

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】（中文/英文）

研磨用組成物

【技術領域】

本發明係關於半導體裝置製造製程中使用之研磨用組成物及使用其之研磨方法。

【先前技術】

近年來，隨著 LSI（大型積體（Large Scale Integration））之高積體化、高性能化已開發新的微細加工技術。化學機械研磨（Chemical Mechanical Polishing：CMP）法亦為其一種，且為 LSI 製造步驟，尤其是多層配線形成步驟中之層間絕緣膜之平坦化、接觸栓柱之形成、埋入配線（鑲嵌配線）形成中頻繁被利用之技術。該技術揭示於例如專利文獻 1 中。

近年來，CMP 已應用於半導體製造中之各步驟中，其一樣態列舉為例如應用於電晶體製作中之閘極形成步驟中。

電晶體製作時，存在有研磨多結晶矽（polysilicon）或矽氮化物（氮化矽）之含 Si 材料之情況，而要求控制各含 Si 材料之研磨速率。例如，專利文獻 2 中揭示含有膠體二氧化矽與具有磺酸基或膦酸基之有機酸之 pH 2.5~5

之研磨用組成物。依據專利文獻 2，宣稱在例如研磨氮化矽與多結晶矽等不同含 Si 材料之際，藉由使用該研磨用組成物，可提高包含氮化矽層之研磨速度，且可選擇性抑制包含多結晶矽、改質多結晶矽、氧化矽、碳化矽及氧化碳化矽等矽系化合物之層之研磨。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 美國專利第 4944836 號說明書

[專利文獻 2] 日本特開 2010-041037 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

然而，即使以上述專利文獻 2 所記載之研磨用組成物，亦無法充分控制含 Si 材料之研磨速率，而希望進一步的改良。

因此本發明之目的係提供一種可充分控制含 Si 材料之研磨速率之研磨用組成物。

[用以解決課題之手段]

本發明人等為解決上述課題而重複積極研究。其結果，發現藉由使特定官能基固定化於二氧化矽表面，出乎意料之外地可解決上述課題，因而至於完成本發明。

亦即，本發明係一種研磨用組成物，其含有於表面固定化有滿足下述條件（1）及（2）之至少一者之官能基而

構成之二氧化矽、與 pH 調整劑；

條件（1）：前述官能基具有胺基，

條件（2）：前述官能基具有鹵基。

[發明效果]

依據本發明，提供一種可充分控制含 Si 材料之研磨速率之研磨用組成物。

【實施方式】

以下，說明本發明。又，本發明並不僅限於以下之實施形態。此外，本說明書中，表示範圍之「X~Y」意指「不小於 X 且不大於 Y」。且，若無特別指明，則操作及物性等之測定係在室溫（20~25℃）/相對濕度 40~50%之條件測定。

〈研磨用組成物〉

本發明之第一形態係一種研磨用組成物，其含有於表面固定化有滿足下述條件（1）及（2）之至少一者之官能基而構成之二氧化矽（以下亦記載成「於表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽」或「二氧化矽」）、與 pH 調整劑；

條件（1）：前述官能基具有胺基，

條件（2）：前述官能基具有鹵基。

利用本發明之研磨用組成物，可充分控制含 Si 材料

之研磨速率。發揮該等效果之詳細理由並不清楚，但推測為以下機制。

固定化於研磨用組成物中所含二氧化矽表面之官能基滿足條件（1）（官能基具有胺基）時，藉由使用該研磨用組成物而可減低矽氮化物之研磨速率。此係藉由使二氧化矽表面上固定化有具有胺基之官能基，使固定化有官能基之二氧化矽之 ζ 電位變化成與原先二氧化矽不同之值。該 ζ 電位與矽氮化物之 ζ 電位為相同符號。其結果，推測表面固定化有具有胺基之官能基之二氧化矽與矽氮化物產生靜電排斥，故減少接觸頻度而抑制研磨者。

另一方面，固定化於研磨用組成物中所含二氧化矽之官能基滿足條件（2）（官能基具有鹵基）時，可使多結晶矽相對於矽氮化物之研磨選擇性提高（亦即，選擇比（=多結晶矽之研磨速率/矽氮化物之研磨速率）變大）。此係藉由於二氧化矽表面上固定化有具有鹵基之官能基，而引起研磨對象物的多結晶矽與鹵基之親核加成反應，使矽原子與鹵基鍵結。藉此，使多結晶矽中之矽原子彼此之鍵結變弱，使鍵易於被切斷。其結果，推測為提高多結晶矽之研磨速率者。

另一方面，矽氮化物與鹵基亦引起親核加成反應，使矽原子與鹵基鍵結，但由於矽氮化物為堅固之結晶，故推測多結晶矽並不那麼可展現高的研磨速率。

又，上述機制係推測者，本發明並不受上述機制之任何限制。

[二氧化矽]

本發明之研磨用組成物必須含有表面固定化有滿足條件（1）及（2）之至少一者之官能基的二氧化矽。該二氧化矽在研磨用組成物中具有作為研磨粒之功能。

本發明之二氧化矽只要是表面固定化有滿足條件（1）及（2）之至少一者之官能基即可。亦即，本發明之二氧化矽包含（i）表面僅固定化有具有胺基之官能基而構成之情況；（ii）表面僅固定化有具有鹵基之官能基而構成之情況；（iii）表面固定化有具有胺基及鹵基兩者之官能基而構成之情況；（iv）表面固定化有具有胺基之官能基與具有鹵基之官能基兩者而構成之情況。其中，基於組成物之安定性之觀點而言，較好為（i）或（ii）之情況。以下，針對（i）及（ii）之情況加以說明。

固定化官能基前之原料的二氧化矽（以下亦簡稱為「原料二氧化矽」）並無特別限制，列舉為例如發煙二氧化矽或膠體二氧化矽等。其中，就研磨用組成物中之研磨粒之分散安定性之觀點而言，較好為膠體二氧化矽。

表面固定化有具有胺基之官能基而構成之二氧化矽（上述（i）之情況）係使具有胺基之官能基化學鍵結（例如共價鍵結）於二氧化矽表面而構成。

具有胺基之官能基並無特別限制，可為僅由胺基所構成之情況，亦可為使胺基鍵結於連接基構造者。又，後者之情況，一個官能基可具有 1 個胺基，亦可具有複數個。

連接基構造亦無特別限制，但就研磨用組成物中之研磨粒之分散安定性或反應性之觀點而言，較好為碳原子數 2~5 之直鏈或分支之伸烷基（ $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ ）、氧基伸烷基（ $-\text{OC}_n\text{H}_{2n}-$ ）、伸芳基或該等之組合。具有胺基之官能基之具體例，可列舉為源自後述之矽烷偶合劑之官能基。

表面固定化有具有鹵基之官能基而構成之二氧化矽（上述（ii）之情況）係使具有鹵基之官能基化學鍵結（例如共價鍵結）於二氧化矽表面而構成。

作為鹵基列舉為氟基（ $-\text{F}$ ）、氯基（ $-\text{Cl}$ ）、溴基（ $-\text{Br}$ ）、碘基（ $-\text{I}$ ）。其中，就組成物之安全性之觀點而言，以氯基、溴基、碘基較佳，更好為氯基、溴基。

具有鹵基之官能基並無特別限制，可為僅由鹵基所構成之情況，亦可為鹵基鍵結於連結基構造者。後者之情況下，一官能基可具有 1 個鹵基，亦可具有複數個，該情況下之鹵基可僅為 1 種，亦可組合 2 種以上均可。連結基構造並無特別限制，但就研磨用組成物中之研磨粒之分散安定性或反應性之觀點而言，較好為碳原子數 2~5 之直鏈或分支之伸烷基（ $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ ）、氧基伸烷基（ $-\text{OC}_n\text{H}_{2n}-$ ）、伸芳基或該等之組合。具有鹵基之官能基之具體例列舉為源自後述之矽烷偶合劑之官能基。

二氧化矽通常使由 SiO_2 所成之一次粒子凝聚而構成二次粒子。本發明之表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽之平均一次粒徑較好不小於 5nm，更好不小於 7nm，又更好不小於 10nm。隨著平均一次粒徑增大，而有

提高利用研磨用組成物之研磨對象物之研磨速率之優點。

另一方面，表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽之平均一次粒徑較好為不大於 150nm，更好不大於 120nm，又更好不大於 100nm。隨著平均一次粒徑減小而有可抑制使用研磨用組成物經研磨後之研磨對象物之表面產生刮痕之優點。又，該平均一次粒徑之值係基於以 BET 法測定之比表面積而算出。

本發明之表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽之平均二次粒徑較好不小於 10nm，更好不小於 15nm，又更好不小於 20nm。隨著平均二次粒徑增大而有提高藉由研磨用組成物之研磨對象物之研磨速率之優點。

另一方面，表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽之平均二次粒徑較好不大於 200nm，更好不大於 180nm，又更好不大於 150nm。隨著平均二次粒徑減小而有可抑制使用研磨用組成物研磨後之研磨對象物之表面產生刮痕之優點。又，該平均二次粒徑之值，係基於使用雷射光之光散射法測定之比表面積而算出。

本發明之表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽可使用合成品，亦可使用市售品。又，表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽可僅單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

[二氧化矽之製造方法]

本發明之表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽

之製造方法並無特別限制，例如將具有特定官能基之矽烷偶合劑添加於原料二氧化矽中，使反應而於二氧化矽表面鍵結特定官能基予以製造。

具有胺基之矽烷偶合劑並無特別限制，具體列舉為例如（3-胺基丙基）三乙氧基矽烷、（3-胺基丙基）三丙氧基矽烷、（3-胺基丙基）三丁氧基矽烷等之（胺基丙基）三烷氧基矽烷，（3-胺基丙基）甲基二甲氧基矽烷、（3-胺基丙基）甲基二乙氧基矽烷、（3-胺基丙基）甲基二丙氧基矽烷、（3-胺基丙基）甲基二丁氧基矽烷、（3-胺基丙基）乙基二甲氧基矽烷、（3-胺基丙基）丙基二甲氧基矽烷、（3-胺基丙基）丁基二甲氧基矽烷、（3-胺基丙基）乙基二乙氧基矽烷、（3-胺基丙基）丙基二乙氧基矽烷、（3-胺基丙基）丁基二乙氧基矽烷、（3-胺基丙基）乙基二丙氧基矽烷、（3-胺基丙基）丙基二丙氧基矽烷、（3-胺基丙基）丁基二丙氧基矽烷、（3-胺基丙基）乙基二丁氧基矽烷、（3-胺基丙基）丙基二丁氧基矽烷、（3-胺基丙基）丁基二丁氧基矽烷等之（胺基丙基）烷基二烷氧基矽烷，（3-胺基丙基）二甲基甲氧基矽烷、（3-胺基丙基）二乙基甲氧基矽烷、（3-胺基丙基）二丙基甲氧基矽烷、（3-胺基丙基）二丁基甲氧基矽烷、（3-胺基丙基）二甲基乙氧基矽烷、（3-胺基丙基）二乙基乙氧基矽烷、（3-胺基丙基）二丙基乙氧基矽烷、（3-胺基丙基）二丁基乙氧基矽烷、（3-胺基丙基）二甲基丙氧基矽烷、（3-胺基丙基）二乙基丙氧基矽烷、（3-胺基丙基）二丙

基丙氧基矽烷、(3-胺基丙基)二丁基丙氧基矽烷、(3-胺基丙基)二甲基丁氧基矽烷、(3-胺基丙基)二乙基丁氧基矽烷、(3-胺基丙基)二丙基丁氧基矽烷、(3-胺基丙基)二丁基丁氧基矽烷等之(胺基丙基)二烷基烷氧基矽烷，[3-(甲胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]三丙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]三丁氧基矽烷等之[(甲胺基)丙基]三烷氧基矽烷，[3-(甲胺基)丙基]甲基二甲氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]乙基二甲氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]丙基二甲氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]丁基二甲氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]甲基二乙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]乙基二乙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]丙基二乙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]丁基二乙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]甲基二丙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]乙基二丙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]丙基二丙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]丁基二丙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]甲基二丁氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]乙基二丁氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]丙基二丁氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]丁基二丁氧基矽烷等之[(甲胺基)丙基]烷基二烷氧基矽烷，[3-(甲胺基)丙基]二甲基甲氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二乙基甲氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二丙基甲氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二丁基甲氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二甲基乙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二乙基乙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]

二丙基乙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二丁基乙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二甲基丙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二乙基丙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二丙基丙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二丁基丙氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二甲基丁氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二乙基丁氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二丙基丁氧基矽烷、[3-(甲胺基)丙基]二丁基丁氧基矽烷等之[(甲胺基)丙基]二烷基烷氧基矽烷，[3-(二甲胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]三丙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]三丁氧基矽烷等之[(二甲胺基)丙基]三烷氧基矽烷，[3-(二甲胺基)丙基]甲基二甲氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]乙基二甲氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]丙基二甲氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]丁基二甲氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]甲基二乙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]乙基二乙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]丙基二乙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]丁基二乙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]甲基二丙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]乙基二丙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]丙基二丙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]丁基二丙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]甲基二丁氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]乙基二丁氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]丙基二丁氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]丁基二丁氧基矽烷等之[(二甲胺基)丙基]烷基二烷氧基矽烷，[3-(二甲胺基)丙基]

二甲基甲氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二乙基甲氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二丙基甲氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二丁基甲氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二甲基乙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二乙基乙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二丙基乙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二丁基乙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二甲基丙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二乙基丙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二丙基丙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二丁基丙氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二甲基丁氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二乙基丁氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二丙基丁氧基矽烷、[3-(二甲胺基)丙基]二丁基丁氧基矽烷等之[(二甲胺基)丙基]二烷基烷氧基矽烷，[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(三丙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(三丁氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍等之[(三烷基氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍，[3-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(乙基二甲氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(丙基二甲氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(丁基二甲氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(甲基二乙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(乙基二乙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(丙基二乙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(丁基二乙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(甲基二丙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(乙基二丙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-

(丙基二丙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(丁基二丙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(甲基二丁氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(乙基二丁氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(丙基二丁氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(丁基二丁氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍等之[(烷基二烷氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍，[3-(二甲基甲氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二乙基甲氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二丙基甲氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二丁基甲氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二甲基乙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二乙基乙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二丙基乙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二丁基乙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二甲基丙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二乙基丙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二丙基丙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二丁基丙氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二甲基丁氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二乙基丁氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍、[3-(二丙基丁氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍等之[(二烷基烷氧基矽烷基)丙基]三甲基鉍，(3-胺基丙基)三氯矽烷、(3-胺基丙基)三溴矽烷等之(3-胺基丙基)三鹵矽烷，[3-(2-胺基乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(6-胺基己基胺基)丙基]三甲氧基矽烷等之[(胺基烷基胺基)丙基]三烷氧基矽烷，[3-(2-胺基乙基胺基)丙基]甲基二甲氧基矽烷、[3-(6-

胺基己基胺基)丙基]甲基二甲氧基矽烷等之[(胺基烷基胺基)丙基]烷基二烷氧基矽烷，[3-(2-胺基乙基胺基)丙基]二甲基甲氧基矽烷、[3-(6-胺基己基胺基)丙基]二甲基甲氧基矽烷等之[(胺基烷基胺基)丙基]二烷基烷氧基矽烷。

該等具有胺基之矽烷偶合劑中，就與原料二氧化矽之反應性及安定性之觀點而言，較好為(3-胺基丙基)三乙氧基矽烷、(3-胺基丙基)乙基二乙氧基矽烷、(3-胺基丙基)二乙基乙氧基矽烷。

此外，具有鹵基之矽烷偶合劑並無特別限制。具有氯基之矽烷偶合劑之具體例列舉為例如(3-氯丙基)三甲氧基矽烷、(3-氯丙基)三乙氧基矽烷、(3-氯丙基)三丙氧基矽烷、(3-氯丙基)三丁氧基矽烷等之(氯丙基)三烷氧基矽烷，(3-氯丙基)甲基二甲氧基矽烷、(3-氯丙基)甲基二乙氧基矽烷、(3-氯丙基)甲基二丙氧基矽烷、(3-氯丙基)甲基二丁氧基矽烷、(3-氯丙基)乙基二甲氧基矽烷、(3-氯丙基)乙基二乙氧基矽烷、(3-氯丙基)乙基二丙氧基矽烷、(3-氯丙基)乙基二丁氧基矽烷、(3-氯丙基)丙基二甲氧基矽烷、(3-氯丙基)丙基二乙氧基矽烷、(3-氯丙基)丙基二丙氧基矽烷、(3-氯丙基)丙基二丁氧基矽烷、(3-氯丙基)丁基二甲氧基矽烷、(3-氯丙基)丁基二乙氧基矽烷、(3-氯丙基)丁基二丙氧基矽烷、(3-氯丙基)丁基二丁氧基矽烷等之(氯丙基)烷基二烷氧基矽烷，(3-氯丙基)二甲基甲氧基矽

烷、（3-氯丙基）二乙基甲氧基矽烷、（3-氯丙基）二丙基甲氧基矽烷、（3-氯丙基）二丁基甲氧基矽烷、（3-氯丙基）二甲基乙氧基矽烷、（3-氯丙基）二乙基乙氧基矽烷、（3-氯丙基）二丙基乙氧基矽烷、（3-氯丙基）二丁基乙氧基矽烷、（3-氯丙基）二甲基丙氧基矽烷、（3-氯丙基）二乙基丙氧基矽烷、（3-氯丙基）二丙基丙氧基矽烷、（3-氯丙基）二丁基丙氧基矽烷、（3-氯丙基）二甲基丁氧基矽烷、（3-氯丙基）二乙基丁氧基矽烷、（3-氯丙基）二丙基丁氧基矽烷、（3-氯丙基）二丁基丁氧基矽烷等之（氯丙基）二烷基烷氧基矽烷，（3-氯丙基）三氯矽烷、（3-氯丙基）三溴矽烷等之（氯丙基）三鹵矽烷，（3-氯苯基）三甲氧基矽烷、（4-氯苯基）三甲氧基矽烷、（3-氯苯基）三乙氧基矽烷、（4-氯苯基）三乙氧基矽烷、（3-氯苯基）三丙氧基矽烷、（4-氯苯基）三丙氧基矽烷、（3-氯苯基）三丁氧基矽烷、（4-氯苯基）三丁氧基矽烷等之（氯苯基）三烷氧基矽烷，（3-氯苯基）甲基二甲氧基矽烷、（4-氯苯基）甲基二甲氧基矽烷、（3-氯苯基）甲基二乙氧基矽烷、（4-氯苯基）甲基二乙氧基矽烷、（3-氯苯基）甲基二丙氧基矽烷、（4-氯苯基）甲基二丙氧基矽烷、（3-氯苯基）甲基二丁氧基矽烷、（4-氯苯基）甲基二丁氧基矽烷、（3-氯苯基）乙基二甲氧基矽烷、（4-氯苯基）乙基二甲氧基矽烷、（3-氯苯基）乙基二乙氧基矽烷、（4-氯苯基）乙基二乙氧基矽烷、（3-氯苯基）乙基二丙氧基矽烷、（4-氯苯基）乙基二丙氧基

矽烷、（3-氯苯基）乙基二丁氧基矽烷、（4-氯苯基）乙基二丁氧基矽烷、（3-氯苯基）丙基二甲氧基矽烷、（4-氯苯基）丙基二甲氧基矽烷、（3-氯苯基）丙基二乙氧基矽烷、（4-氯苯基）丙基二乙氧基矽烷、（3-氯苯基）丙基二丙氧基矽烷、（4-氯苯基）丙基二丙氧基矽烷、（3-氯苯基）丙基二丁氧基矽烷、（4-氯苯基）丙基二丁氧基矽烷、（3-氯苯基）丁基二甲氧基矽烷、（4-氯苯基）丁基二甲氧基矽烷、（3-氯苯基）丁基二乙氧基矽烷、（4-氯苯基）丁基二乙氧基矽烷、（3-氯苯基）丁基二丙氧基矽烷、（4-氯苯基）丁基二丙氧基矽烷、（3-氯苯基）丁基二丁氧基矽烷、（4-氯苯基）丁基二丁氧基矽烷等之（氯苯基）烷基二烷氧基矽烷，（3-氯苯基）二甲基甲氧基矽烷、（4-氯苯基）二甲基甲氧基矽烷、（3-氯苯基）二乙基甲氧基矽烷、（4-氯苯基）二乙基甲氧基矽烷、（3-氯苯基）二丙基甲氧基矽烷、（4-氯苯基）二丙基甲氧基矽烷、（3-氯苯基）二丁基甲氧基矽烷、（4-氯苯基）二丁基甲氧基矽烷、（3-氯苯基）二甲基乙氧基矽烷、（4-氯苯基）二甲基乙氧基矽烷、（3-氯苯基）二乙基乙氧基矽烷、（4-氯苯基）二乙基乙氧基矽烷、（3-氯苯基）二丙基乙氧基矽烷、（4-氯苯基）二丙基乙氧基矽烷、（3-氯苯基）二丁基乙氧基矽烷、（4-氯苯基）二丁基乙氧基矽烷、（3-氯苯基）二甲基丙氧基矽烷、（4-氯苯基）二甲基丙氧基矽烷、（3-氯苯基）二乙基丙氧基矽烷、（4-氯苯基）二乙基丙氧基矽烷、（3-氯苯基）二丙

基丙氧基矽烷、（4-氯苯基）二丙基丙氧基矽烷、（3-氯苯基）二丁基丙氧基矽烷、（4-氯苯基）二丁基丙氧基矽烷、（3-氯苯基）二甲基丁氧基矽烷、（4-氯苯基）二甲基丁氧基矽烷、（3-氯苯基）二乙基丁氧基矽烷、（4-氯苯基）二乙基丁氧基矽烷、（3-氯苯基）二丙基丁氧基矽烷、（4-氯苯基）二丙基丁氧基矽烷、（3-氯苯基）二丁基丁氧基矽烷、（4-氯苯基）二丁基丁氧基矽烷等之（氯苯基）二烷基烷氧基矽烷，（3-氯苯基）三氯矽烷、（4-氯苯基）三氯矽烷、（3-氯苯基）三溴矽烷、（4-氯苯基）三溴矽烷等之（氯苯基）三鹵矽烷。

又，具有溴基之矽烷偶合劑之具體例列舉為例如（3-溴丙基）三甲氧基矽烷、（3-溴丙基）三乙氧基矽烷、（3-溴丙基）三丙氧基矽烷、（3-溴丙基）三丁氧基矽烷等之（溴丙基）三烷氧基矽烷，（3-溴丙基）甲基二甲氧基矽烷、（3-溴丙基）甲基二乙氧基矽烷、（3-溴丙基）甲基二丙氧基矽烷、（3-溴丙基）甲基二丁氧基矽烷、（3-溴丙基）乙基二甲氧基矽烷、（3-溴丙基）乙基二乙氧基矽烷、（3-溴丙基）乙基二丙氧基矽烷、（3-溴丙基）乙基二丁氧基矽烷、（3-溴丙基）丙基二甲氧基矽烷、（3-溴丙基）丙基二乙氧基矽烷、（3-溴丙基）丙基二丙氧基矽烷、（3-溴丙基）丙基二丁氧基矽烷、（3-溴丙基）丁基二甲氧基矽烷、（3-溴丙基）丁基二乙氧基矽烷、（3-溴丙基）丁基二丙氧基矽烷、（3-溴丙基）丁基二丁氧基矽烷等之（溴丙基）烷基二烷氧基矽烷、（3-溴

丙基)二甲基甲氧基矽烷、(3-溴丙基)二乙基甲氧基矽烷、(3-溴丙基)二丙基甲氧基矽烷、(3-溴丙基)二丁基甲氧基矽烷、(3-溴丙基)二甲基乙氧基矽烷、(3-溴丙基)二乙基乙氧基矽烷、(3-溴丙基)二丙基乙氧基矽烷、(3-溴丙基)二丁基乙氧基矽烷、(3-溴丙基)二甲基丙氧基矽烷、(3-溴丙基)二乙基丙氧基矽烷、(3-溴丙基)二丙基丙氧基矽烷、(3-溴丙基)二丁基丙氧基矽烷、(3-溴丙基)二甲基丁氧基矽烷、(3-溴丙基)二乙基丁氧基矽烷、(3-溴丙基)二丙基丁氧基矽烷、(3-溴丙基)二丁基丁氧基矽烷等之(溴丙基)二烷基烷氧基矽烷、(3-溴丙基)三氯矽烷、(3-溴丙基)三溴矽烷等之(溴丙基)三鹵矽烷、(3-溴苯基)三甲氧基矽烷、(4-溴苯基)三甲氧基矽烷、(3-溴苯基)三乙氧基矽烷、(4-溴苯基)三乙氧基矽烷、(3-溴苯基)三丙氧基矽烷、(4-溴苯基)三丙氧基矽烷、(3-溴苯基)三丁氧基矽烷、(4-溴苯基)三丁氧基矽烷等之(溴苯基)三烷氧基矽烷、(3-溴苯基)甲基二甲氧基矽烷、(4-溴苯基)甲基二甲氧基矽烷、(3-溴苯基)甲基二乙氧基矽烷、(4-溴苯基)甲基二乙氧基矽烷、(3-溴苯基)甲基二丙氧基矽烷、(4-溴苯基)甲基二丙氧基矽烷、(3-溴苯基)甲基二丁氧基矽烷、(4-溴苯基)甲基二丁氧基矽烷、(3-溴苯基)乙基二甲氧基矽烷、(4-溴苯基)乙基二甲氧基矽烷、(3-溴苯基)乙基二乙氧基矽烷、(4-溴苯基)乙基二乙氧基矽烷、(3-溴苯基)乙基二丙氧基矽

烷、（4-溴苯基）乙基二丙氧基矽烷、（3-溴苯基）乙基二丁氧基矽烷、（4-溴苯基）乙基二丁氧基矽烷、（3-溴苯基）丙基二甲氧基矽烷、（4-溴苯基）丙基二甲氧基矽烷、（3-溴苯基）丙基二乙氧基矽烷、（4-溴苯基）丙基二乙氧基矽烷、（3-溴苯基）丙基二丙氧基矽烷、（4-溴苯基）丙基二丙氧基矽烷、（3-溴苯基）丙基二丁氧基矽烷、（4-溴苯基）丙基二丁氧基矽烷、（3-溴苯基）丁基二甲氧基矽烷、（4-溴苯基）丁基二甲氧基矽烷、（3-溴苯基）丁基二乙氧基矽烷、（4-溴苯基）丁基二乙氧基矽烷、（3-溴苯基）丁基二丙氧基矽烷、（4-溴苯基）丁基二丙氧基矽烷、（3-溴苯基）丁基二丁氧基矽烷、（4-溴苯基）丁基二丁氧基矽烷等之（溴苯基）烷基二烷氧基矽烷，（3-溴苯基）二甲基甲氧基矽烷、（4-溴苯基）二甲基甲氧基矽烷、（3-溴苯基）二甲基乙氧基矽烷、（4-溴苯基）二甲基乙氧基矽烷、（3-溴苯基）二甲基丙氧基矽烷、（4-溴苯基）二甲基丙氧基矽烷、（3-溴苯基）二甲基丁氧基矽烷、（4-溴苯基）二甲基丁氧基矽烷、（3-溴苯基）二乙基甲氧基矽烷、（4-溴苯基）二乙基甲氧基矽烷、（3-溴苯基）二乙基乙氧基矽烷、（4-溴苯基）二乙基乙氧基矽烷、（3-溴苯基）二乙基丙氧基矽烷、（4-溴苯基）二乙基丙氧基矽烷、（3-溴苯基）二乙基丁氧基矽烷、（4-溴苯基）二乙基丁氧基矽烷、（3-溴苯基）二丙基甲氧基矽烷、（4-溴苯基）二丙基甲氧基矽烷、（3-溴苯基）二丙基乙氧基矽烷、（4-溴苯基）二丙基乙氧基矽

烷、（3-溴苯基）二丙基丙氧基矽烷、（4-溴苯基）二丙基丙氧基矽烷、（3-溴苯基）二丙基丁氧基矽烷、（4-溴苯基）二丙基丁氧基矽烷、（3-溴苯基）二丁基甲氧基矽烷、（4-溴苯基）二丁基甲氧基矽烷、（3-溴苯基）二丁基乙氧基矽烷、（4-溴苯基）二丁基乙氧基矽烷、（3-溴苯基）二丁基丙氧基矽烷、（4-溴苯基）二丁基丙氧基矽烷、（3-溴苯基）二丁基丁氧基矽烷、（4-溴苯基）二丁基丁氧基矽烷等之（溴苯基）二烷基烷氧基矽烷，（3-溴苯基）三氯矽烷、（4-溴苯基）三氯矽烷、（3-溴苯基）三溴矽烷、（4-溴苯基）三溴矽烷等之（溴苯基）三鹵矽烷。

關於具有氟基或碘基之矽烷偶合劑，可使用作為上述具有氯基或溴基之矽烷偶合劑之具體例所列舉之化合物中之氯原子或溴原子分別取代成氟原子或碘原子之矽烷偶合劑。

該等具有鹵基之矽烷偶合劑中，就與原料二氧化矽之反應性及安定性之觀點而言，以（3-氯丙基）三甲氧基矽烷、（3-氯丙基）三乙氧基矽烷、（3-溴丙基）三甲氧基矽烷、（3-溴丙基）三乙氧基矽烷較佳。

又，上述矽烷偶合劑可單獨使用亦可併用 2 種以上。

上述矽烷偶合劑可使用市售品，亦可使用合成品。例如，合成具有胺基之矽烷偶合劑之方法並無特別限制，列舉為例如在硫酸等酸觸媒存在下，於甲苯、二甲苯等溶媒中使（3-溴丙基）三甲氧基矽烷等之含鹵之矽烷化合物、

與上述具有胺基之化合物反應之習知方法。

作為原料二氧化矽與矽烷偶合劑之合成反應中使用之溶媒並無特別限制，列舉為例如水、或其他作為有機溶媒之甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等低級醇類，丙酮、甲基乙基酮等酮類，二乙基醚、二噁烷、四氫呋喃等醚類，N,N-二甲基甲醯胺等醯胺類，二甲基亞碲等亞碲類等。其中較好為有機溶媒。該等溶媒可單獨使用或混合 2 種以上使用。

例如，於分散水之膠體二氧化矽中添加矽烷偶合劑時，較好於使矽烷偶合劑溶解之程度添加親水性溶媒。作為親水性有機溶媒列舉為例如甲醇、乙醇、異丙醇等醇類，其中，較好使用與藉矽烷偶合劑之水解生成之醇相同之醇類。此為藉由使用與藉矽烷偶合劑之水解生成之醇類相同之醇類，可更容易地進行溶媒之回收、再利用之故。

合成反應之際之矽烷偶合劑之使用量下限，於將所含有之二氧化矽莫耳數（以 SiO_2 作為 1 分子時之莫耳數）設為 100 莫耳%時，較好不小於 0.1 莫耳%，更好不小於 1 莫耳%，又更好為不小於 10 莫耳%。合成反應時之際之矽烷偶合劑之使用量上限，於將原料二氧化矽之莫耳數設為 100 莫耳%時，較好不大於 90 莫耳%，更好不大於 85 莫耳%，又更好不大於 80 莫耳%。若為該範圍，則在酸性下之 ζ 電位相當安定，且可防止原料二氧化矽之經時凝膠化。

又，使用膠體二氧化矽等膠體狀之二氧化矽作為原料

時，相對於二氧化矽 195g 可添加 5mmol 之矽烷偶合劑而作成。矽烷偶合劑之添加量相對於二氧化矽 195g 較好為 3mmol~15mmol。

合成反應之際之環境並無特別限制，可在空氣環境下、氮、氬等惰性氣體境下、或真空下等進行。

合成反應時之 pH 亦無特別限制，較好不小於 7 且不大於 11。若為該範圍，則可使矽烷偶合劑與原料二氧化矽有效率地反應，可減低矽烷偶合劑彼此自我縮合之虞。

反應溫度下限並無特別限制，較好不低於 5℃，更好不低於 7℃，又更好不低於 10℃。且，反應溫度上限並無特別限制，較好不高於 100℃，更好不高於 95℃，又更好不高於 90℃。若為該範圍，則可使矽烷偶合劑與原料二氧化矽有效率地反應。

反應時間下限並無特別限制，較好不少於 1 小時，更好不少於 2 小時，又更好不少於 3 小時。若為該範圍，則可使矽烷偶合劑與原料二氧化矽有效率地反應。又，反應時間上限並無特別限制，但基於作業性之觀點而言，通常為不多於 24 小時。

又，該合成反應可以一階段進行，且亦可改變反應溫度以 2 階段下進行。

反應結束後，藉由使用旋轉蒸發器等減壓餾除反應溶媒，可獲得目的之表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽。

研磨用組成物中之二氧化矽含量並無特別限制，較好

不小於 0.05 質量%，更好不小於 0.1 質量%，又更好不小於 0.5 質量%。隨著二氧化矽之含量增多，具有提高藉由研磨用組成物之研磨對象物之研磨速率之優點。

此外，研磨用組成物中之二氧化矽含量並無特別限制，較好不大於 50 質量%，更好不大於 25 質量%，又更好不大於 20 質量%。隨著二氧化矽含量減少，可降低製造成本。

[pH 調整劑]

本發明之研磨用組成物為了將 pH 調整成期望之值，而含 pH 調整劑。pH 調整劑列舉為如下述之酸或鹼。

本發明之研磨用組成物中，pH 調整劑可為酸或鹼之任一種，且，亦可為無機化合物及有機化合物之任一種。作為酸之具體例列舉為例如硫酸、硝酸、硼酸、碳酸、次亞磷酸、亞磷酸及磷酸等無機酸；甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、2-甲基丁酸、正己酸、3,3-二甲基丁酸、2-乙基丁酸、4-甲基戊酸、正庚酸、2-甲基己酸、正辛酸、2-乙基己酸、苯甲酸、乙醇酸、水楊酸、甘油酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、馬來酸、鄰苯二甲酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸及乳酸等羧酸，以及甲烷磺酸、乙烷磺酸及羥乙磺酸等有機硫酸等之有機酸等。作為鹼之具體例列舉為氨、乙二胺及哌啶等之胺，及四甲基銨及四乙基銨等 4 級銨鹽，氫氧化鉀及氫氧化鈉等金屬氫氧化物。該等 pH 調節劑可單獨使用或亦可混合 2 種以

上使用。

該等 pH 調整劑中，就組成物之安定性之觀點而言，較好為無機酸或金屬氫氧化物，更好為硝酸、硫酸、氫氧化鉀。

本發明之研磨用組成物之 pH 較好不低於 0.5，更好不低於 1，又更好不低於 2。隨著 pH 上升，有成為容易處理之優點。

本發明之研磨用組成物之 pH 較好不大於 12，更好不大於 11.5，又更好不大於 11。隨著 pH 降低，具有可抑制二氧化矽溶解之優點。

研磨用組成物中之 pH 調整劑之含量並無特別限制，只要以成為上述 pH 範圍之方式適當選擇含量即可。

[分散介質或溶媒]

本發明之研磨用組成物亦可含有分散介質或溶媒。作為分散介質或溶媒可思及有機溶媒、水，但其中以包含水較佳。就不妨礙其他成分之作用之觀點而言，較好為儘可能不含雜質之水。具體而言，較好為以離子交換樹脂去除雜質離子後通過過濾器去除異物之純水或超純水、或蒸餾水。

[其他成分]

本發明之研磨用組成物亦可視需要進一步含有上述表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽以外之研磨粒

（以下亦稱為「其他研磨粒」）、錯化劑、金屬防腐蝕劑、防腐劑、防黴劑、氧化劑、還原劑、界面活性劑等其他成分。以下，針對其他研磨粒、氧化劑、防腐劑、防黴劑加以說明。

（其他研磨粒）

上述二氧化矽以外之研磨粒可為無機粒子、有機粒子及亦可有機無機複合粒子之任一種。作為無機粒子之具體例列舉為例如由二氧化矽（但，上述之表面固定化有特定官能基者除外）、氧化鋁、氧化鈾、氧化鈦等金屬氧化物所成之粒子、氮化矽粒子、碳化矽粒子、氮化硼粒子。作為有機粒子之具體例列舉為例如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）粒子。其他之研磨粒可單獨使用或亦可混合 2 種以上使用。另外，其他研磨粒可使用市售品亦可使用合成品。

（氧化劑）

氧化劑係使研磨對象物的表面氧化，提高藉由研磨用組成物之研磨對象物之研磨速率。

作為氧化劑列舉為例如過氧化物。作為過氧化物之具體例列舉為過氧化氫、過乙酸、過碳酸鹽、過氧化脲、過氯酸及過碘酸等過鹵酸、以及過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽。該等氧化劑可單獨使用亦可混合 2 種以上使用。其中就與研磨對象物表面之反應性之觀點而言，

較好為過硫酸鹽及過氧化氫，最好為過氧化氫。

研磨用組成物中之氧化劑含量較好不小於 0.01 質量%，更好不小於 0.1 質量%，又更好不小於 0.3 質量%。隨著氧化劑之含量增多，進一步提高研磨對象物之研磨速率。

又，研磨用組成物中之氧化劑含量較好不大於 20 質量%，更好不大於 10 質量%，又更好不大於 4 質量%。隨著氧化劑含量減少，除了可抑制研磨用組成物之材料成本外，亦可減輕研磨使用後之研磨用組成物之處理，亦即廢液處理之負荷。又，亦可減少因氧化劑引起研磨對象物表面過度氧化之虞。

（防腐劑或防黴劑）

作為防腐劑或防黴劑列舉為例如 2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮或 5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮等異噻唑啉系防腐劑、過氧苯甲酸酯類、及苯氧基乙醇等。該等防腐劑或防黴劑可單獨使用或混合 2 種以上使用。

本發明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。此外，本發明之研磨用組成物亦可藉由使用水等稀釋液將研磨用組成物之原液稀釋成例如不少於 10 倍而調整使用。

〈研磨用組成物之製造方法〉

本發明之研磨用組成物之製造方法並無特別限制，可

例如攪拌混合表面固定化有特定官能基而構成之二氧化矽、pH 調整劑、及視需要之其他成分而獲得。亦即，本發明之另一形態之研磨用組成物之製造方法包含混合有滿足下述條件（1）及（2）之至少一者之官能基被固定化在表面而構成之二氧化矽與 pH 調整劑；條件（1）：前述官能基具有胺基，條件（2）：前述官能基具有鹵基。

混合各成分之際之溫度並無特別限制，較好為 10~40℃，為了提高溶解速度而亦可加熱。

〈研磨用組成物之用途〉

本發明之研磨用組成物可較好用於研磨具有含有含 Si 材料之層之研磨對象物。作為含 Si 材料列舉為單結晶系、多結晶矽（poly-Si）、矽氧化物、及矽氮化物者，其中就更有效地獲得本發明效果之觀點而言，含 Si 材料較好包含多結晶矽或矽氮化物，更好包含矽氮化物，又更好包含多結晶矽及矽氮化物。

又本發明之研磨用組成物尤其在滿足條件（1）（官能基具有胺基）時，可適於研磨具有含貴金屬之層之研磨對象物。作為貴金屬列舉為金（Au）、銀（Ag）、鉑（Pt）、鈀（Pd）、銻（Rh）、鈳（Ru）、銥（Ir）及銱（Os）者。其中，較佳為迄今尚無法展現高研磨速率之鈳（包含鈳單質體、鈳合金及鈳化合物）。

目前，高速邏輯運算裝置（logic device）中之鑲嵌配線主要使用銅作為配線金屬。而且，於由銅或銅合金等所

成之配線之下層，為了防止銅朝層間絕緣膜中之擴散，大多形成由鈹、鈹合金或鈹化合物等所成之阻隔層，但近年來，已檢討鈣、鈣合金或鈣化合物作為阻隔層之材料。鈣、鈣合金或鈣化合物相較於鈹、鈹合金、或鈹化合物，其電阻率較低，可進行化學氣相成長（CVD）製膜，而可對應於更細微寬度配線方面優異。然而，鈣、鈣合金或鈣化合物相較於如銅之其他鑲嵌配線金屬膜，由於化學安定且硬度高故有難以研磨之問題點。例如，日本特開 2008-034818 號公報中雖揭示關於鈣膜研磨用組成物，但研磨速率尚不充分。

藉由使用本發明之研磨用組成物，在研磨鈣、鈣合金及鈣化合物之際可展現高的研磨速率之詳細理由並不清楚，但推測為以下機制。又，本發明並不受以下機制之任何限制。

藉由於二氧化矽表面固定化有具有胺基之官能基，而引起研磨對象物的鈣與胺基之親核加成反應，使鈣與胺基鍵結。因此減弱鈣彼此之金屬鍵，而變成容易切斷鍵。結果，推測可展現高的研磨速率。

本發明之研磨用組成物亦可用於含上述研磨對象物之被研磨材料以外之研磨。該被研磨材料之例係於基板上形成之玻璃等之無機絕緣膜、含有 Al、Cu、Ti、W、Ta 等作為主成分之層、遮罩・透鏡・稜鏡等光學玻璃、ITO 等無機導電層、以玻璃及結晶質材料構成之光積體電路・光開關元件・光波導、光纖之端面、閃爍體等之光學用單

晶、固態雷射單晶、藍光雷射 LED 用藍寶石基板、GaP、GaAs 等之半導體單晶、磁碟用玻璃基板、磁頭等。

〈研磨方法、基板之製造方法〉

依據本發明之一形態，提供一種研磨方法，其包含使用上述研磨用組成物研磨具有研磨對象物之被研磨材料之步驟。又，依據本發明之另一形態，提供一種基板製造方法，其包含以上述研磨方法研磨之步驟。

使用本發明之研磨用組成物研磨被研磨材料之際，可使用通常之金屬研磨所用之裝置或條件進行。作為一般之研磨裝置有單面研磨裝置或雙面研磨裝置。單面研磨裝置係使用稱為載具之保持具保持基板，邊自上方供給研磨用組成物，邊將貼附有研磨墊之壓盤壓抵於基板之對向面使壓盤旋轉，藉此研磨被研磨材料之單面。此時，藉由研磨墊及研磨用組成物、與被研磨材料之摩擦造成之物理作用，與研磨用組成物對被研磨材料賦予之化學作用而研磨。作為研磨墊可無特別限制地使用不織布、聚胺基甲酸酯、毛氈等多孔質體。研磨墊較好以如使積存研磨液之方式施以加工。

作為本發明之研磨方法中之研磨條件列舉為研磨荷重、壓盤轉數、載體轉數、研磨用組成物之流量、研磨時間。該等之研磨條件並無特別限制，例如關於研磨荷重，較好基板之每單位面積為不小於 0.1psi 且不大於 10psi，更好不小於 0.5psi 且不大於 8.0psi，又更好不小於 1.0psi

且不大於 6.0psi（此時，作為 1psi=6894.757Pa 換算）。一般荷重愈高則因研磨粒造成之摩擦力愈高，由於提高機械加工力故研磨速率上升。若為該範圍，則發揮充分之研磨速率，可抑制因荷重造成之基板破損或表面產生之損傷等缺陷。壓盤轉數及載具轉數較好為 10~500rpm。研磨用組成物之供給量只要能覆蓋被研磨材料之基盤全體之供給量即可，且只要依據基板大小等條件調整即可。

[實施例]

使用以下之實施例及比較例更詳細說明本發明。但，本發明之技術範圍並不僅限於以下之實施例。

[實施例 1~5、比較例 1~3]

（表面固定有具有胺基之官能基而構成之二氧化矽（二氧化矽 A）之合成）

準備膠體二氧化矽水溶液 1000g（濃度 19.5 質量%，平均一次粒徑為 35nm，平均二次粒徑為 68nm）作為原料二氧化矽。另外，秤量 5mmol（1.12g）之矽烷偶合劑的（3-胺基丙基）三乙氧基矽烷，並溶解於甲醇 50g 中。

在空氣環境下，於 25℃ 邊以攪拌葉片之轉數 600rpm 攪拌膠體二氧化矽水溶液，邊以 1ml/min 之速度滴加上述矽烷偶合劑之甲醇溶液。滴加後，以使溶液之 pH 成為 8.0~9.0 之方式使用 pH 調整劑（KOH）調整 pH。

pH 調整後，使溶液在 40℃ 之空氣浴中靜置 8 小時，

隨後，在 60℃ 之空氣浴中靜置 12 小時。隨後，以旋轉式蒸發器去除甲醇，獲得二氧化矽 A。

針對所得二氧化矽 A，藉由進行 XPS（X 射線光電子分光）分析，確認形成原料二氧化矽與具有胺基之官能基鍵結之 Si-O-Si 之化學鍵。另外，針對所得二氧化矽 A，藉由進行 FT-IR（傅立葉轉換型紅外線分光）分析，確認具有胺基。因此，藉由該 2 種分析方法，確認二氧化矽 A 為二氧化矽表面固定化有具有胺基之官能基。

（表面固定有具有鹵基之官能基而構成之二氧化矽（二氧化矽 C）之合成）

準備膠體二氧化矽水溶液 1000g（濃度 19.5 質量%，平均一次粒徑為 35nm，平均二次粒徑為 68nm）作為原料二氧化矽。另外，秤量 5mmol（1.22g）之矽烷偶合劑的（3-溴丙基）三甲氧基矽烷，並溶解於甲醇 50g 中。

在空氣環境下，於 25℃ 邊以攪拌葉片之轉數 600rpm 攪拌膠體二氧化矽水溶液，邊以 1ml/min 之速度滴加上述矽烷偶合劑之甲醇溶液。滴加後，以使溶液之 pH 成為 8.0~9.0 之方式使用 pH 調整劑（KOH）調整 pH。

pH 調整後，使溶液在 40℃ 之空氣浴中靜置 8 小時，隨後，在 60℃ 之空氣浴中靜置 12 小時。隨後，以旋轉式蒸發器去除甲醇，獲得二氧化矽 C。

針對所得二氧化矽 C，藉由進行 XPS（X 射線光電子分光）分析，確認形成原料二氧化矽與具有鹵基之官能基

鍵結之 Si-O-Si 之化學鍵。另外，針對所得二氧化矽 C，藉由進行 FT-IR（傅立葉轉換型紅外線分光）分析，確認具有鹵基。因此，藉由該 2 種分析方法，確認二氧化矽 C 為二氧化矽表面固定化有具有鹵基之官能基。

（研磨用組成物之調製）

以下述表 1~4 所示之組成，藉由將研磨粒（二氧化矽）、pH 調整劑、氧化劑混合於超純水中而調製研磨用組成物（混合溫度：約 25℃，混合時間：約 10 分鐘）。研磨用組成物之 pH 係藉由 pH 計確認。表中之「-」表示未添加。

又，表 1~4 所示之二氧化矽 B 為表面固定化有具有胺基之官能基之前之原料二氧化矽（膠體二氧化矽；平均一次粒徑為 35nm，平均二次粒徑為 68nm）。

（研磨性能評價）

使用所得研磨用組成物，測定藉由以下研磨條件對研磨對象物研磨之際之研磨速率。

又，表 1~4 之研磨速率欄顯示測定矽氮化物（SiN）、多結晶矽（Poly-Si）或鈦（Ru）之研磨速率之結果。

・研磨條件

研磨機：200mm 用單面 CMP 研磨機

研磨墊：聚胺基甲酸乙酯製研磨墊

壓力：2.5psi (17.2KPa)
壓盤轉數：60rpm
載具轉數：40rpm
研磨用組成物之流量：100ml/min
研磨時間：1 分鐘
研磨速率係藉由以下之式計算。

【數 1】

研磨速率 [Å/min]=
$$\frac{\text{研磨前之膜厚}[\text{Å}]-\text{研磨後之膜厚}[\text{Å}]}{\text{研磨時間}[\text{min}]}$$

關於 SiN 及 Poly-Si 係藉由光干涉式膜厚測定裝置求出膜厚，將其差除以研磨時間進行評價。針對 Ru 係由藉由直流 4 探針法之薄片電阻之測定而求出膜厚，藉由將其差除以研磨時間而評價。

研磨速率之測定結果示於下述表 1~4。又，本發明中，將 Poly-Si 之研磨速率除以 SiN 之研磨速率之選擇比（Poly-Si/SiN）較好為不小於 1，更好不小於 5。

[表 1]

	研磨粒		pH調整劑		氧化劑		pH	研磨速率 (Å/min)	
	研磨粒	濃度 (質量%)	pH 調整劑	濃度 (質量%)	氧化劑	濃度 (質量%)		SiN	Poly-Si
實施例1	二氧化矽A	10	硝酸	0.7	-	-	3	6	53
比較例1	二氧化矽B	10	硝酸	0.7	-	-	3	43	40

[表 2]

	研磨粒		pH調整劑		氧化劑		pH	研磨速率 (Å/min)
	研磨粒	濃度 (質量%)	pH 調整劑	濃度 (質量%)	氧化劑	濃度 (質量%)		Ru
實施例2	二氧化矽A	10	硝酸	0.7	過氧化氫	0.34	3	142
比較例2	二氧化矽B	10	硝酸	0.7	過氧化氫	0.34	3	129

[表 3]

	研磨粒		pH調整劑		氧化劑		pH	研磨速率 (Å/min)
	研磨粒	濃度 (質量%)	pH 調整劑	濃度 (質量%)	氧化劑	濃度 (質量%)		Ru
實施例3	二氧化矽A	10	氫氧化鉀	0.7	過氧化氫	0.34	10	249
比較例3	二氧化矽B	10	氫氧化鉀	0.7	過氧化氫	0.34	10	140

[表 4]

	研磨粒		pH調整劑		pH	研磨速率(Å/min)		選擇比 Poly-Si/SiN
	研磨粒種	濃度 (質量%)	pH 調整劑	濃度 (質量%)		Poly-Si	SiN	
實施例4	二氧化矽C	10	硝酸	0.7	3	53	6	8.8
實施例5	二氧化矽C	10	氫氧化鉀	0.7	10	838	56	15.0
比較例1	二氧化矽B	10	硝酸	0.7	3	40	43	0.9
比較例3	二氧化矽B	10	氫氧化鉀	0.7	10	59	21	2.8

如由上述表 1 之研磨速率之結果所明瞭，比較實施例 1 與比較例 1 時，確認實施例 1 中對於 SiN 之研磨速率被抑制。尤其，實施例 1 中顯示 Poly-Si 相對於 SiN 之研磨選擇性高（選擇比=8.8）。同樣地，如由上述表 4 之研磨速率之結果所明瞭，比較實施例 4 及 5 與比較例 1 及 3 時，較實施例 4 及 5 者確認 Poly-Si 相對於 SiN 之研磨選

擇性高。因此，顯示根據本發明之研磨用組成物，可充分控制含 Si 材料之研磨速率。

又，由上述表 2 之研磨速率之結果，比較實施例 2 及比較例 2 時，確認實施例 2 中 Ru 之研磨速率上升。再者，由上述表 3 之研磨速率之結果，比較實施例 3 與比較例 3 時，確認實施例 3 中之 Ru 之研磨速率上升。因此，顯示本發明之研磨用組成物在研磨鈦之際可展現高的研磨速率。

I653323

發明摘要

※申請案號：103128792

※申請日：103 年 08 月 21 日

※IPC 分類：C09K 3/14 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

研磨用組成物

【中文】

本發明之目的係提供一種可充分控制含 Si 材料之研磨速率之研磨用組成物。

本發明之研磨用組成物含有於表面固定化有滿足下述條件(1)及(2)之至少一者之官能基而構成之二氧化矽、與 pH 調整劑；條件(1)：前述官能基具有胺基；條件(2)：前述官能基具有鹵基。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1.一種研磨用組成物，其含有於表面固定化有具有鹵基之官能基而構成之二氧化矽、與 pH 調整劑，該 pH 調整劑係由無機酸、有機酸、4 級銨鹽以及金屬氫氧化物所組成之群選出之至少一種，且研磨用組成物中二氧化矽之含量為 0.05 質量%以上 50 質量%以下。

2.如請求項 1 之研磨用組成物，其中前述鹵基包含由氟基、氯基、溴基及碘基所組成之群選出之至少一種。

3.如請求項 1 之研磨用組成物，其係使用於研磨具有含有含 Si 材料之層之研磨對象物之用途。

4.如請求項 3 之研磨用組成物，其中前述含 Si 材料含有由單結晶矽、多結晶矽、矽氧化物、及矽氮化物所組成之群選出之至少一種。

5.一種研磨用組成物之製造方法，其包含混合於表面固定化有具有鹵基之官能基而構成之二氧化矽、與 pH 調整劑，該 pH 調整劑係由無機酸、有機酸、4 級銨鹽以及金屬氫氧化物所組成之群選出之至少一種，且研磨用組成物中二氧化矽之含量為 0.05 質量%以上 50 質量%以下。

6.一種研磨用組成物之使用，其係具有包含多結晶矽以及矽氮化物之層之研磨對象之研磨，且該研磨用組成物包含於表面固定化有具有鹵基之官能基而構成之二氧化矽、與 pH 調整劑，該 pH 調整劑係由無機酸、有機酸、4 級銨鹽以及金屬氫氧化物所組成之群選出之至少一種，且研磨用組成物中二氧化矽之含量為 0.05 質量%以上 50 質

量 % 以下。