (\text{研磨前後的氧化矽膜的膜厚差} [\text{nm}]) / (\text{研磨時間} : 1 [\text{min}])$$

【0136】[表 1]

		實施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
研磨粒 種類	種類	鋨氧化物粒子								複合粒子
	含量(質量%)	0.1								
羥基酸 種類	種類	2,2-雙(羥基甲基) 丙酸	2-羥基異 丁酸	2,2-雙(羥基甲基)丙酸			2,2-雙(羥基甲 基)丁酸	2,2-雙(羥基甲 基)丙酸		
	含量(質量%)	0.4	0.1	0.4						
高分子化 合物	種類	聚乙二醇				聚乙烯醇	聚乙二醇			
	重量平均分子量	4000		20000			26000	20000		
	含量(質量%)	0.1		0.1	0.5	1.0	0.1	0.1		
pH		4.0	4.1	3.4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.1	4.0
清洗性 缺陷數(個/晶圓)	缺陷數(個/晶圓)	74	168	211	22	25	18	50	36	45
	缺陷減少率(%) [相對於比較例1]	72.6	37.8	21.9	91.9	90.7	93.3	81.5	86.7	83.3
研磨速度(nm/min)		280	345	295	279	282	275	265	255	350

【0137】 [表 2]

		實施例				比較例	
		10	11	12	13	1	2
研磨粒	種類	鋅氧化物粒子					
	含量(質量%)	0.1					
羥基酸	種類	2,2-雙(羥基甲基)丙酸				-	
	含量(質量%)	0.4					
高分子化合物	種類	聚-N-乙烯基乙醯胺	聚乙烯吡咯啶酮		聚氯乙烯聚氯丙烯甘油基醚	聚乙二醇	
	重量平均分子量	500000	10000	40000	360000	2500	20000
	含量(質量%)	0.1					
pH		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	6.1
清洗性	缺陷數(個/晶圓)	85	52	99	165	270	1471
	缺陷減少率(%) [相對於比較例1]	68.5	80.7	63.3	38.9	0.0	增加
研磨速度(nm/min)		315	297	256	180	268	160

【符號說明】

【0138】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種研磨液，其含有研磨粒、羥基酸、具有選自由羥基及醯胺基所組成的群組中的至少一種的高分子化合物、以及液狀介質，且

所述研磨粒的 ζ 電位為正，

所述羥基酸包含選自由 2,2-雙(羥基甲基)丙酸、2,2-雙(羥基甲基)丁酸、2-羥基異丁酸、N,N-雙(2-羥基乙基)甘胺酸及 N-[2-羥基-1,1-雙(羥基甲基)乙基]甘胺酸所組成的群組中的至少一種，

所述羥基酸的含量為 0.3 質量%以上，

所述高分子化合物包含具有含有羥基的 2 個以上的相同結構單元的化合物，

所述高分子化合物的重量平均分子量為 3000 以上，

所述研磨液的 pH 未滿 8.0。

【第2項】 一種研磨液，其含有研磨粒、羥基酸、具有選自由羥基及醯胺基所組成的群組中的至少一種的高分子化合物、以及液狀介質，且

所述研磨粒的 ζ 電位為正，

所述羥基酸包含選自由 2,2-雙(羥基甲基)丙酸、2,2-雙(羥基甲基)丁酸、2-羥基異丁酸、N,N-雙(2-羥基乙基)甘胺酸及 N-[2-羥基-1,1-雙(羥基甲基)乙基]甘胺酸所組成的群組中的至少一種，

所述羥基酸的含量為 0.3 質量%以上，

所述高分子化合物包含具有含有醯胺基的側鏈的化合物，

所述高分子化合物的重量平均分子量為 3000 以上，

所述研磨液的 pH 未滿 8.0。

【第3項】 如申請專利範圍第 2 項所述的研磨液，其中，所述高分子化合物包含具有含有二級醯胺基的側鏈的化合物。

【第4項】 如申請專利範圍第 2 項所述的研磨液，其中，所述高分子化合物包含具有含有三級醯胺基的側鏈的化合物。

【第5項】 一種研磨液，其含有研磨粒、羥基酸、具有選自由羥基及醯胺基所組成的群組中的至少一種的高分子化合物、以及液狀介質，且

所述研磨粒的 ζ 電位為正，

所述羥基酸包含選自由 2,2-雙(羥基甲基)丙酸、2,2-雙(羥基甲基)丁酸、2-羥基異丁酸、N,N-雙(2-羥基乙基)甘胺酸及 N-[2-羥基-1,1-雙(羥基甲基)乙基]甘胺酸所組成的群組中的至少一種，

所述羥基酸的含量為 0.3 質量%以上，

所述高分子化合物包含具有於兩末端含有羥基的主鏈的化合物，

所述高分子化合物的重量平均分子量為 3000 以上，

所述研磨液的 pH 未滿 8.0。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述的研磨液，其中，所述高分子化合物包含具有聚氧伸烷基結構的化合物。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的研磨液，其中，所述研磨粒包含鉑氧化物。

【第8項】 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的研磨液，其中，所述研磨粒包含第 1 粒子、及與所述第 1 粒子接觸的第 2 粒子，且

所述第 2 粒子的粒徑小於所述第 1 粒子的粒徑，

所述第 1 粒子含有鉑氧化物，

所述第 2 粒子含有鉑化合物。

【第9項】 如申請專利範圍第 8 項所述的研磨液，其中，所述鉑化合物包含鉑氫氧化物。

【第10項】 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的研磨液，其中，所述研磨粒於以離心加速度 5.8×10^4 G 對將所述研磨粒的含量調整為 1.0 質量%的水分散液進行 5 分鐘離心分離時，賦予對於波長 380 nm 的光而言的吸光度超過 0 的液相。

【第11項】 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的研磨液，其中，所述羥基酸的含量為 0.3 質量%～1.0 質量%。

【第12項】 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的研磨液，其中，所述高分子化合物的含量為 0.01 質量%～5.0 質量%。

【第13項】 一種研磨液套組，其是如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項所述的研磨液的構成成分被分為第 1 液體與第 2 液體而保存，且所述第 1 液體包含所述研磨粒、以及液狀介質，所述第 2 液體包含所述羥基酸、所述高分子化合物、以及液狀介質。

【第14項】 一種研磨方法，其包括使用如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項所述的研磨液、或將如申請專利範圍第 13 項所

述的研磨液套組中的所述第 1 液體與所述第 2 液體混合所得的研磨液來對被研磨面進行研磨的研磨步驟。

【第15項】 如申請專利範圍第 14 項所述的研磨方法，其中，所述被研磨面包含氧化矽。

【第16項】 如申請專利範圍第 14 項或第 15 項所述的研磨方法，其於所述研磨步驟之後進而包括使鹼液與所述被研磨面接觸的步驟。