

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6415439号
(P6415439)

(45) 発行日 平成30年10月31日 (2018. 10. 31)

(24) 登録日 平成30年10月12日 (2018. 10. 12)

(51) Int. Cl.	F I
C09K 3/14 (2006.01)	C09K 3/14 550D
H01L 21/304 (2006.01)	C09K 3/14 550Z
B24B 37/00 (2012.01)	H01L 21/304 622D
	B24B 37/00 H

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-537600 (P2015-537600)	(73) 特許権者	000236702
(86) (22) 出願日	平成26年8月11日 (2014. 8. 11)		株式会社フジインコーポレーテッド
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/071209		愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1
(87) 国際公開番号	W02015/040979	(74) 代理人	110000671
(87) 国際公開日	平成27年3月26日 (2015. 3. 26)		八田国際特許業務法人
審査請求日	平成29年2月24日 (2017. 2. 24)	(72) 発明者	鈴木 章太
(31) 優先権主張番号	特願2013-195270 (P2013-195270)		愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジインコーポレーテッド内
(32) 優先日	平成25年9月20日 (2013. 9. 20)	(72) 発明者	井澤 由裕
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジインコーポレーテッド内
(31) 優先権主張番号	特願2013-204183 (P2013-204183)		
(32) 優先日	平成25年9月30日 (2013. 9. 30)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロロ基、ブロモ基、およびヨード基からなる群より選択される少なくとも1つを有する官能基が表面に固定化されてなるシリカと、pH調整剤とを含み、単結晶シリコン、多結晶シリコン、シリコン酸化物、およびシリコン窒化物からなる群より選択される少なくとも1つを含むSi含有材料を含む層を有する研磨対象物を研磨する用途で使用される、研磨用組成物。

【請求項 2】

前記Si含有材料は、多結晶シリコンおよびシリコン窒化物を含む、請求項1に記載の研磨用組成物。

【請求項 3】

研磨対象物を有する被研磨材料を請求項1または2に記載の研磨用組成物を用いて研磨する工程を含む、研磨方法。

【請求項 4】

請求項3に記載の研磨方法で研磨する工程を含む、基板の製造方法。

【請求項 5】

クロロ基、ブロモ基、およびヨード基からなる群より選択される少なくとも1つを有する官能基が表面に固定化されてなるシリカと、pH調整剤とを混合することを含み、単結晶シリコン、多結晶シリコン、シリコン酸化物、およびシリコン窒化物からなる群より選択される少なくとも1つを含むSi含有材料を含む層を有する研磨対象物を研磨する用途

で使用される、研磨用組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体デバイス製造プロセスにおいて使用される研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSI (Large Scale Integration) の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨 (chemical mechanical polishing; CMP) 法もその一つであり、LSI 製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線 (ダマシン配線) 形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば、特許文献1に開示されている。

【0003】

近年、CMPは、半導体製造における各工程に適用されてきており、その一態様として、例えばトランジスタ作製におけるゲート形成工程への適用が挙げられる。

【0004】

トランジスタ作製の際には、多結晶シリコン (ポリシリコン) やシリコン窒化物 (窒化ケイ素) といったSi含有材料を研磨することがあり、各Si含有材料の研磨レートを制御することが求められている。例えば、特許文献2には、コロイダルシリカと、スルホン酸基またはホスホン酸基を有する有機酸と、を含有するpH2.5~5の研磨用組成物が開示されている。特許文献2によると、例えば、窒化ケイ素と、ポリシリコン等との異なるSi含有材料を研磨する際に、当該研磨用組成物を用いることにより、窒化ケイ素を含む層の研磨速度を高めることができ、かつ、ポリシリコン、変性ポリシリコン、酸化ケイ素、炭化ケイ素、および酸化炭化ケイ素等のケイ素系化合物を含む層の研磨を選択的に抑制することができる、としている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第4944836号明細書

【特許文献2】特開2010-041037号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献2に記載の研磨用組成物を以ってしても、Si含有材料の研磨レートを十分に制御することができず、さらなる改良が望まれていた。

【0007】

そこで本発明は、Si含有材料の研磨レートを十分に制御することができる研磨用組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を積み重ねた。その結果、シリカ表面に特定の官能基を固定化することによって、驚くべきことに、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記条件(1)および(2)の少なくとも1つを満たす官能基が表面に固定化されてなるシリカと、pH調整剤とを含む研磨用組成物である；

条件(1)：前記官能基がアミノ基を有する、

条件(2)：前記官能基がハロゲン基を有する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、Si含有材料の研磨レートを十分に制御することができる研磨用組成物が提供されうる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。また、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50%の条件で測定する。

10

【0012】

<研磨用組成物>

本発明の第一は、下記条件（1）および（2）の少なくとも1つを満たす官能基が表面に固定化されてなるシリカ（以下、「特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカ」または単に「シリカ」とも記す）と、pH調整剤とを含む研磨用組成物である；

条件（1）：前記官能基がアミノ基を有する、

条件（2）：前記官能基がハロゲン基を有する。

【0013】

本発明の研磨用組成物によると、Si含有材料の研磨レートを十分に制御することができる。このような効果が奏される詳細な理由は不明であるが、以下のメカニズムによると推測される。

20

【0014】

研磨用組成物に含まれるシリカの表面に固定化されている官能基が条件（1）（官能基がアミノ基を有する）を満たす場合、当該研磨用組成物を用いることによってシリコン窒化物の研磨レートが低減されうる。これは、シリカ表面にアミノ基を有する官能基が固定化されることによって、官能基が固定化されたシリカのゼータ電位は元のシリカと異なる値に変化する。そのゼータ電位は、シリコン窒化物のゼータ電位と同符号となる。その結果、アミノ基を有する官能基が表面に固定化されたシリカとシリコン窒化物とは静電的に反発することとなるため、接触頻度が減少して研磨が抑制されるものと推測される。

【0015】

30

一方、研磨用組成物に含まれるシリカに固定化される官能基が条件（2）（官能基がハロゲン基を有する）を満たす場合は、シリコン窒化物に対する多結晶シリコンの研磨選択性が向上し得る（すなわち、選択比（＝多結晶シリコンの研磨レート／シリコン窒化物の研磨レート）が大きくなる）。これは、シリカ表面にハロゲン基を有する官能基が固定化されることによって、研磨対象物である多結晶シリコンとハロゲン基が求核付加反応を起こし、シリコン原子とハロゲン基が結合する。それにより、多結晶シリコン中のシリコン原子同士の結合が弱まり、結合が切れやすくなる。その結果、多結晶シリコンの研磨レートが向上するものと推測される。

【0016】

一方、シリコン窒化物とハロゲン基も求核付加反応を起こし、シリコン原子とハロゲン基が結合するが、シリコン窒化物は強固な結晶であるため、多結晶シリコンほどの高研磨レートを発現させないものと推測される。

40

【0017】

なお、上記のメカニズムは推測によるものであり、本発明は上記メカニズムに何ら限定されるものではない。

【0018】

[シリカ]

本発明の研磨用組成物は、条件（1）および（2）の少なくとも1つを満たす官能基が表面に固定化されてなるシリカを必須に含む。当該シリカは、研磨用組成物において砥粒としての機能を有する。

50

【0019】

本発明のシリカは、条件（１）および（２）の少なくとも１つを満たす官能基が表面に固定化されていればよい。すなわち、本発明のシリカは、（ｉ）アミノ基を有する官能基のみが表面に固定化されてなる場合；（ｉｉ）ハロゲノ基を有する官能基のみが表面に固定化されてなる場合；（ｉｉｉ）アミノ基およびハロゲノ基を両方有する官能基が表面に固定化されてなる場合；（ｉｖ）アミノ基を有する官能基とハロゲノ基を有する官能基との両方が表面に固定化されてなる場合を包含する。このうち、組成物の安定性の観点から、（ｉ）または（ｉｉ）の場合であることが好ましい。以下では、（ｉ）および（ｉｉ）の場合について説明する。

【0020】

10

官能基が固定化される前の原料となるシリカ（以下、単に「原料シリカ」とも記す）は、特に制限されないが、例えば、フュームドシリカやコロイダルシリカ等が挙げられる。なかでも、研磨用組成物中の砥粒の分散安定性の観点から、コロイダルシリカが好ましい。

【0021】

アミノ基を有する官能基が表面に固定化されてなるシリカ（上記（ｉ）の場合）は、アミノ基を有する官能基がシリカ表面に化学的に結合（例えば、共有結合）されてなる。

【0022】

アミノ基を有する官能基は、特に制限されず、アミノ基のみからなる場合であってもよいし、リンカー構造にアミノ基が結合したものであってもよい。また、後者の場合、１つの官能基は、アミノ基を１つ有していてもよいし、複数有していてもよい。リンカー構造も特に制限されないが、研磨用組成物中の砥粒の分散安定性や反応性の観点から、炭素原子数２～５の直鎖又は分岐の、アルキレン基（ $-C_nH_{2n}-$ ）、オキシアルキレン基（ $-OC_nH_{2n}-$ ）、アリーレン基、またはこれらの組み合わせであることが好ましい。アミノ基を有する官能基の具体例としては、後述のシランカップリング剤由来の官能基が挙げられる。

20

【0023】

ハロゲノ基を有する官能基が表面に固定化されてなるシリカ（上記（ｉｉ）の場合）は、ハロゲノ基を有する官能基がシリカ表面に化学的に結合（例えば、共有結合）されてなる。

30

【0024】

ハロゲノ基としては、フルオロ基（ $-F$ ）、クロロ基（ $-Cl$ ）、ブロモ基（ $-Br$ ）、ヨード基（ $-I$ ）が挙げられる。なかでも、組成物の安全性の観点から、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が好ましく、クロロ基、ブロモ基がより好ましい。

【0025】

ハロゲノ基を有する官能基は、特に制限されず、ハロゲノ基のみからなる場合であってもよいし、リンカー構造にハロゲノ基が結合したものであってもよい。また、後者の場合、１つの官能基は、ハロゲノ基を１つ有していてもよいし、複数有していてもよく、この場合はハロゲノ基が１種のみであってもよいし、２種以上が組み合わせられていても構わない。リンカー構造も特に制限されないが、研磨用組成物中の砥粒の分散安定性や反応性の観点から、炭素原子数２～５の直鎖又は分岐の、アルキレン基（ $-C_nH_{2n}-$ ）、オキシアルキレン基（ $-OC_nH_{2n}-$ ）、アリーレン基、またはこれらの組み合わせであることが好ましい。ハロゲノ基を有する官能基の具体例としては、後述のシランカップリング剤由来の官能基が挙げられる。

40

【0026】

シリカは、通常 SiO_2 からなる一次粒子が凝集して二次粒子を構成している。本発明の特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカの平均一次粒子径は、好ましくは５nm以上であり、より好ましくは７nm以上であり、さらに好ましくは１０nm以上である。平均一次粒子径が大きくなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の研磨レートが向

50

上する利点がある。

【0027】

一方、特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカの平均一次粒子径は、好ましくは150nm以下であり、より好ましくは120nm以下であり、さらに好ましくは100nm以下である。平均一次粒子径が小さくなるにつれて、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面にスクラッチが生じるのを抑えることができる利点がある。なお、当該平均一次粒子径の値は、BET法で測定される比表面積に基づいて算出される。

【0028】

本発明の特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカの平均二次粒子径は、好ましくは10nm以上であり、より好ましくは15nm以上であり、さらに好ましくは20nm以上である。平均二次粒子径が大きくなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の研磨レートが向上する利点がある。

10

【0029】

一方、特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカの平均二次粒子径は、好ましくは200nm以下であり、より好ましくは180nm以下であり、さらに好ましくは150nm以下である。平均二次粒子径が小さくなるにつれて、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面にスクラッチが生じるのを抑えることができる利点がある。なお、当該平均二次粒子径の値は、レーザ光を用いた光散乱法で測定される比表面積に基づいて算出される。

【0030】

20

本発明の特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカは、合成品を用いてもよいし、市販品を用いてもよい。また、特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカは、1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用しても構わない。

【0031】

〔シリカの製造方法〕

本発明の特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカの製造方法は、特に制限されないが、例えば、原料シリカに対して特定の官能基を有するシランカップリング剤を添加し、反応させ、シリカの表面に特定の官能基を結合させることで製造することができる。

【0032】

アミノ基を有するシランカップリング剤は、特に制限されないが、具体例としては、例えば、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-アミノプロピル)トリプロポキシシラン、(3-アミノプロピル)トリブトキシシラン、などの(アミノプロピル)トリアルコキシシラン、(3-アミノプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アミノプロピル)メチルジエトキシシラン、(3-アミノプロピル)メチルジプロポキシシラン、(3-アミノプロピル)メチルジブトキシシラン、(3-アミノプロピル)エチルジメトキシシラン、(3-アミノプロピル)プロピルジメトキシシラン、(3-アミノプロピル)ブチルジメトキシシラン、(3-アミノプロピル)エチルジエトキシシラン、(3-アミノプロピル)プロピルジエトキシシラン、(3-アミノプロピル)ブチルジエトキシシラン、(3-アミノプロピル)エチルジプロポキシシラン、(3-アミノプロピル)プロピルジプロポキシシラン、(3-アミノプロピル)ブチルジプロポキシシラン、(3-アミノプロピル)エチルジブトキシシラン、(3-アミノプロピル)プロピルジブトキシシラン、(3-アミノプロピル)ブチルジブトキシシラン、などの(アミノプロピル)アルキルジアルコキシシラン、(3-アミノプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アミノプロピル)ジエチルメトキシシラン、(3-アミノプロピル)ジプロピルメトキシシラン、(3-アミノプロピル)ジブチルメトキシシラン、(3-アミノプロピル)ジメチルエトキシシラン、(3-アミノプロピル)ジエチルエトキシシラン、(3-アミノプロピル)ジプロピルエトキシシラン、(3-アミノプロピル)ジブチルエトキシシラン、(3-アミノプロピル)ジメチルプロポキシシラン、(3-アミノプロピル)ジエチルプロポキシシラン、(3-アミノプロピル)ジプロピルプロポキシシラン、(3-アミノプロピル)ジブチルプロポキシシラン、(3-アミノプロピル)ジメチルブトキシシラン、(3

30

40

50

50

) プロピル] ジエチルエトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル] ジプロピル
 エトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル] ジブチルエトキシシラン、[3-
 (ジメチルアミノ)プロピル] ジメチルプロポキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プ
 ロピル] ジエチルプロポキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル] ジプロピルプ
 ロポキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル] ジブチルプロポキシシラン、[3-
 (ジメチルアミノ)プロピル] ジメチルブトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プ
 ロピル] ジエチルブトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル] ジプロピルブト
 キシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル] ジブチルブトキシシラン、などの[(
 ジメチルアミノ)プロピル] ジアルキルアルコキシシラン、[3-(トリメトキシシリル
)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(トリエトキシシリル)プロピル] トリメ
 チルアンモニウム、[3-(トリプロポキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム
 、[3-(トリブトキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、などの[(トリア
 ルコキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(メチルジメトキシシリル
)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(エチルジメトキシシリル)プロピル] ト
 リメチルアンモニウム、[3-(プロピルジメトキシシリル)プロピル] トリメチルアン
 モニウム、[3-(ブチルジメトキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-
 (メチルジエトキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(エチルジエ
 トキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(プロピルジエトキシシリル
)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(ブチルジエトキシシリル)プロピル] ト
 リメチルアンモニウム、[3-(メチルジプロポキシシリル)プロピル] トリメチルアン
 モニウム、[3-(エチルジプロポキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[
 3-(プロピルジプロポキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(ブチ
 ルジプロポキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(メチルジブトキシ
 シリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(エチルジブトキシシリル)プロピ
 ル] トリメチルアンモニウム、[3-(プロピルジブトキシシリル)プロピル] トリメチ
 ルアンモニウム、[3-(ブチルジブトキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム
 、などの[(アルキルジアルコキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-
 (ジメチルメトキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(ジエチルメト
 キシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(ジプロピルメトキシシリル)
 プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(ジブチルメトキシシリル)プロピル] トリ
 メチルアンモニウム、[3-(ジメチルエトキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニ
 ウム、[3-(ジエチルエトキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(
 ジプロピルエトキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-[ジブチルエト
 キシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(ジメチルプロポキシシリル)
 プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(ジエチルプロポキシシリル)プロピル] ト
 リメチルアンモニウム、[3-(ジプロピルプロポキシシリル)プロピル] トリメチルア
 ンモニウム、[3-(ジブチルプロポキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、
 [3-(ジメチルブトキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(ジエチ
 ルブトキシシリル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(ジプロピルブトキシシ
 リル)プロピル] トリメチルアンモニウム、[3-(ジブチルブトキシシリル)プロピル
] トリメチルアンモニウム、などの[(ジアルキルアルコキシシリル)プロピル] トリメ
 チルアンモニウム、(3-アミノプロピル) トリクロロシラン、(3-アミノプロピル)
 トリプロモシラン、などの(3-アミノプロピル) トリハロシラン、[3-(2-アミノ
 エチルアミノ)プロピル] トリメトキシシラン、[3-(6-アミノヘキシルアミノ)プ
 ロピル] トリメトキシシラン、などの[(アミノアルキルアミノ)プロピル] トリアルコ
 キシシラン、[3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル] メチルジメトキシシラン、[
 3-(6-アミノヘキシルアミノ)プロピル] メチルジメトキシシラン、などの[(アミ
 ノアルキルアミノ)プロピル] アルキルジアルコキシシラン、[3-(2-アミノエチル
 アミノ)プロピル] ジメチルメトキシシラン、[3-(6-アミノヘキシルアミノ)プロ
 ピル] ジメチルメトキシシラン、などの[(アミノアルキルアミノ)プロピル] ジアルキ

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

【 0 0 3 4 】

50

シシラン、(4-クロロフェニル)プロピルジプロポキシシシラン、(3-クロロフェニル)プロピルジブトキシシシラン、(4-クロロフェニル)プロピルジブトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ブチルジメトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ブチルジメトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ブチルジエトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ブチルジエトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ブチルジプロポキシシシラン、(4-クロロフェニル)ブチルジプロポキシシシラン、(3-クロロフェニル)ブチルジブトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ブチルジブトキシシシラン、などの(クロロフェニル)アルキルジアルコキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジメチルメトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジメチルメトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジエチルメトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジエチルメトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジプロピルメトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジプロピルメトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジブチルメトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジブチルメトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジメチルエトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジメチルエトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジエチルエトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジエチルエトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジプロピルエトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジプロピルエトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジブチルエトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジブチルエトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジメチルプロポキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジメチルプロポキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジエチルプロポキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジプロピルプロポキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジプロピルプロポキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジブチルプロポキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジブチルプロポキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジメチルブトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジメチルブトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジエチルブトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジエチルブトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジプロピルブトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジプロピルブトキシシシラン、(3-クロロフェニル)ジブチルブトキシシシラン、(4-クロロフェニル)ジブチルブトキシシシラン、などの(クロロフェニル)ジアルキルアルコキシシシラン、(3-クロロフェニル)トリクロロシシラン、(4-クロロフェニル)トリクロロシシラン、(3-クロロフェニル)トリプロモシシラン、(4-クロロフェニル)トリプロモシシラン、などの(クロロフェニル)トリハロシシラン、が挙げられる。

10

20

30

【0035】

また、プロモ基を有するシランカップリング剤の具体例としては、例えば、(3-ブロモプロピル)トリメトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)トリエトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)トリプロポキシシシラン、(3-ブロモプロピル)トリブトキシシシラン、などの(ブロモプロピル)トリアルコキシシシラン、(3-ブロモプロピル)メチルジメトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)メチルジエトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)メチルジプロポキシシシラン、(3-ブロモプロピル)メチルジブトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)エチルジメトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)エチルジエトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)エチルジプロポキシシシラン、(3-ブロモプロピル)エチルジブトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)プロピルジメトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)プロピルジプロポキシシシラン、(3-ブロモプロピル)プロピルジブトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ブチルジメトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ブチルジエトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ブチルジプロポキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ブチルジブトキシシシラン、などの(ブロモプロピル)アルキルジアルコキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ジメチルメトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ジエチルメトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ジプロピルメトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ジブチルメトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ジメチルエトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ジエチルエトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ジプロピルエトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ジブチルエトキシシシラン、(3-ブロモプロピル)ジメチルプロポキシシシラン、(3-ブロ

40

50

50

ロモフェニル)トリクロロシラン、(4-ブロモフェニル)トリクロロシラン、(3-ブロモフェニル)トリプロモシラン、(4-ブロモフェニル)トリプロモシラン、などの(ブロモフェニル)トリハロシラン、が挙げられる。

【0036】

フルオロ基またはヨード基を有するシランカップリング剤については、上記のクロロ基またはブロモ基を有するシランカップリング剤の具体例として挙げた化合物中の塩素原子またはブロモ原子を、それぞれフッ素原子またはヨウ素原子へと置き換えたシランカップリング剤を使用することができる。

【0037】

これらハロゲン基を有するシランカップリング剤の中でも、原料シリカとの反応性および安定性の観点から、(3-クロロプロピル)トリメトキシシラン、(3-クロロプロピル)トリエトキシシラン、(3-プロモプロピル)トリメトキシシラン、(3-プロモプロピル)トリエトキシシランが好ましい。

10

【0038】

なお、上記シランカップリング剤は、単独でもまたは2種以上を併用してもよい。

【0039】

上記シランカップリング剤は市販品を用いてもよいし、合成品を用いてもよい。例えば、アミノ基を有するシランカップリング剤を合成する方法は、特に制限されず、例えば、(3-プロモプロピル)トリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン化合物と、上記アミノ基を有する化合物とを、硫酸等の酸触媒存在下、トルエン、キシレン等の溶媒中で反応させる公知の方法が挙げられる。

20

【0040】

原料シリカとシランカップリング剤との合成反応に用いられる溶媒としては、特に制限されず、例えば、水や、その他にも有機溶媒としてメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。この中で好ましくは有機溶媒である。これら溶媒は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。

【0041】

30

例えば、水分散のコロイダルシリカにシランカップリング剤を添加する場合は、シランカップリング剤が溶解する程度に親水性溶媒を加えることが好ましい。親水性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールが挙げられる、この中でも、シランカップリング剤の加水分解により生成するアルコールと同種のアルコールを用いることが好ましい。これは、シランカップリング剤の加水分解により生成するアルコールと同種のアルコールを用いることにより、より容易に溶媒の回収、再利用を行うことができるからである。

【0042】

合成反応の際のシランカップリング剤の使用量の下限は、含有されるシリカのモル数(SiO_2 を1分子とした場合のモル数)を100モル%として、0.1モル%以上であることが好ましく、1モル%以上であることがより好ましく、10モル%以上であることがさらに好ましい。合成反応の際のシランカップリング剤の使用量の上限は、原料シリカのモル数を100モル%として、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましく、80モル%以下であることがさらに好ましい。この範囲であれば、酸性におけるゼータ電位が十分安定し、また、経時的に原料シリカがゲル化することを防止することができる。

40

【0043】

なお、コロイダルシリカなどのコロイド状のシリカを原料として用いる場合、シリカ195gに対して、シランカップリング剤を5mmolを添加することで作成できる。シランカップリング剤の添加量はシリカ195gに対して3mmol~15mmolであるこ

50

とが好ましい。

【0044】

合成反応の際の雰囲気は特に限定されず、空気雰囲気下、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、または真空下などで行うことができる。

【0045】

合成反応時のpHも、特に制限されないが、7以上11以下が好ましい。この範囲であれば、シランカップリング剤が原料シリカと効率よく反応し、シランカップリング剤同士が自己縮合する虞を低減することができる。

【0046】

反応温度の下限は、特に制限されないが、5℃以上であることが好ましく、7℃以上であることがより好ましく、10℃以上であることがさらに好ましい。また、反応温度の上限は、特に制限されないが、100℃以下であることが好ましく、95℃以下であることがより好ましく、90℃以下であることがさらに好ましい。この範囲であれば、シランカップリング剤を効率よく原料シリカと反応させることができる。

10

【0047】

反応時間の下限は、特に制限されないが、1時間以上であることが好ましく、2時間以上であることがより好ましく、3時間以上であることがさらに好ましい。この範囲であれば、シランカップリング剤を効率よく原料シリカと反応させることができる。なお、反応時間の上限も特に制限されないが、作業性の観点から、通常24時間以下である。

【0048】

20

なお、該合成反応は、1段階で行ってもよく、また、反応温度を変えて2段階で行ってもよい。

【0049】

反応終了後、ロータリーエバポレータ等を用いて反応溶媒を減圧留去することにより、目的の特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカを得ることができる。

【0050】

研磨用組成物中のシリカの含有量は、特に制限されないが、好ましくは0.05質量%以上であり、より好ましくは0.1質量%以上であり、さらに好ましくは0.5質量%以上である。シリカの含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の研磨レートが向上する利点がある。

30

【0051】

また、研磨用組成物中のシリカの含有量は、特に制限されないが、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは25質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%以下である。シリカの含有量が少なくなるにつれて、製造コストを削減することができる。

【0052】

[pH調整剤]

本発明の研磨用組成物は、pHを所望の値に調整するために、pH調整剤を含む。pH調整剤としては、下記のような酸またはアルカリが挙げられる。

【0053】

本発明の研磨用組成物において、pH調整剤は、酸およびアルカリのいずれであってもよく、また、無機化合物および有機化合物のいずれであってもよい。酸の具体例としては、例えば、硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸およびリン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸および乳酸などのカルボン酸、ならびにメタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびイセチオン酸等の有機硫酸等の有機酸等が挙げられる。アルカリの具体例としては、アンモニア、エチレンジアミンおよびピペラジンなどのアミン、ならびにテトラメチルアンモニウムおよびテトラエチルアンモニ

40

50

ウムなどの第4級アンモニウム塩、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムなどの金属水酸化物が挙げられる。これらpH調節剤は、単独でもまたは2種以上混合しても用いることができる。

【0054】

これらpH調整剤の中でも、組成物の安定性の観点から、無機酸または金属水酸化物が好ましく、硝酸、硫酸、水酸化カリウムがより好ましい。

【0055】

本発明の研磨用組成物のpHは、好ましくは0.5以上であり、より好ましくは1以上であり、さらに好ましくは2以上である。pHが上昇するにつれ、取扱いが容易になるという利点がある。

10

【0056】

本発明の研磨用組成物のpHは、好ましくは1.2以下であり、より好ましくは1.1.5以下であり、さらに好ましくは1.1以下である。pHが低下するにつれシリカの溶解を抑制できるという利点がある。

【0057】

研磨用組成物中のpH調整剤の含有量は、特に制限されず、上記pHの範囲となるように含有量を適宜選択すればよい。

【0058】

[分散媒または溶媒]

本発明の研磨用組成物は、分散媒または溶媒を含有してもよい。分散媒または溶媒としては有機溶媒、水が考えられるが、中でも水を含むことが好ましい。他の成分の作用を阻害するという観点から、不純物をできる限り含有しない水が好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後フィルタを通して異物を除去した純水や超純水、または蒸留水が好ましい。

20

【0059】

[他の成分]

本発明の研磨用組成物は、必要に応じて、上述の特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカ以外の砥粒（以下、「その他の砥粒」とも称する）、錯化剤、金属防食剤、防腐剤、防カビ剤、酸化剤、還元剤、界面活性剤等の他の成分をさらに含んでもよい。以下、その他の砥粒、酸化剤、防腐剤、防カビ剤について説明する。

30

【0060】

（その他の砥粒）

上記シリカ以外の砥粒は、無機粒子、有機粒子、および有機無機複合粒子のいずれであってもよい。無機粒子の具体例としては、例えばシリカ（ただし、上述の特定の官能基が表面に固定化されたものを除く）、アルミナ、セリア、チタニア等の金属酸化物からなる粒子、窒化ケイ素粒子、炭化ケイ素粒子、窒化ホウ素粒子が挙げられる。有機粒子の具体例としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子が挙げられる。その他の砥粒は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。また、その他の砥粒は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。

【0061】

（酸化剤）

酸化剤は、研磨対象物の表面を酸化し、研磨用組成物による研磨対象物の研磨レートを向上させる。

40

【0062】

酸化剤としては、例えば過酸化物が挙げられる。過酸化物の具体例としては、過酸化水素、過酢酸、過炭酸塩、過酸化尿素、過塩素酸及び過ヨウ素酸等の過ハロゲン酸、ならびに過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が挙げられる。これら酸化剤は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。中でも研磨対象物表面との反応性の観点から、過硫酸塩および過酸化水素が好ましく、過酸化水素が特に好ましい。

50

【0063】

研磨用組成物中の酸化剤の含有量は、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.1質量%以上であり、さらに好ましくは0.3質量%以上である。酸化剤の含有量が多くなるにつれて、研磨対象物の研磨レートがより向上する。

【0064】

また、研磨用組成物中の酸化剤の含有量は、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下であり、さらに好ましくは4質量%以下である。酸化剤の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物の材料コストを抑えることができるのに加え、研磨使用後の研磨用組成物の処理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる。また、酸化剤による研磨対象物表面の過剰な酸化が起こる虞を少なくすることもできる。

10

【0065】

(防腐剤または防カビ剤)

防腐剤または防カビ剤としては、例えば、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンや5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾリン系防腐剤、パラオキシ安息香酸エステル類、及びフェノキシエタノール等が挙げられる。これら防腐剤または防カビ剤は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。

【0066】

本発明の研磨用組成物は一液型であってもよいし、二液型をはじめとする多液型であってもよい。また、本発明の研磨用組成物は、研磨用組成物の原液を水などの希釈液を使って例えば10倍以上に希釈することによって調整し使用されてもよい。

20

【0067】

<研磨用組成物の製造方法>

本発明の研磨用組成物の製造方法は、特に制限されず、例えば、特定の官能基が表面に固定化されてなるシリカ、pH調整剤、および必要に応じて他の成分を、攪拌混合して得ることができる。すなわち、本発明の他の一形態に係る研磨用組成物の製造方法は、下記条件(1)および(2)の少なくとも1つを満たす官能基が表面に固定化されてなるシリカと、pH調整剤とを混合することを含む；条件(1)：前記官能基がアミノ基を有する、条件(2)：前記官能基がハロゲン基を有する。

【0068】

各成分を混合する際の温度は特に制限されないが、10～40℃が好ましく、溶解速度を上げるために加熱してもよい。

30

【0069】

<研磨用組成物の用途>

本発明の研磨用組成物は、Si含有材料を含む層を有する研磨対象物を研磨するのに好適である。Si含有材料としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン(poly-Si)、シリコン酸化物、およびシリコン窒化物といったものが挙げられるが、中でも、本発明の効果がより効率的に得られるという観点から、Si含有材料は、多結晶シリコンまたはシリコン窒化物を含むことが好ましく、シリコン窒化物を含むことがより好ましく、多結晶シリコンおよびシリコン窒化物を含むことがさらに好ましい。

40

【0070】

また本発明の研磨用組成物は、特に、条件(1)(官能基がアミノ基を有する)を満たす場合において、貴金属を含む層を有する研磨対象物を研磨するのに好適である。貴金属としては、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、およびオスミウム(Os)といったものが挙げられる。中でも、これまで高い研磨レートを発現することができなかった、ルテニウム(ルテニウム単体、ルテニウム合金及びルテニウム化合物を含む)であることが好ましい。

【0071】

現在、高速ロジックデバイスにおけるダマシン配線には、銅が配線金属として主に用いられている。そして、銅あるいは銅合金等からなる配線の下層には、層間絶縁膜中への銅

50

拡散防止のために、タンタル、タンタル合金、またはタンタル化合物等からなるバリア層が形成されることが多かったが、近年、バリア層の材料として、ルテニウム、ルテニウム合金、またはルテニウム化合物が検討されている。ルテニウム、ルテニウム合金、またはルテニウム化合物は、タンタル、タンタル合金、またはタンタル化合物に比べ抵抗率が低く、化学的気相成長（CVD）製膜が可能でより細幅配線に対応可能な点で優れている。しかし、ルテニウム、ルテニウム合金、またはルテニウム化合物は銅のような他のダマシン配線金属膜よりも化学的に安定かつ硬度が高いことから研磨が難しいという問題点があった。例えば、特開2008-034818号公報にルテニウム膜研磨用組成物について開示されているが、研磨レートとしてはまだ十分ではなかった。

【0072】

本発明の研磨用組成物を用いることにより、ルテニウム、ルテニウム合金及びルテニウム化合物を研磨する際には高研磨レートを発現させることができる詳細な理由は不明であるが、以下のメカニズムによると推測される。なお、本発明は以下のメカニズムに何ら制限されるものではない。

【0073】

シリカ表面にアミノ基を有する官能基が固定化されることによって、研磨対象物であるルテニウムとアミノ基とが求核付加反応を起こし、ルテニウムとアミノ基とが結合する。するとルテニウム同士の金属結合が弱まり、結合が切れやすくなる。その結果、高い研磨レートが発現するものと推測される。

【0074】

本発明の研磨用組成物は、上記研磨対象物を含む被研磨材料以外の研磨に用いられてもよい。このような被研磨材料の例としては、基板に形成されたガラス等の無機絶縁層、Al、Cu、Ti、W、Ta等を主成分として含有する層、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電層、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザーLED用サファイヤ基板、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等が挙げられる。

【0075】

<研磨方法、基板の製造方法>

本発明の一形態によると、研磨対象物を有する被研磨材料を上記研磨用組成物を用いて研磨する工程を含む研磨方法が提供される。また、本発明の他の一形態によると、上記研磨方法で研磨する工程を含む、基板の製造方法が提供される。

【0076】

本発明の研磨用組成物を用いて、被研磨材料を研磨する際には、通常の金属研磨に用いられる装置や条件を用いて行うことができる。一般的な研磨装置としては、片面研磨装置や両面研磨装置がある。片面研磨装置では、キャリアと呼ばれる保持具を用いて基板を保持し、上方より研磨用組成物を供給しながら、基板の対向面に研磨パッドが貼付した定盤を押し付けて定盤を回転させることにより被研磨材料の片面を研磨する。このとき、研磨パッドおよび研磨用組成物と、被研磨材料との摩擦による物理的作用と、研磨用組成物が被研磨材料にもたらす化学的作用とによって研磨される。研磨パッドとしては、不織布、ポリウレタン、スウェード等の多孔質体を特に制限なく使用することができる。研磨パッドには、研磨液が溜まるような加工が施されていることが好ましい。

【0077】

本発明の研磨方法における研磨条件として、研磨荷重、定盤回転数、キャリア回転数、研磨用組成物の流量、研磨時間が挙げられる。これらの研磨条件に特に制限はないが、例えば、研磨荷重については、基板の単位面積当たり0.1psi以上10psi以下であることが好ましく、より好ましくは0.5以上8.0psi以下であり、さらに好ましくは1.0psi以上6.0psi以下である（この際、1psi=6894.757Paとして換算する）。一般に荷重が高くなればなるほど砥粒による摩擦力が高くなり、機械的な加工力が向上するため研磨レートが上昇する。この範囲であれば、十分な研磨レート

10

20

30

40

50

が発揮され、荷重による基板の破損や、表面に傷などの欠陥が発生することを抑制することができる。定盤回転数、およびキャリア回転数は、10～500rpmであることが好ましい。研磨用組成物の供給量は、被研磨材料の基盤全体が覆われる供給量であればよく、基板の大きさなどの条件に応じて調整すればよい。

【実施例】

【0078】

本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

【0079】

[実施例1～5、比較例1～3]

(アミノ基を有する官能基が表面に固定されてなるシリカ(シリカA)の合成)

原料シリカとして、コロイダルシリカ水溶液1000g(濃度19.5質量%、平均一次粒子径が35nm、平均二次粒子径が68nm)を準備した。別途、シランカップリング剤である(3-アミノプロピル)トリエトキシシランを5mmol(1.12g)秤量し、メタノール50gに溶解させた。

【0080】

コロイダルシリカ水溶液を空気雰囲気下、25℃で、攪拌翼の回転数600rpmで攪拌しながら、上記シランカップリング剤のメタノール溶液を、1ml/minの速度で滴下した。滴下後、溶液のpHが8.0～9.0になるように、pH調整剤(KOH)を用いてpHを調整した。

【0081】

pH調整後、溶液を40℃のエアバスで8時間静置し、その後、60℃のエアバスで12時間静置した。その後、ロータリー式エバポレータにて、メタノールを取り除き、シリカAを得た。

【0082】

得られたシリカAについて、XPS(X線光電子分光)分析を行うことにより、原料シリカとアミノ基を有する官能基とを結合するSi-O-Siの化学結合が形成されていることを確認した。さらに、得られたシリカAについて、FT-IR(フーリエ変換型赤外分光)分析を行うことにより、アミノ基を有していることを確認した。したがって、この2つの分析方法により、シリカAは、シリカの表面にアミノ基を有する官能基が固定化されてなることを確認した。

【0083】

(ハロゲン基を有する官能基が表面に固定されてなるシリカ(シリカC)の合成)

原料シリカとして、コロイダルシリカ水溶液1000g(濃度19.5質量%、平均一次粒子径が35nm、平均二次粒子径が68nm)を準備した。別途、シランカップリング剤である(3-ブロモプロピル)トリメトキシシランを5mmol(1.22g)秤量し、メタノール50gに溶解させた。

【0084】

コロイダルシリカ水溶液を空気雰囲気下、25℃で、攪拌翼の回転数600rpmで攪拌しながら、上記シランカップリング剤のメタノール溶液を、1ml/minの速度で滴下した。滴下後、溶液のpHが8.0～9.0になるように、pH調整剤(KOH)を用いてpHを調整した。

【0085】

pH調整後、溶液を40℃のエアバスで8時間静置し、その後、60℃のエアバスで12時間静置した。その後、ロータリー式エバポレータにて、メタノールを取り除き、シリカCを得た。

【0086】

得られたシリカCについて、XPS(X線光電子分光)分析を行うことにより、原料シリカとハロゲン基を有する官能基とを結合するSi-O-Siの化学結合が形成されていることを確認した。さらに、得られたシリカCについて、FT-IR(フーリエ変換型赤

10

20

30

40

50

外分光) 分析を行うことにより、ハロゲノ基を有していることを確認した。したがって、この2つの分析方法により、シリカCは、シリカの表面にハロゲノ基を有する官能基が固定化されなることを確認した。

【0087】

(研磨用組成物の調製)

研磨用組成物を、下記表1～4に示す組成で、砥粒(シリカ)、pH調整剤、酸化剤を超純水中で混合することにより調製した(混合温度: 約25℃、混合時間: 約10分)。研磨用組成物のpHは、pHメータにより確認した。表中の「—」は未添加であることを示す。

【0088】

10

なお、表1～4に示すシリカBはアミノ基を有する官能基が表面に固定化される前の原料シリカ(コロイダルシリカ; 平均一次粒子径が35nm、平均二次粒子径が68nm)である。

【0089】

(研磨性能評価)

得られた研磨用組成物を用い、研磨対象物を以下の研磨条件で研磨した際の研磨レートを測定した。

【0090】

なお、表1～4の研磨レートの欄は、シリコン窒化物(SiN)、多結晶シリコン(Poly-Si)またはルテニウム(Ru)の研磨レートを測定した結果を示す。

20

【0091】

・研磨条件

研磨機: 200mm用片面CMP研磨機

パッド: ポリウレタン製パッド

圧力: 2.5psi(17.2kPa)

定盤回転数: 60rpm

キャリア回転数: 40rpm

研磨用組成物の流量: 100ml/min

研磨時間: 1分間。

【0092】

30

研磨レートは、以下の式により計算した。

【0093】

【数1】

$$\text{研磨レート}[\text{\AA}/\text{min}] = \frac{\text{研磨前の膜厚}[\text{\AA}] - \text{研磨後の膜厚}[\text{\AA}]}{\text{研磨時間}[\text{min}]}$$

【0094】

SiN及びPoly-Siについては膜厚を光干渉式膜厚測定装置によって求めて、その差を研磨時間で除することにより評価した。Ruについては膜厚を直流4探針法によるシート抵抗の測定から求めて、その差を研磨時間で除することにより評価した。

【0095】

40

研磨レートの測定結果を下記表1～4に示す。なお、本発明においては、Poly-Siの研磨レートをSiNの研磨レートで除した選択比(Poly-Si/SiN)が1以上であることが好ましく、さらに5以上であることがより好ましい。

【0096】

【表 1】

	砥粒		pH調整剤		酸化剤		pH	研磨レート (Å/min)	
	砥粒	濃度 (質量%)	pH調整剤	濃度 (質量%)	酸化剤	濃度 (質量%)		SiN	Poly-Si
実施例1	シリカA	10	硝酸	0.7	—	—	3	6	53
比較例1	シリカB	10	硝酸	0.7	—	—	3	43	40

【0097】

【表 2】

	砥粒		pH調整剤		酸化剤		pH	研磨レート (Å/min)
	砥粒	濃度 (質量%)	pH調整剤	濃度 (質量%)	酸化剤	濃度 (質量%)		Ru
実施例2	シリカA	10	硝酸	0.7	過酸化水素	0.34	3	142
比較例2	シリカB	10	硝酸	0.7	過酸化水素	0.34	3	129

10

【0098】

【表 3】

	砥粒		pH調整剤		酸化剤		pH	研磨レート (Å/min)
	砥粒	濃度 (質量%)	pH調整剤	濃度 (質量%)	酸化剤	濃度 (質量%)		Ru
実施例3	シリカA	10	水酸化カリウム	0.7	過酸化水素	0.34	10	249
比較例3	シリカB	10	水酸化カリウム	0.7	過酸化水素	0.34	10	140

20

【0099】

【表 4】

	砥粒		pH調整剤		pH	研磨レート (Å/min)		選択比 Poly-Si/SiN
	砥粒種	濃度 (質量%)	pH調整剤	濃度 (質量%)		Poly-Si	SiN	
実施例4	シリカC	10	硝酸	0.7	3	53	6	8.8
実施例5	シリカC	10	水酸化カリウム	0.7	10	838	56	15.0
比較例1	シリカB	10	硝酸	0.7	3	40	43	0.9
比較例3	シリカB	10	水酸化カリウム	0.7	10	59	21	2.8

30

【0100】

上記表1の研磨レートの結果から明らかなように、実施例1と比較例1を比べると、実施例1においてSiNに対する研磨レートが抑制されていることが確認された。特に、実施例1では、SiNに対するPoly-Siの研磨選択性が高い（選択比＝8.8）ことが示された。同様に、上記表4の研磨レートの結果から明らかなように、実施例4および5と比較例1および3を比べると、実施例4および5の方がSiNに対するPoly-Siの研磨選択性が高いことが確認された。したがって、本発明の研磨用組成物によると、Si含有材料の研磨レートを十分に制御することができることが示された。

40

【0101】

また、上記表2の研磨レートの結果から、実施例2と比較例2を比べると、実施例2においてRuの研磨レートが上昇していることが確認された。さらに、上記表3の研磨レートの結果から、実施例3と比較例3を比べると、実施例3においてRuの研磨レートが上昇していることが確認された。したがって、本発明の研磨用組成物は、ルテニウムを研磨する際には高研磨レートを発現させることができることが示された。

フロントページの続き

審査官 柴田 啓二

- (56)参考文献 特開2006-152191 (JP, A)
特開2004-244566 (JP, A)
特表2012-515806 (JP, A)
特開2003-277731 (JP, A)
特開2013-102051 (JP, A)
特開2013-089819 (JP, A)
特開2011-216582 (JP, A)
特開2008-141214 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K	3/14
B24B	37/00
H01L	21/304
C09G	1/02