



(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 I826498 B

(45) 公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 21 日

(21) 申請案號：108128257

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 08 日

(51) Int. Cl. : C09G1/02 (2006.01)

C09K3/14 (2006.01)

(30) 優先權：2018/08/30 日本

2018-161242

(71) 申請人：日商 J S R 股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：王鵬宇 WANG, PENGYU (CN)；中西康二 NAKANISHI, KOUJI (JP)；山中達也

YAMANAKA, TATSUYA (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56) 參考文獻：

TW 201612289A

JP 2009-62244A

JP 2014-181159A

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 42 頁

(54) 名稱

化學機械研磨用水系分散體

(57) 摘要

本發明提供一種化學機械研磨用水系分散體，其於半導體裝置的配線形成時所進行的化學機械研磨中，一面高速地研磨被研磨面一面抑制研磨損傷的產生，進而分散穩定性亦優異。本發明的化學機械研磨用水系分散體含有 (A) 至少表面的一部分經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒、及 (B) 氧化劑，於將所述 (A) 成分中的矽的莫耳數設為 M_{Si} 、將鋁的莫耳數設為 M_{Al} 時， M_{Si}/M_{Al} 的值為 0.01 以上且 0.2 以下，所述 (A) 成分的粉末 X 射線繞射圖案中於入射角為 25° 以上且 75° 以下的範圍內繞射強度變得最大的峰值部分的半值寬度為 0.3° 以上且 0.5° 以下，pH 為 1 以上且 6 以下。

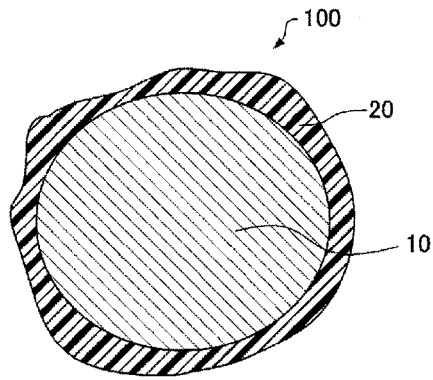
指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 氧化鋁粒子
(核部)

20 . . . 矽烷化合物
的被膜(被膜、殼部)

100 . . . 氧化鋁研磨
粒



【圖1】



I826498

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】化學機械研磨用水系分散體

【中文】

本發明提供一種化學機械研磨用水系分散體，其於半導體裝置的配線形成時所進行的化學機械研磨中，一面高速地研磨被研磨面一面抑制研磨損傷的產生，進而分散穩定性亦優異。本發明的化學機械研磨用水系分散體含有(A)至少表面的一部分經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒、及(B)氧化劑，於將所述(A)成分中的矽的莫耳數設為 M_{Si} 、將鋁的莫耳數設為 M_{Al} 時， M_{Si}/M_{Al} 的值為 0.01 以上且 0.2 以下，所述(A)成分的粉末 X 射線繞射圖案中於入射角為 25° 以上且 75° 以下的範圍內繞射強度變得最大的峰值部分的半值寬度為 0.3° 以上且 0.5° 以下，pH 為 1 以上且 6 以下。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

10：氧化鋁粒子（核部）

20：矽烷化合物的被膜（被膜、殼部）

100：氧化鋁研磨粒

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】化學機械研磨用水系分散體

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種化學機械研磨用水系分散體。

【先前技術】

【0002】 化學機械研磨（Chemical Mechanical Polishing，CMP）於半導體裝置的製造中的平坦化技術等中表現出迅速普及。該CMP是將被研磨體壓接於研磨墊，且一面向研磨墊上供給化學機械研磨用水系分散體，一面使被研磨體與研磨墊相互滑動，從而對被研磨體進行化學且機械性研磨的技術。

【0003】 近年來，隨著半導體裝置的高精細化，形成於半導體裝置內的包含配線及插塞（plug）等的配線層的微細化正在發展。伴隨於此，使用藉由化學機械研磨使配線層平坦化的方法。半導體裝置中的配線基板包含絕緣膜材料、配線材料、及用於防止該配線材料向無機材料膜擴散的位障金屬（barrier metal）材料。絕緣膜材料主要使用二氧化矽，配線材料主要使用銅或鎢，位障金屬材料主要使用氮化鉭或氮化鈦。

【0004】 為了高速研磨此種材料，有時使用具有高硬度的氧化鋁研磨粒。具體而言，提出有含有以 α -氧化鋁為主成分的氧化鋁研磨粒、氣相氧化鋁、酸及水的研磨用組成物（例如，參照專利文獻1）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2004-331886 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

但是，專利文獻 1 中記載的研磨用組成物藉由使用具有高硬度的氧化鋁研磨粒等，雖然能夠高速地研磨被研磨面，但存在被研磨面容易產生劃痕等研磨損傷的課題。此種研磨損傷是使良率降低的主要原因。

【0007】 另外，專利文獻 1 中記載的研磨用組成物亦存在氧化鋁研磨粒於短時間內沈降、分散穩定性低的課題。若氧化鋁研磨粒沈降，則氧化鋁研磨粒彼此凝聚。若將包含該凝聚的氧化鋁研磨粒的研磨用組成物供於化學機械研磨，則有時會使被研磨面產生劃痕等研磨損傷。

【0008】 因此，本發明的若干態樣提供一種如下的化學機械研磨用水系分散體，其於半導體裝置的配線形成時所進行的化學機械研磨中，一面高速地研磨被研磨面一面抑制研磨損傷的產生，進而氧化鋁研磨粒的分散穩定性亦優異。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明是為了解決所述課題的至少一部分而成者，可作為以下的任一態樣來實現。

【0010】 本發明的化學機械研磨用水系分散體的一態樣含有：

(A) 至少表面的一部分經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁
研磨粒、及

(B) 氧化劑，

於將所述(A)成分中的矽的莫耳數設為 M_{Si} 、將鋁的莫耳數
設為 M_{Al} 時， M_{Si}/M_{Al} 的值為 0.01 以上且 0.2 以下，

所述(A)成分的粉末 X 射線繞射圖案中於入射角為 25° 以上
且 75° 以下的範圍內繞射強度變得最大的峰值部分的半值寬度為
 0.3° 以上且 0.5° 以下，且

pH 為 1 以上且 6 以下。

【0011】 於所述化學機械研磨用水系分散體的一態樣中，

所述(A)成分的平均一次粒徑可為 30 nm 以上且 300 nm 以
下。

【0012】 於所述化學機械研磨用水系分散體的任一態樣中，

所述(A)成分中的矽烷化合物的被膜的膜厚可為 1 nm 以上
且 10 nm 以下。

【0013】 於所述化學機械研磨用水系分散體的任一態樣中，

其可用於含有鎢的基板研磨。

【0014】 於所述化學機械研磨用水系分散體的任一態樣中，

所述基板可更含有選自氮化矽、二氧化矽、非晶矽、銅、鈷、
鈦、鈦、鈦、氮化鈦及氮化鈦中的一種以上。

[發明的效果]

【0015】 根據本發明的化學機械研磨用水系分散體，於半導體裝

置的配線形成時所進行的化學機械研磨中，能夠一面高速地研磨被研磨面一面抑制研磨損傷的產生。另外，根據本發明的化學機械研磨用水系分散體，作為研磨粒而包含的氧化鋁研磨粒的分散穩定性亦優異。因此，被研磨面更難以產生劃痕等研磨損傷。

【圖式簡單說明】

【0016】

圖 1 是示意性地表示 (A) 氧化鋁研磨粒的剖面圖。

圖 2 是示意性地表示化學機械研磨裝置的立體圖。

【實施方式】

【0017】 以下，對本發明的較佳實施形態進行詳細說明。再者，本發明並不限定於下述實施形態，亦包括於不變更本發明的主旨的範圍內實施的各種變形例。

【0018】 本說明書中，使用「～」記載的數值範圍是包含「～」前後記載的數值作為下限值及上限值的含義。

【0019】 所謂「配線材料」，是指鋁、銅、鈷、鈦、鈺、鎢等導體金屬材料。所謂「絕緣膜材料」，是指二氧化矽、氮化矽、非晶矽等材料。所謂「位障金屬材料」，是指氮化鉭、氮化鈦等以提升配線的可靠性為目的而與配線材料積層使用的材料。

【0020】 1. 化學機械研磨用水系分散體

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體含有 (A) 至少表面的一部分經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒、及 (B) 氧化劑，於將所述 (A) 成分中的矽的莫耳數設為 M_{Si} 、將鋁的莫耳

數設為 M_{Al} 時， M_{Si}/M_{Al} 的值為 0.01 以上且 0.2 以下，所述 (A) 成分的粉末 X 射線繞射圖案中於入射角為 25° 以上且 75° 以下的範圍內繞射強度變得最大的峰值部分的半值寬度為 0.3° 以上且 0.5° 以下，pH 為 1 以上且 6 以下。以下，對本實施形態的化學機械研磨用水系分散體中所包含的各成分進行詳細說明。

【0021】 1.1. (A) 氧化鋁研磨粒

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體含有 (A) 至少表面的一部分經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒 (本說明書中，亦簡稱為「(A) 氧化鋁研磨粒」或「(A) 成分」)。以下，參照圖式對 (A) 氧化鋁研磨粒進行說明。

【0022】 圖 1 是示意性地表示 (A) 氧化鋁研磨粒的剖面圖。如圖 1 所示，氧化鋁研磨粒 100 是氧化鋁粒子 10 的表面的至少一部分經矽烷化合物的被膜 20 被覆而成。如此，氧化鋁研磨粒 100 具有以氧化鋁粒子 10 為核部、以矽烷化合物的被膜 20 為殼部的核殼狀的形狀。氧化鋁研磨粒 100 的表面可藉由矽烷化合物的被膜 20 覆蓋其整個面，亦可僅覆蓋其一部分，但較佳為覆蓋整個面。氧化鋁粒子 10 的表面的至少一部分經矽烷化合物的被膜 20 被覆，藉此，氧化鋁研磨粒 100 的表面的硬度得到適度緩和，因此，於提升被研磨面的研磨速度的同時，被研磨面難以產生劃痕等研磨損傷。另外，於化學機械研磨用水系分散體中，難以產生氧化鋁研磨粒的凝聚，從而氧化鋁研磨粒的分散穩定性提升。

【0023】 被膜 20 的膜厚較佳為 1 nm 以上且 10 nm 以下。若被膜

20 的膜厚為所述範圍，則研磨速度不會降低，能夠抑制被研磨面的研磨損傷的產生，進而於化學機械研磨用水系分散體中容易提升分散穩定性。此處，於被膜 20 的膜厚為 1 nm 以上且 3 nm 以下的情況下，特別容易抑制被研磨面的研磨速度的降低，於被膜 20 的膜厚為 6 nm 以上且 10 nm 以下的情況下，特別容易抑制被研磨面的研磨損傷的產生。再者，被膜的膜厚可作為使用穿透式電子顯微鏡（transmission electron microscope，TEM）測定 100 個樣品的（A）氧化鋁研磨粒的膜厚的最大值所得的值的平均值而求出。

【0024】 關於氧化鋁研磨粒 100，粉末 X 射線繞射圖案中於入射角為 25° 以上且 75° 以下的範圍內繞射強度變得最大的峰值部分的半值寬度為 0.3° 以上且 0.5° 以下。該半值寬度較佳為 0.3° 以上且 0.4° 以下，更佳為 0.32° 以上且 0.38° 以下。一般而言，結晶性氧化鋁研磨粒的粉末 X 射線繞射圖案於入射角為 25° 以上且 75° 以下的範圍內具有繞射強度變得最大的氧化鋁的峰值。此處，關於微晶均質的氧化鋁研磨粒，於所述範圍內繞射強度變得最大的峰值變尖銳，結果，峰值部分的半值寬度容易取未滿 0.3° 的值。但是，所述值成為未滿 0.3° 的值的微晶均質的氧化鋁研磨粒容易使被研磨面產生研磨損傷。另一方面，所述值成為超過 0.5° 的值的微晶的均質性差的氧化鋁研磨粒的研磨特性容易降低，被研磨面的研磨速度容易降低。因此，若是所述值為所述範圍的氧化鋁研磨粒 100，則能夠一面高速地研磨被研磨面一面抑制研磨損傷的產生。

【0025】 作為粉末 X 射線繞射圖案中於入射角為 25° 以上且 75°

以下的範圍內繞射強度變得最大的峰值部分的半值寬度為 0.3° 以上且 0.5° 以下的氧化鋁研磨粒的製造方法，可列舉利用溶膠凝膠製程 (sol-gel process) 的次微米尺寸的 α -氧化鋁研磨粒的製造方法，例如可列舉：日本專利特表平 10-510238 號公報、日本專利特表平 10-506669 號公報、及日本專利特表平 10-504348 號公報中記載的製造方法。

【0026】 關於氧化鋁研磨粒 100，於將矽的莫耳數設為 M_{Si} 、將鋁的莫耳數設為 M_{Al} 時， M_{Si}/M_{Al} 的值為 0.01 以上且 0.2 以下，較佳為 0.01 以上且 0.15 以下，更佳為 0.02 以上且 0.1 以下，特佳為 0.03 以上且 0.1 以下。若氧化鋁研磨粒 100 中所含的矽與鋁的莫耳比 (M_{Si}/M_{Al}) 的值處於所述範圍，則可推測出於氧化鋁粒子 10 的表面形成有均質且適度膜厚的矽烷化合物的被膜 20，從而不會使被研磨面的研磨速度降低，能夠抑制研磨損傷的產生。進而，於化學機械研磨用水系分散體中容易提升氧化鋁研磨粒 100 的分散穩定性。

【0027】 作為氧化鋁研磨粒 100 的製造方法，可列舉如下方法，該方法包括：使平均一次粒徑為 10 nm 以上且 1000 nm 以下、並且粉末 X 射線繞射圖案中於入射角為 25° 以上且 75° 以下的範圍內繞射強度變得最大的峰值部分的半值寬度為 0.3° 以上且 0.5° 以下的 α -氧化鋁粒子分散於水中，而製備固體成分濃度為 1 質量%以上且 30 質量%以下的 α -氧化鋁粒子水分散液的步驟 (a)；向所述 α -氧化鋁粒子水分散液中添加將所述 α -氧化鋁粒子的合計量設為

100 質量份時為 1 質量份以上且 50 質量份以下的烷氧基矽烷化合物的步驟 (b)；及使矽烷化合物的被膜於所述 α -氧化鋁粒子的表面生長的步驟 (c)。根據該製造方法，可於氧化鋁粒子的表面形成均質且適度膜厚的矽烷化合物的被膜。因此，研磨速度不會降低，能夠抑制被研磨面的研磨損傷的產生，進而於化學機械研磨用水系分散體中容易提升分散穩定性。以下，對氧化鋁研磨粒 100 的製造方法的各步驟進行說明。

【0028】 < 步驟 (a) >

步驟 (a) 是使平均一次粒徑為 10 nm 以上且 1000 nm 以下、並且粉末 X 射線繞射圖案中於入射角為 25° 以上且 75° 以下的範圍內繞射強度變得最大的峰值部分的半值寬度為 0.3° 以上且 0.5° 以下的 α -氧化鋁粒子分散於水中，而製備固體成分濃度為 1 質量% 以上且 30 質量% 以下的 α -氧化鋁粒子水分散液的步驟。

【0029】 步驟 (a) 中使用的 α -氧化鋁粒子的平均一次粒徑為 10 nm 以上且 1000 nm 以下，平均一次粒徑越大，每單位重量的表面積越小，越難以形成被膜，因此較佳為 30 nm 以上且 300 nm 以下，更佳為 85 nm 以上且 200 nm 以下。若平均一次粒徑為 30 nm 以上且 300 nm 以下的範圍，則容易製備所述 M_{Si}/M_{Al} 的值為 0.01 以上且 0.2 以下的 (A) 氧化鋁研磨粒，於分散穩定性方面亦有利。 α -氧化鋁粒子的平均一次粒徑可使用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 測定例如 100 個粒子的一次粒徑，並作為其平均值。作為穿透式電子顯微鏡，例如可列舉：日立高新技術 (Hitachi High-Technologies)

公司製造的裝置型號「日立 (HITACHI) H-7650」、日本電子公司製造的裝置型號「JEM2100Plus」等。

【0030】 另外，關於步驟 (a) 中使用的 α -氧化鋁粒子，粉末 X 射線繞射圖案中於入射角為 25° 以上且 75° 以下的範圍內繞射強度變得最大的峰值部分的半值寬度為 0.3° 以上且 0.5° 以下。該半值寬度較佳為 0.3° 以上且 0.4° 以下，更佳為 0.32° 以上且 0.38° 以下。所述值成為未滿 0.3° 的值的微晶均質的 α -氧化鋁粒子容易使被研磨面產生研磨損傷。另一方面，所述值成為超過 0.5° 的值的微晶的均質性差的 α -氧化鋁粒子的研磨特性容易降低，被研磨面的研磨速度容易降低。因此，若是所述值為所述範圍的 α -氧化鋁粒子，則能夠一面高速地研磨被研磨面一面抑制研磨損傷的產生。

【0031】 作為此種 α -氧化鋁粒子的製造方法，可列舉利用溶膠凝膠製程的次微米尺寸的 α -氧化鋁粒子的製造方法，例如可列舉：日本專利特表平 10-510238 號公報、日本專利特表平 10-506669 號公報、及日本專利特表平 10-504348 號公報中記載的製造方法。

【0032】 作為使 α -氧化鋁粒子分散於水中的方法，並無特別限制，只要秤量水至容器中，並向該容器中緩緩投入 α -氧化鋁粒子，利用磁力攪拌器等攪拌部件使整體變均勻即可。於 α -氧化鋁粒子的團塊殘留的情況下，亦可使用高速剪切攪拌機、均質機、行星式攪拌機、捏合機等分散機。

【0033】 α -氧化鋁粒子水分散液的固體成分濃度為 1 質量% 以上且 30 質量% 以下，但較佳為 1 質量% 以上且 20 質量% 以下。若 α -

氧化鋁粒子水分散液的固體成分濃度為所述範圍，則容易製備所述 M_{Si}/M_{Al} 的值為 0.01 以上且 0.2 以下的 (A) 氧化鋁研磨粒。另外，可於抑制氧化鋁研磨粒的凝聚的同時，形成均質的被膜。

【0034】 較佳為於 α -氧化鋁粒子水分散液中添加氨水作為觸媒。氨水的添加量並無特別限制，可以使 α -氧化鋁粒子水分散液的 pH 成為 8~12 的方式進行調整。若為此種 pH 區域，則氨作為觸媒起作用，烷氧基矽烷化合物的烷氧基藉由存在於周圍環境中的水而被水解成為羥基，其藉由吸附、氫鍵結或脫水鍵結而與 α -氧化鋁粒子的表面鍵結。如此， α -氧化鋁粒子的表面經矽烷化合物的被膜被覆。即，所謂「經矽烷化合物的被膜被覆」，是指源於烷氧基矽烷化合物的羥基藉由吸附、氫鍵結或脫水鍵結而與氧化鋁粒子的表面鍵結。

【0035】 <步驟 (b)>

步驟 (b) 是向所述 α -氧化鋁粒子水分散液中添加將所述 α -氧化鋁粒子的合計量設為 100 質量份時為 1 質量份以上且 50 質量份以下的烷氧基矽烷化合物的步驟。

【0036】 作為步驟 (b) 中使用的烷氧基矽烷化合物，較佳為三烷氧基矽烷類。作為三烷氧基矽烷類的具體例，可列舉：甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正丁基三乙氧基矽烷、正戊基三甲氧基矽烷、正己基三甲氧基矽烷、

正庚基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、2-乙基己基三甲氧基矽烷、正癸基三甲氧基矽烷、正十二烷基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、2-羥乙基三甲氧基矽烷、2-羥乙基三乙氧基矽烷、2-羥丙基三甲氧基矽烷、2-羥丙基三乙氧基矽烷、3-羥丙基三甲氧基矽烷、3-羥丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-脲丙基三甲氧基矽烷、3-脲丙基三乙氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷等。該些中，較佳為 3-胺基丙基三乙氧基矽烷及 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷。關於形成有源於 3-胺基丙基三乙氧基矽烷或 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷的被膜的氧化鋁研磨粒，更容易抑制研磨損傷的產生，進而於化學機械研磨用水系分散體中容易提升分散穩定性，從而較佳。

【0037】 將所述 α -氧化鋁粒子的合計量設為 100 質量份時，步驟 (b) 中的烷氧基矽烷化合物的添加量為 1 質量份以上且 50 質量份以下，較佳為 10 質量份以上且 35 質量份以下。若烷氧基矽烷化合物的添加量為所述範圍，則於抑制氧化鋁研磨粒的凝聚的同時，容易製備所述 M_{Si}/M_{Al} 的值為 0.01 以上且 0.2 以下的 (A) 氧化鋁研磨粒。

【0038】 < 步驟 (c) >

步驟 (c) 是使源於所述烷氧基矽烷化合物的矽烷化合物的被膜於所述 α -氧化鋁粒子的表面生長的步驟。具體而言，於步驟 (b) 之後，將添加有烷氧基矽烷化合物的 α -氧化鋁粒子水分散液於 90℃ 以下的溫度下攪拌 1 小時 ~ 10 小時，藉此可使矽烷化合物的被膜於 α -氧化鋁粒子的表面生長。

【0039】 攪拌時的 α -氧化鋁粒子水分散液的溫度上限較佳為 90℃，更佳為 70℃，進而佳為 60℃，進而更佳為 50℃，特佳為 45℃。另一方面，攪拌時的 α -氧化鋁粒子水分散液的溫度下限較佳為 20℃，更佳為 25℃，進而更佳為 30℃，特佳為 35℃。藉由在所述範圍的溫度下使矽烷化合物的被膜生長，從而所添加的作為觸媒的氨不飛散，可於氧化鋁研磨粒的表面形成具有適度強度的被膜。另外，可於抑制氧化鋁研磨粒的凝聚的同時，製備具有充分膜厚的矽烷化合物的被膜的 (A) 氧化鋁研磨粒。

【0040】 如此，可使矽烷化合物的被膜於 α -氧化鋁粒子的表面生長，但較佳為最後冷卻至室溫，並添加酸以將 pH 調整為 1 ~ 6。

藉由設為此種 pH 區域，存在引起被研磨面與 (A) 氧化鋁研磨粒的相互作用，且可進一步提升被研磨面的研磨速度的情況。

【0041】 相對於化學機械研磨用水系分散體的總質量，(A) 成分的含量的下限值較佳為 0.05 質量%，更佳為 0.1 質量%，特佳為 0.3 質量%。若 (A) 成分的含量為所述值以上，則存在能夠提升被研磨面的研磨速度的情況。另一方面，相對於化學機械研磨用水系分散體的總質量，(A) 成分的含量的上限值較佳為 10 質量%，更佳為 5 質量%，特佳為 3 質量%。若 (A) 成分的含量為所述值以下，則貯存穩定性容易變良好，從而存在能夠於化學機械研磨步驟中實現被研磨面的平坦性或研磨損傷的減少的情況。

【0042】 1.2. (B) 氧化劑

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體含有 (B) 氧化劑 (以下，亦稱為「(B) 成分」)。藉由本實施形態的化學機械研磨用水系分散體含有 (B) 成分，從而能夠將存在於被研磨面的各種材料氧化而形成脆弱的改質層，因此被研磨面的研磨速度提升。

【0043】 作為 (B) 氧化劑，只要為使存在於被研磨面的各種材料氧化者，則無特別限制，但較佳為選自由金屬硝酸鹽及過氧化氫所組成的群組中的至少一種，更佳為金屬硝酸鹽。金屬硝酸鹽的使鎢等配線材料氧化的功能特別高，能夠提升鎢等的研磨速度。

【0044】 作為金屬硝酸鹽，例如可列舉：硝酸銅、硝酸鈷、硝酸鋅、硝酸錳、硝酸鐵、硝酸鋁、硝酸鈹、硝酸鈾等。該些中，較佳為硝酸銅及硝酸鐵，更佳為硝酸鐵。硝酸鐵於該些金屬硝酸鹽

中具有特別高的氧化力，因此能夠更高速地研磨錫等。該些 (B) 成分可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

【0045】 相對於化學機械研磨用水系分散體的總質量，(B) 成分的含量的下限值較佳為 0.001 質量%，更佳為 0.005 質量%，特佳為 0.01 質量%。另一方面，相對於化學機械研磨用水系分散體的總質量，(B) 成分的含量的上限值較佳為 1 質量%，更佳為 0.8 質量%，特佳為 0.5 質量%。若 (B) 成分的含量處於所述範圍，則配線材料、絕緣膜材料或位障金屬材料的研磨速度進一步提升。

【0046】 1.3. (C) 胺基取代矽烷及其縮合物

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體亦可含有 (C) 選自由胺基取代矽烷及其縮合物所組成的群組中的至少一種 (以下，亦稱為「(C) 成分」)。若本實施形態的化學機械研磨用水系分散體含有 (C) 成分，則藉由 (A) 成分與 (C) 成分發生相互作用，而存在能夠提升配線材料等的研磨速度的情況。進而，關於未與 (A) 成分發生相互作用的 (C) 成分，推測為由 (C) 成分彼此形成縮合物。關於該縮合物，推測出具有大的正電荷，因此有助於表面電位為正的 (A) 成分分散性及分散穩定性的提升。結果認為，能夠有效地減少被研磨面上的研磨損傷的產生。

【0047】 作為 (C) 成分的具體例，可列舉：N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二丙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二異丙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺

基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、
N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三丙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基
丙基三異丙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基異丁基二甲基甲氧基
矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基異丁基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺
基乙基)-11-胺基十一烷基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基
丙基矽烷三醇、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽
烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、N-苯基-3-胺
基丙基三甲氧基矽烷、N,N-雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]乙二胺、
(胺基乙基胺基乙基)苯基三甲氧基矽烷、(胺基乙基胺基乙基)苯基
三乙氧基矽烷、(胺基乙基胺基乙基)苯基三丙氧基矽烷、(胺基乙
基胺基乙基)苯基三異丙氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯基三甲
氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯基三乙氧基矽烷、(胺基乙基胺
基甲基)苯基三丙氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯基三異丙氧基
矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、
N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、
N-β-(N-乙烯基苄基胺基乙基)-N-γ-(N-乙烯基苄基)-γ-胺基丙基三
甲氧基矽烷、N-β-(N-二(乙烯基苄基)胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧
基矽烷、N-β-(N-二(乙烯基苄基)胺基乙基)-N-γ-(N-乙烯基苄基)-γ-
胺基丙基三甲氧基矽烷、甲基苄基胺基乙基胺基丙基三甲氧基矽
烷、二甲基苄基胺基乙基胺基丙基三甲氧基矽烷、苄基胺基乙基
胺基丙基三甲氧基矽烷、苄基胺基乙基胺基丙基三乙氧基矽烷、
3-脲丙基三乙氧基矽烷、3-(N-苯基)胺基丙基三甲氧基矽烷、N,N-

雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]乙二胺、(胺基乙基胺基乙基)苯乙基三甲氧基矽烷、(胺基乙基胺基乙基)苯乙基三乙氧基矽烷、(胺基乙基胺基乙基)苯乙基三丙氧基矽烷、(胺基乙基胺基乙基)苯乙基三異丙氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三甲氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三乙氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三丙氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三異丙氧基矽烷、N-[2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基胺基]乙基]乙二胺、N-[2-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基胺基]乙基]乙二胺、N-[2-[3-(三丙氧基矽烷基)丙基胺基]乙基]乙二胺、及 N-[2-[3-(三異丙氧基矽烷基)丙基胺基]乙基]乙二胺。該些中，為了於提升配線材料等的研磨速度的同時，特別是抑制被研磨面的研磨損傷的產生，較佳為胺基丙基三烷氧基矽烷類，所述類之中，較佳為 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷及 3-胺基丙基三乙氧基矽烷，更佳為 3-胺基丙基三乙氧基矽烷。(C) 成分可單獨使用一種，亦可以任意比例將兩種以上組合使用。

【0048】 於本實施形態的化學機械研磨用水系分散體含有 (C) 成分的情況下，相對於化學機械研磨用水系分散體的總質量，(C) 成分的含量的下限值較佳為 0.005 質量%，更佳為 0.01 質量%，特佳為 0.03 質量%。若 (C) 成分的含量為所述下限值以上，則容易發生與 (A) 成分的相互作用，從而存在能夠進一步提升被研磨面的研磨速度的情況。另一方面，相對於化學機械研磨用水系分散體的總質量，(C) 成分的含量的上限值較佳為 10 質量%，更佳為

5 質量%，特佳為 1 質量%。若 (C) 成分的含量為所述上限值以下，則存在難以發生研磨特性下降的情況。

【0049】 1.4. 其他成分

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體除了含有作為主要液狀介質的水以外，視需要亦可含有有機酸及其鹽、界面活性劑、含氮雜環化合物、水溶性高分子、pH 調節劑等。

【0050】 <水>

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體含有水作為主要的液狀介質。作為水，並無特別限制，但較佳為純水。水只要作為所述化學機械研磨用水系分散體的構成材料的剩餘部分來調配即可，關於水的含量，並無特別限制。

【0051】 <有機酸及其鹽>

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體亦可含有選自由有機酸及其鹽所組成的群組中的至少一種。作為有機酸及其鹽，較佳為相對於包含配線材料等的元素的離子或原子而具有配位能力者。作為此種有機酸及其鹽，更佳為於一分子內具有 0 個~1 個羥基及 1 個~2 個羧基者，特佳為於一分子內具有 0 個~1 個羥基及 1 個~2 個羧基，且第一酸解離常數 pKa 為 1.5~4.5 者。若為此種有機酸及其鹽，則存在如下情況：由於對配線材料等的表面的配位能力高，因此能夠提升對配線材料等的研磨速度。

【0052】 作為有機酸的具體例，可列舉：乳酸、酒石酸、富馬酸、甘醇酸、鄰苯二甲酸、馬來酸、甲酸、乙酸、草酸、檸檬酸、蘋

果酸、丙二酸、戊二酸、琥珀酸、苯甲酸、對羥基苯甲酸、喹啉酸、喹哪啶酸 (quinaldic acid)、醯胺硫酸；甘胺酸、丙胺酸、天冬胺酸、麩胺酸、蓖麻毒素 (ricin)、精胺酸、色胺酸、芳香族胺基酸及雜環型胺基酸等胺基酸。該些中，較佳為選自由馬來酸、琥珀酸、乳酸、丙二酸、對羥基苯甲酸及甘醇酸所組成的群組中的至少一種，更佳為選自由馬來酸及丙二酸所組成的群組中的至少一種。有機酸可單獨使用一種，亦可以任意比例將兩種以上組合使用。

【0053】 另外，作為有機酸鹽的具體例，可為所述有機酸的鹽，亦可與化學機械研磨用水系分散體中另行添加的鹼進行反應而成為所述有機酸的鹽。作為此種鹼，可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銣、氫氧化銻等鹼金屬的氫氧化物、氫氧化四甲基銨 (tetramethyl ammonium hydroxide, TMAH)、膽鹼等有機鹼化合物、以及氨等。

【0054】 <界面活性劑>

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體亦可含有界面活性劑。藉由含有界面活性劑，存在能夠對化學機械研磨用水系分散體賦予適度的黏性的情況。

【0055】 作為界面活性劑，並無特別限制，可列舉：陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑等。作為陰離子性界面活性劑，例如可列舉：脂肪酸皂、烷基醚羧酸鹽等羧酸鹽；烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、 α -烯烴磺酸鹽等磺酸鹽；

高級醇硫酸酯鹽、烷基醚硫酸鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸鹽等硫酸鹽；全氟烷基化合物等含氟系界面活性劑等。作為陽離子性界面活性劑，例如可列舉：脂肪族胺鹽及脂肪族銨鹽等。作為非離子性界面活性劑，例如可列舉：乙炔二醇、乙炔二醇環氧乙烷加成物、乙炔醇等具有三鍵的非離子性界面活性劑；聚乙二醇型界面活性劑等。該些界面活性劑可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

【0056】 於本實施形態的化學機械研磨用水系分散體含有界面活性劑的情況下，相對於化學機械研磨用水系分散體的總質量，界面活性劑的含量較佳為 0.001 質量%~5 質量%，更佳為 0.001 質量%~3 質量%，特佳為 0.01 質量%~1 質量%。

【0057】 <含氮雜環化合物>

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體亦可含有含氮雜環化合物。藉由含有含氮雜環化合物，從而存在如下情況：能夠抑制配線材料的過度蝕刻，並且防止研磨後的表面粗糙。

【0058】 所謂「含氮雜環化合物」，是指包含選自具有至少一個氮原子的雜五員環及雜六員環中的至少一種雜環的有機化合物。作為所述雜環，可列舉：吡咯結構、咪唑結構、三唑結構等雜五員環；吡啶結構、嘧啶結構、噻嗪結構、吡嗪結構等雜六員環。該些雜環亦可形成縮合環。具體而言，可列舉：吡啶結構、異吡啶結構、苯並咪唑結構、苯並三唑結構、喹啉結構、異喹啉結構、喹啉結構、噌啉（cinnoline）結構、酞嗪（phthalazine）結構、

喹噁啉結構、吡啶結構等。於具有此種結構的雜環化合物中，較佳為具有吡啶結構、喹啉結構、苯並咪唑結構或苯並三唑結構的雜環化合物。

【0059】 作為含氮雜環化合物的具體例，可列舉：氮丙啶、吡啶、嘧啶、吡咯啶、哌啶、吡嗪、三嗪、吡咯、咪唑、吡啶、喹啉、異喹啉、苯並異喹啉、嘌呤、喋啶、三唑、三唑啶 (triazolidine)、苯並三唑、羧基苯並三唑等，進而可列舉具有該些骨架的衍生物。該些中，較佳為苯並三唑、三唑、咪唑及羧基苯並三唑。該些含氮雜環化合物可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

【0060】 於本實施形態的化學機械研磨用水系分散體含有含氮雜環化合物的情況下，相對於化學機械研磨用水系分散體的總質量，含氮雜環化合物的含量較佳為 0.05 質量%~2 質量%，更佳為 0.1 質量%~1 質量%，特佳為 0.2 質量%~0.6 質量%。

【0061】 <水溶性高分子>

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體亦可含有水溶性高分子。藉由含有水溶性高分子，存在能夠吸附於配線材料等被研磨面而減少研磨摩擦的情況。作為水溶性高分子，較佳為多羧酸，更佳為聚丙烯酸、聚馬來酸、以及該些酸的共聚物。該些水溶性高分子可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

【0062】 水溶性高分子的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 1,000 以上且 1,000,000 以下，更佳為 3,000 以上且 800,000 以下。若水溶性高分子的重量平均分子量處於所述範圍，則容易吸附於配線

材料等被研磨面，存在能夠進一步減少研磨摩擦的情況。結果，存在能夠更有效地減少被研磨面的研磨損傷產生的情況。再者，所謂「重量平均分子量（ M_w ）」，是指藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定的聚乙二醇換算的重量平均分子量。

【0063】 於本實施形態的化學機械研磨用水系分散體含有水溶性高分子的情況下，相對於化學機械研磨用水系分散體的總質量，水溶性高分子的含量較佳為 0.01 質量%~1 質量%，更佳為 0.03 質量%~0.5 質量%。

【0064】 再者，水溶性高分子的含量雖亦依賴於水溶性高分子的重量平均分子量（ M_w ），但較佳為以化學機械研磨用水系分散體的黏度成為未滿 10 mPa·s 的方式進行調整。若化學機械研磨用水系分散體的黏度未滿 10 mPa·s，則容易高速地研磨配線材料等，由於黏度適當，因此能夠於研磨布上穩定地供給化學機械研磨用水系分散體。

【0065】 < pH 調節劑 >

為了將 pH 調整為 1 以上且 6 以下，本實施形態的化學機械研磨用水系分散體亦可含有 pH 調節劑。作為 pH 調節劑，可列舉：硝酸、鹽酸、硫酸等無機酸及該些酸的鹽；氫氧化鉀、乙二胺、TMAH（氫氧化四甲基銨）、氨等鹼性化合物，可使用該些中的一種以上。

【0066】 1.5. pH

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體的 pH 值為 1 以上且 6 以下，較佳為 1 以上且 3.5 以下，更佳為 1 以上且 3 以下。若 pH 值為所述範圍，則容易減少於被研磨面產生的研磨損傷。另外，若 pH 為所述範圍，則於被研磨面含有鎢的情況下，(A) 成分與鎢容易接觸，結果，可提升含有鎢的被研磨面的研磨速度。

【0067】 另外，若 pH 處於所述範圍，則於提升含有鎢的被研磨面的研磨速度的同時，亦能夠提升含有氮化矽、二氧化矽、非晶矽、銅、鈷、鈦、鈺、氮化矽、氮化鈦及氮化鋁等材料的被研磨面的研磨速度。該些材料中，特別是能夠提升含有氮化矽及/或二氧化矽的被研磨面的研磨速度。

【0068】 再者，本實施形態的化學機械研磨用水系分散體的 pH 例如可藉由適當增減所述 (B) 成分、所述 (C) 成分、有機酸及其鹽、以及 pH 調節劑等的添加量來調整。

【0069】 本發明中，所謂 pH，是指氫離子指數，其值可於 25°C、1 個大氣壓的條件下使用市售的 pH 計（例如，堀場製作所股份有限公司製造的桌上型 pH 計）進行測定。

【0070】 1.6. 化學機械研磨用組成物的製備方法

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體可藉由使所述各成分溶解或分散於水等液狀介質中而製備。溶解或分散的方法並無特別限制，只要可均勻地溶解或分散，則可應用任何方法。另外，關於所述各成分的混合順序或混合方法，亦無特別限制。

【0071】 另外，本實施形態的化學機械研磨用水系分散體亦能夠

作為濃縮類型的原液而製備，並於使用時利用水等液狀介質加以稀釋來使用。

【0072】 1.7. 用途

本實施形態的化學機械研磨用水系分散體如所述般含有藉由於表面形成矽烷化合物的被膜而具有適度的硬度的(A)氧化鋁研磨粒，因此於半導體裝置的配線形成時所進行的化學機械研磨中，能夠一面高速地研磨被研磨面一面抑制研磨損傷的產生。

【0073】 另外，本實施形態的化學機械研磨用水系分散體藉由引起被研磨面與(A)氧化鋁研磨粒的相互作用，能夠進一步提升被研磨面的研磨速度。本實施形態的化學機械研磨用水系分散體特別是適合作為用以對含有氮化矽、二氧化矽、非晶矽、鎢、銅、鈷、鈦、鈺、氮化矽、氮化鈦及氮化鈹等的被研磨面進行化學機械研磨的研磨材料，該些中，特別適合作為用以對含有鎢的被研磨面進行化學機械研磨的研磨材料。

【0074】 於所述化學機械研磨中，例如可使用如圖 2 所示的研磨裝置 200。圖 2 是示意性地表示研磨裝置 200 的立體圖。所述化學機械研磨藉由如下方式進行：自漿料供給噴嘴 42 供給漿料（化學機械研磨用水系分散體）44，並且一面使貼附有研磨布 46 的轉盤（turntable）48 旋轉，一面使保持有基板 50 的承載頭（carrier head）52 抵接。再者，圖 2 中亦一併示出了供水噴嘴 54 及修整器（dresser）56。

【0075】 承載頭 52 的研磨負荷可於 0.7 psi~70 psi 的範圍內選

擇，較佳為 1.5 psi~35 psi。另外，轉盤 48 及承載頭 52 的轉速可於 10 rpm~400 rpm 的範圍內適當選擇，較佳為 30 rpm~150 rpm。自漿料供給噴嘴 42 供給的漿料（化學機械研磨用水系分散體）44 的流量可於 10 mL/分鐘~1,000 mL/分鐘的範圍內選擇，較佳為 50 mL/分鐘~400 mL/分鐘。

【0076】 作為市售的研磨裝置，例如可列舉：荏原製作所公司製造的型號「EPO-112」、「EPO-222」；萊普瑪斯特（lapmaster）SFT 公司製造的型號「LGP-510」、「LGP-552」；應用材料（Applied Material）公司製造的型號「米拉（Mirra）」、「來福來克森（Reflexion）」；G&P 科技（G&P TECHNOLOGY）公司製造的型號「波利（POLI）-400L」；AMAT 公司製造的型號「來福來克森（Reflexion）LK」；飛達（FILTEC）公司製造的型號「飛達（FLTec）-15」等。

【0077】 2. 實施例

以下，藉由實施例來說明本發明，但本發明不受該些實施例任何限定。再者，本實施例中的「份」及「%」只要無特別說明，則為質量基準。

【0078】 2.1. 氧化鋁研磨粒的實施例

< 實施例 1 >

向聖戈班陶瓷材料公司（Saint-Gobain Ceramic Materials, Inc.）製品名「7992 氧化鋁分散液」中加入水，製備以氧化鋁換算計為 27.47 g/L 的分散液。將該分散液 500 mL 放入燒瓶中，一面使用攪

拌子攪拌，一面添加 5 wt%的氨水直至 pH 成為 10.3。將該分散液於室溫下攪拌 30 分鐘後，加入 3-胺基丙基三乙氧基矽烷(3-amino propyl triethoxy silane, APTES) 1.77 g (矽相對於鋁的莫耳比為 0.06)。繼而，升溫至 40°C，並於 40°C 下攪拌 5 小時。繼而，冷卻至室溫，添加 70%硝酸直至 pH 成為 3.0。如此，得到了經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒分散液 A。再者，關於 X 射線螢光 (X-ray fluorescence, XRF) 半值寬度，表示利用被覆前的氧化鋁粒子測定所得的值。其他評價是使用所得到的經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒分散液並按照下述方法來實施。將其結果示於下表 1 中。

【0079】 < 實施例 2 >

向聖戈班陶瓷材料公司(Saint-Gobain Ceramic Materials,Inc.) 製品名「7992 氧化鋁分散液」中加入水，製備以氧化鋁換算計為 27.47 g/L 的分散液。將該分散液 500 mL 放入燒瓶中，一面使用攪拌子攪拌，一面添加 5 wt%的氨水直至 pH 成為 10.3。將該分散液於室溫下攪拌 30 分鐘後，加入 3-胺基丙基三乙氧基矽烷(APTES) 2.66 g (矽相對於鋁的莫耳比為 0.09)。繼而，升溫至 40°C，並於 40°C 下攪拌 5 小時。繼而，冷卻至室溫，添加 70%硝酸直至 pH 成為 3.0。如此，得到了經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒分散液 B。與實施例 1 同樣地實施各種評價。將其結果示於下表 1 中。

【0080】 < 實施例 3 >

向聖戈班陶瓷材料公司(Saint-Gobain Ceramic Materials,Inc.) 製品名「7992 氧化鋁分散液」中加入水，製備以氧化鋁換算計為 27.47 g/L 的分散液。將該分散液 500 mL 放入燒瓶中，一面使用攪拌子攪拌，一面添加 5 wt%的氨水直至 pH 成為 10.3。將該分散液於室溫下攪拌 30 分鐘後，加入 3-胺基丙基三乙氧基矽烷(APTES) 0.89 g (矽相對於鋁的莫耳比為 0.03)。繼而，升溫至 40°C，並於 40°C 下攪拌 5 小時。繼而，冷卻至室溫，添加 70%硝酸直至 pH 成為 3.0。如此，得到了經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒分散液 C。與實施例 1 同樣地實施各種評價。將其結果示於下表 1 中。

【0081】 < 實施例 4 >

向聖戈班陶瓷材料公司(Saint-Gobain Ceramic Materials,Inc.) 製品名「7992 氧化鋁分散液」中加入水，製備以氧化鋁換算計為 27.47 g/L 的分散液。將該分散液 500 mL 放入燒瓶中，一面使用攪拌子攪拌，一面添加 5 wt%的氨水直至 pH 成為 10.3。將該分散液於室溫下攪拌 30 分鐘後，加入 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 (N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxy silane , AAPTMS) 1.78 g (矽相對於鋁的莫耳比為 0.06)。繼而，升溫至 40°C，並於 40°C 下攪拌 5 小時。繼而，冷卻至室溫，添加 70%硝酸直至 pH 成為 3.0。如此，得到了經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒分散液 D。與實施例 1 同樣地實施各種評價。將其結果示於下表 1 中。

【0082】 < 實施例 5 >

向聖戈班陶瓷材料公司(Saint-Gobain Ceramic Materials,Inc.) 製品名「 GEN 4-H」氧化鋁分散液中加入水，製備以氧化鋁換算計為 27.47 g/L 的分散液。將該分散液 500 mL 放入燒瓶中，一面使用攪拌子攪拌，一面添加 5 wt%的氨水直至 pH 成為 10.3。將該分散液於室溫下攪拌 30 分鐘後，加入 3-胺基丙基三乙氧基矽烷 (APTES) 2.66 g (矽相對於鋁的莫耳比為 0.09)。繼而，升溫至 40°C，並於 40°C 下攪拌 5 小時。繼而，冷卻至室溫，添加 70%硝酸直至 pH 成為 3.0。如此，得到了經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒分散液 E。與實施例 1 同樣地實施各種評價。將其結果示於下表 1 中。

【0083】 < 實施例 6 >

向聖戈班陶瓷材料公司(Saint-Gobain Ceramic Materials,Inc.) 製品名「 7992 氧化鋁分散液」中加入水，製備以氧化鋁換算計為 27.47 g/L 的分散液。將該分散液 500 mL 放入燒瓶中，一面使用攪拌子攪拌，一面添加 5 wt%的氨水直至 pH 成為 10.3。將該分散液於室溫下攪拌 30 分鐘後，加入 3-胺基丙基三乙氧基矽烷(APTES) 0.18 g (矽相對於鋁的莫耳比為 0.006)。繼而，升溫至 40°C，並於 40°C 下攪拌 5 小時。繼而，冷卻至室溫，添加 70%硝酸直至 pH 成為 3.0。如此，得到了經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒分散液 F。該情況下，由於矽烷化合物的被膜過薄，因此無法藉由 TEM 測定膜厚。與實施例 1 同樣地實施各種評價。將其結果示於

下表 1 中。

【0084】 < 實施例 7 >

向住友化學製造的氧化鋁粒子「AA-04」中加入水，製備以氧化鋁換算計為 27.47 g/L 的分散液。將該分散液 500 mL 放入燒瓶中，一面使用攪拌子攪拌，一面添加 5 wt% 的氨水直至 pH 成為 10.3。將該分散液於室溫下攪拌 30 分鐘後，加入 3-胺基丙基三乙氧基矽烷 (APTES) 0.6 g (矽相對於鋁的莫耳比為 0.02)。繼而，升溫至 40°C，並於 40°C 下攪拌 5 小時。繼而，冷卻至室溫，添加 70% 硝酸直至 pH 成為 3.0。如此，得到了經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒分散液 G。與實施例 1 同樣，被膜的膜厚為 5 nm。與實施例 1 同樣地實施各種評價。將其結果示於下表 1 中。

【0085】 2.2. 氧化鋁研磨粒的物性評價

< 平均一次粒徑及膜厚的測定 >

對於所述得到的氧化鋁研磨粒，使用穿透式電子顯微鏡 (TEM) (日立高新技術 (Hitachi High-Technologies) 公司製造的裝置型號「日立 (HITACHI) H-7650」) 測定 100 個粒子的一次粒徑，算出平均一次粒徑。另外，形成於氧化鋁研磨粒表面的被膜的膜厚是作為使用 TEM 的標尺 (scale gauge) 測定 100 個樣品的所述得到的氧化鋁研磨粒的膜厚的最大值所得的值的平均值而求出。將其結果示於下表 1 中。

【0086】 < X 射線繞射強度測定 >

氧化鋁研磨粒的粉末 X 射線繞射圖案中的繞射強度變得最大

的峰值部分的半值寬度是於以下的條件下進行測定。

- 裝置：全自動水平型多用途 X 射線繞射裝置斯瑪特樂博 (SmartLab) (理學 (Rigaku) 公司製造)
- X 射線源：CuK α 3 kw (水冷)
- 測定方法：使用了玻璃試樣板的粉末法
- 狹縫：預烘烤 (Prebake, PB) 中解析能力
- 測定範圍：15 度 (deg) -120 度
- 步幅 (step)：0.05 度
- 掃描速度：0.5 度/分鐘 (連續)

【0087】 < M_{Si}/M_{Al} 的測定 >

藉由以下方法進行所得到的氧化鋁研磨粒的鋁與矽的莫耳比的測定。將所述得到的氧化鋁研磨粒分散液充分乾燥而得到氧化鋁研磨粒粉體後，向 0.1 g 該乾燥粉體中加入 10 g 四乙氧基矽烷與 0.1 g 氫氧化鉀，並使其加熱回流 1 小時。於 1 hPa 的減壓下將所述步驟中得到的液體成分蒸餾去除後，使用氣相層析儀 (裝置：安捷倫科技 (Agilent Technologies) 公司製造的 7890，管柱：BPX-5 30 m×250 μ m×0.25 μ m) 對 3-胺基丙基三乙氧基矽烷進行定量，並求出莫耳數，藉此算出矽的莫耳數。另一方面，利用氫氧化鉀水溶液清洗所述加熱回流步驟後的殘留物，藉此將矽成分完全溶解去除後，利用純水進行清洗。該清洗液與粒子的分離是藉由使用離心分離機 (日立工機 (Hitachi Koki) 公司製造的 CP65 β) 於溫度 25°C、4000 rpm 的條件下處理 1 小時而進行。根據清洗後的粒

子的重量算出鋁原子的莫耳數。根據所述得到的鋁與矽的莫耳數求出莫耳比。

【0088】 2.3. 化學機械研磨用水系分散體的製備

將下表 1 中記載的氧化鋁研磨粒分散液以成為下表 1 中記載的研磨粒添加量的方式投入至容量 1 升的聚乙烯製瓶中，並向其中添加下表 1 中記載的化合物，以成為合計 100 質量份的方式加入水並充分攪拌。其後，視需要添加 pH 調節劑，將 pH 調整為下表 1 所示的值。其後，利用孔徑 0.3 μm 的過濾器進行過濾，得到了各化學機械研磨用水系分散體。

【0089】 2.4. 化學機械研磨用水系分散體的物性評價

< 平均二次粒徑的測定 >

利用動態光散射 (dynamic light scattering, DLS) (堀場製作所公司製造的動態光散射式粒徑分佈測定裝置，型號「LB550」) 測定所述得到的化學機械研磨用水系分散體中所含的氧化鋁研磨粒的平均二次粒徑。將其結果示於下表 1 中。

【0090】 < 仄他 (Zeta) 電位的測定 >

使用超音波方式粒度分佈·仄他電位測定裝置 (分散科技 (Dispersion Technology) 公司製造的型號「DT-1200」) 測定所述得到的化學機械研磨用水系分散體中所含的氧化鋁研磨粒的表面電荷 (仄他電位)。將其結果示於下表 1 中。

【0091】 < 分散液穩定性的評價 >

採集 20 mL 所述得到的化學機械研磨用水系分散體至苯乙烯

棒瓶中，並於 1 個大氣壓、25°C 下靜置。將直至於粒子分散且看上去為白色的化學機械研磨用水系分散體的上層部出現藉由粒子沈降且不再存在粒子而生成的透明層為止的時間作為分散液穩定性進行了比較評價。

【0092】 < 研磨速度的評價 >

使用所述得到的化學機械研磨用水系分散體，並利用化學機械研磨裝置「波利 (Poli) -400L」(G&P 科技 (G&P Technology)) 於下述條件下對帶矽氧化膜的基板(帶矽氧化膜 1500 nm 的邊長 4 cm 的正方形矽基板)、帶氮化矽膜的基板(帶氮化矽膜 200 nm 的邊長 4 cm 的正方形矽基板)、帶鎢膜的基板(帶鎢膜 350 nm 的邊長 4 cm 的正方形矽基板)實施化學機械研磨。

(研磨條件)

·研磨墊：尼塔哈斯 (Nitta Haas) 股份有限公司製造的型號「IC1000 XY-P」

·承載頭 (carrier head) 負荷：129 g/cm²

·壓盤轉速：100 rpm

·研磨頭轉速：90 rpm

·化學機械研磨用水系分散體供給量：100 mL/分鐘

再者，矽氧化膜、氮化矽膜、及鎢膜的研磨速度是使用下述計算式而算出。

·研磨速度 (Å/分鐘) = 研磨量 (Å) / 研磨時間 (分鐘)

【0093】 < 缺陷評價 >

向聚乙烯製容器中以成為下表 2 所示組成的方式添加各成分，並利用純水進行調整，以使全部成分的合計量成為 100 質量份。繼而，一面利用 pH 計確認，一面於攪拌下利用 5 質量%硝酸水溶液進行調整，以成為下表 2 所示的 pH，藉此製備各缺陷評價用組成物。

【0094】 使用所述得到的缺陷評價用組成物，並利用化學機械研磨裝置「波利 (Poli) -400L」(G&P 科技 (G&P Technology)) 於下述條件下對帶矽氧化膜的基板(帶矽氧化膜 1500 nm 的邊長 4 cm 的正方形矽基板) 實施化學機械研磨。

·研磨墊：尼塔哈斯 (Nitta Haas) 股份有限公司製造的型號「IC1000 XY-P」

·承載頭負荷：129 g/cm²

·壓盤轉速：100 rpm

·研磨頭轉速：90 rpm

·缺陷評價用組成物供給量：100 mL/分鐘

【0095】 使用所述組成物，並利用缺陷檢查裝置 (尼康 (Nikon) 製造的易科利普斯 (Eclipse) L200N) 對進行了研磨的矽氧化膜基板測定 10 μm 以上大小的缺陷面積。計算所述測定出的缺陷面積相對於總基板面積的比率 (以下，亦稱為「缺陷面積率」)。使用比較例 1 所示的利用聖戈班陶瓷材料公司 (Saint-Gobain Ceramic Materials, Inc.) 製品名「7992 氧化鋁分散液」研磨的矽氧化膜基

板的缺陷面積率作為基準（缺陷面積率=100%），並藉由下述式求出缺陷率。於缺陷率為 70%以下的情況下，可判斷為良好。

·缺陷率（%）=（缺陷面積率（%）/7992 氧化鋁分散液的缺陷面積率（%））×100

【0096】 2.5. 評價結果

將各氧化鋁研磨粒分散液的物性、各化學機械研磨用組成物的組成、物性、及評價結果示於下表 1～下表 2 中。

【0097】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
氧化鋁研磨粒分散液的種類	A	B	C	D	E	A	A	7992 分散液	F	GEN 4-H	A	G
平均一次粒徑 (nm)	120	126	112	126	90	120	120	110	110	80	120	460
XRF 半值寬度 (度)	0.3315	0.3315	0.3315	0.3315	0.3378	0.3315	0.3315	0.3315	0.3315	0.3378	0.3315	0.2685
烷氧基矽烷化合物的種類	APTES	APTES	APTES	AAPTMS	APTES	APTES	APTES	-	APTES	-	APTES	APTES
液物性	0.06	0.09	0.03	0.06	0.09	0.06	0.06	-	0.006	-	0.06	0.02
M _{Si} /M _{Al} (莫耳比)	5	8	2	8	5	5	5	-	-	-	5	5
膜厚 (nm)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
pH	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
研磨粒 (質量份)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硝酸鐵 (質量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
過氧化氫 (質量份)	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分
水 (質量份)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	6.0	2.5	2.5	2.5	2.5	9.0	2.5
pH	>1天	>1天	>1天	>1天	>1天	>1天	>1天	>1天	>1天	>1天	>1天	>1天
分散液穩定性 (時間)	190	190	190	190	125	190	190	176	179	115	210	620
平均二次粒徑 (nm)	41	42	40	43	40	41	41	65	56	47	41	42
灰他電位 (mV)	27	24	31	1	11	185	29	22	21	20	989	40
二氧化矽研磨速度 (Å/分鐘)	15	15	27	7	4	876	17	27	25	15	374	31
二氧化矽研磨速度 (Å/分鐘)	397	401	442	409	428	200	345	437	430	431	50	450
鎢膜研磨速度 (Å/分鐘)												

【0098】 [表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
缺陷評價 用水系分散體組成	缺陷評價用組成物的 pH	3	3	3	3	6	3	3	3	3	9	3
	氧化鋁研磨粒分散液的種類	A	B	C	D	E	A	7992 分散液	F	GEN 4-H	A	G
	研磨粒添加量 (質量份)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	過氧化氫 (質量份)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
缺陷率評價	水 (質量份)	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分	剩餘部分
	缺陷率 (%)	59	36	68	70	47	57	100	90	90	65	250

【0099】 於上表 1～上表 2 中，各成分的數值表示質量份。於各實施例及各比較例中，表中的化學機械研磨用水系分散體中各成分的合計量成為 100 質量份。上表 1～上表 2 中記載的氧化鋁研磨粒分散液及烷氧基矽烷化合物的簡稱如下。

【0100】 <氧化鋁研磨粒分散液>

·7992 分散液：製品名「7992 氧化鋁分散液」、聖戈班陶瓷材料公司（Saint-Gobain Ceramic Materials,Inc.）製造

·GEN 4-H：製品名、聖戈班陶瓷材料公司（Saint-Gobain Ceramic Materials,Inc.）製造、氧化鋁分散液

<烷氧基矽烷化合物>

·APTES：東京化成工業股份有限公司製造，3-胺基丙基三乙氧基矽烷

·AAPTMS：東京化成工業股份有限公司製造，N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷

【0101】 已知於實施例 1～實施例 7 的本申請案發明的化學機械研磨用水系分散體中，藉由使用經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒，從而化學機械研磨用水系分散體的分散穩定性優異，且能夠高速地研磨作為配線材料的鎢膜。進而，根據實施例 1～實施例 7 的缺陷評價用組成物，已知能夠降低基板的被研磨面的缺陷率。

【0102】 比較例 1 是使用了含有未經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒作為研磨粒的化學機械研磨用水系分散體的例子。於

該情況下的缺陷評價中，藉由使用未經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒而引起的研磨後基板的缺陷率大。

【0103】 比較例 2 是將合成時單體量減少至通常的粒子表面處理中所使用的量為止時的例子。於氧化鋁研磨粒表面未觀察到聚合物被覆層。於缺陷評價中，藉由使用未充分形成有矽烷化合物的被膜的氧化鋁研磨粒，從而研磨後基板的缺陷面積率接近未被覆氧化鋁（比較例 1），與實施例 1～實施例 7 相比相當大。

【0104】 比較例 3 是使用了含有未經矽烷化合物的被膜被覆的小粒徑氧化鋁粒子作為研磨粒的化學機械研磨用水系分散體的例子。該情況下，於缺陷評價中，與使用未經矽烷化合物的被膜被覆的大粒徑氧化鋁粒子（比較例 1）相比，研磨後基板的缺陷率小，但與經聚合物被覆的氧化鋁研磨粒（實施例 1）相比，缺陷率大。

【0105】 比較例 4 是使用了與實施例 1 相同的經矽烷化合物被覆的氧化鋁研磨粒作為研磨粒的例子，但使用了 pH 為 9 的化學機械研磨用水系分散體。經矽烷化合物被覆的氧化鋁研磨粒的仄他電位的絕對值變小，該些研磨粒彼此發生凝聚，因此鎢膜的研磨速度變小，但矽氧化膜與氮化矽膜的研磨速度變大。另外，藉由研磨粒的凝聚而矽氧化膜表面的缺陷率增大。

【0106】 比較例 5 是使用了與實施例 1 的合成法同樣地含有利用住友化學的煅燒氧化鋁 AA-04 的經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒作為研磨粒的化學機械研磨用水系分散體的例子。XRF 半值寬度為 0.2685，比實施例小，推定為與其他實施例相比，結

晶單元大。因此，缺陷率明顯增大為 250%。另外，分散液的穩定性明顯變差。

【0107】 本發明並不限定於所述實施形態，能夠進行各種變形。例如，本發明包括與實施形態中所說明的構成實質上相同的構成（例如功能、方法及結果相同的構成、或者目的及效果相同的構成）。另外，本發明包括對實施形態中所說明的構成的非本質部分進行替換而成的構成。另外，本發明包括發揮與實施形態中所說明的構成相同的作用效果的構成或能夠達成相同目的的構成。另外，本發明包括對實施形態中所說明的構成附加公知技術所得的構成。

【符號說明】

【0108】

- 10：氧化鋁粒子（核部）
- 20：矽烷化合物的被膜（被膜、殼部）
- 42：漿料供給噴嘴
- 44：漿料（化學機械研磨用水系分散體）
- 46：研磨布
- 48：轉盤
- 50：基板
- 52：承載頭
- 54：供水噴嘴
- 56：修整器

100：氧化鋁研磨粒

200：研磨裝置

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種化學機械研磨用水系分散體，含有：

(A) 至少表面的一部分經矽烷化合物的被膜被覆的氧化鋁研磨粒、及

(B) 氧化劑，

於將所述(A)成分中的矽的莫耳數設為 M_{Si} 、將鋁的莫耳數設為 M_{Al} 時， M_{Si}/M_{Al} 的值為 0.01 以上且 0.2 以下，

所述(A)成分的粉末 X 射線繞射圖案中於入射角為 25° 以上且 75° 以下的範圍內繞射強度變得最大的峰值部分的半值寬度為 0.3° 以上且 0.5° 以下，且

pH 為 1 以上且 6 以下，

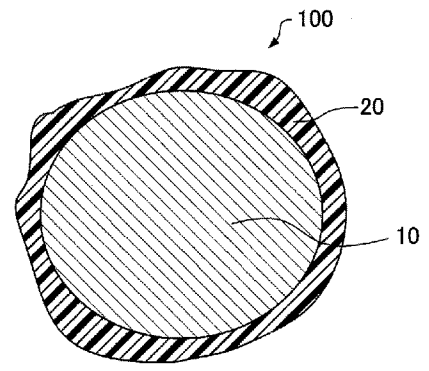
所述(A)成分的平均一次粒徑為 30 nm 以上且 300 nm 以下。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的化學機械研磨用水系分散體，其中所述(A)成分中的矽烷化合物的被膜的膜厚為 1 nm 以上且 10 nm 以下。

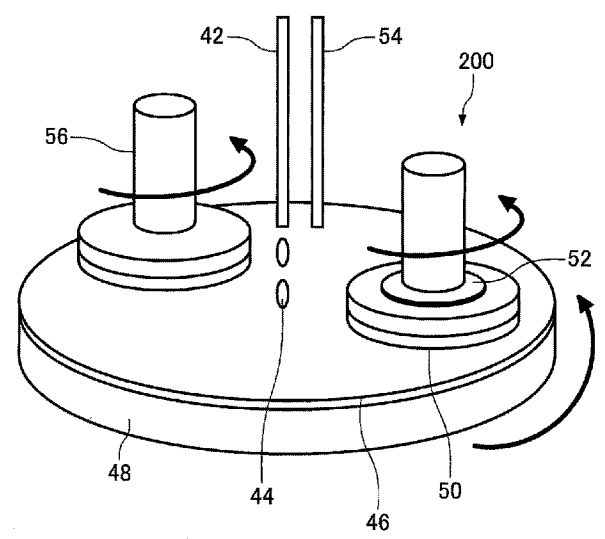
【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的化學機械研磨用水系分散體，其用於含有鎢的基板研磨。

【第4項】 如申請專利範圍第 3 項所述的化學機械研磨用水系分散體，其中所述基板更含有選自氮化矽、二氧化矽、非晶矽、銅、鈷、鈦、鈺、氮化鈦及氮化鈹中的一種以上。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】