

I299058

公告本

申請日期：

93.4.7

IPC分類

申請案號：

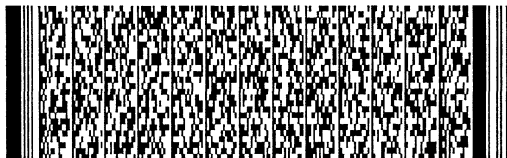
93109571

C09K 7/14, B24B 37/00, H01L 21/304

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	研磨用組合物、研磨用組合物之調整方法、以及研磨方法
	英文	
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 前島邦明
	姓名 (英文)	1. KUNIAKI MAEJIMA
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 東京都江東區龜戶9丁目11番1號 日本化學工業股份有限公司研究開發本部內
	住居所 (英文)	1.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 日本化學工業股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1.
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 東京都江東區龜戶9丁目11番1號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 棚橋純一
	代表人 (英文)	1.



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共3人)	姓 名 (中文)	2. 宮部慎介
	姓 名 (英文)	2. SHINSUKE MIYABE
	國 籍 (中英文)	2. 日本 JP
	住居所 (中 文)	2. 東京都江東區龜戶9丁目11番1號 日本化學工業股份有限公司研究開發本部內
	住居所 (英 文)	2.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共3人)	姓 名 (中文)	3. 泉昌宏
	姓 名 (英文)	3. MASAHIRO IZUMI
	國 籍 (中英文)	3. 日本 JP
	住居所 (中 文)	3. 東京都江東區龜戶9丁目11番1號 日本化學工業股份有限公司研究開發本部內
	住居所 (英 文)	3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

日本 JP

2003/05/06

2003-127626

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

五、發明說明 (1)

【發明所屬之技術領域】

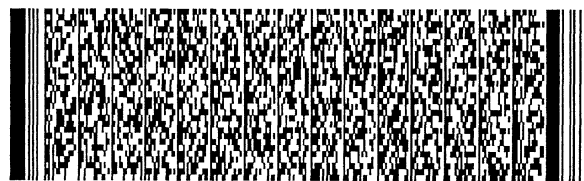
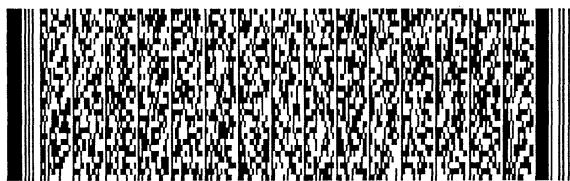
本發明係有關於對磁片玻璃(glass disk)、光罩、半導體晶圓上的二氧化矽絕緣膜、光學玻璃等的以氧化矽為主成分之化合物表面進行研磨之研磨用組合物以及該研磨用組合物的調製方法，以及使用該研磨用組合物之研磨方法。

【先前技術】

在磁片玻璃、光罩、半導體晶圓上的二氧化矽絕緣膜、光學玻璃等的以氧化矽為主成分之化合物表面研磨係使用銻、氧化鋁、二氧化矽(fumed silica)、膠體二氧化矽等。特別是銻對二氧化矽表面有極為優異之作用而得到高研磨速度。銻的研磨速度已確認為二氧化矽研磨劑的10倍以及其優位性是確定的。

另一方面，膠體二氧化矽多半作為晶圓的研磨劑。上述含膠體二氧化矽研磨劑中數十微米的細微氧化矽顆粒由於係以膠體狀分散在pH 9~12的鹼水溶液中，係藉由氧化矽粒子的機械作用，與以鹼溶液侵蝕矽的化學作用的複合作用進行矽精密研磨。矽是容易浸蝕在柔軟且鹼的材料，能以一般膠體二氧化矽與少量的鹼輕易研磨，因而亦有容易刮傷和引起多餘的浸蝕的傾向。

與上述相比，磁片玻璃、光罩、半導體晶圓上的二氧化矽絕緣膜、光學玻璃等的表面非常硬，即使僅僅拋光研磨亦需要晶圓10倍以上的研磨時間、藥劑使用量。研磨劑中使用粒子徑大的二氧化矽，或以高濃度使用二氧化矽之



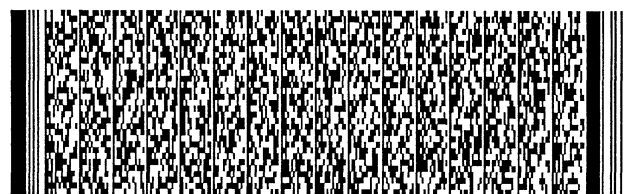
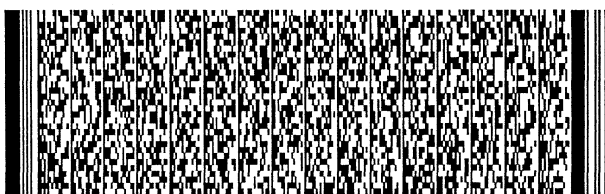
五、發明說明 (2)

使用高濃度的鹼等之手段已被實施，但研磨成本高並不是合理的狀態。

一般而言，磁片玻璃、光罩、半導體晶圓上的二氧化矽絕緣膜、光學玻璃等的步驟，是在合成樹脂發泡體或鹿皮調合成皮革等組成之研磨布展開之定盤上載置被研磨物，按壓迴轉，定量供給氧化銻、膠體二氧化矽等的研磨劑而進行研磨之方法。

以矽為研磨對象之研磨用組合物的專利申請很多，已揭露使用在含有鹼成分之溶液中分散細微膠體狀氧化矽粒子的溶液的基本技術（參照例如專利文獻1）。上述研磨，與在這之前，是使用例如鑽石砥石，或硬質的鋁系砥粒所謂機械研磨不同，其成分鹼的化學作用，具體言之是應用對晶圓等的浸蝕性。即，藉由鹼的腐蝕性，在晶圓等的表面形成薄薄軟質的浸蝕層。藉由係為膠體狀氧化矽粒子的機械作用除去而進行研磨。研磨用組合物溶液的pH，由於是以溶液具有之鹼成分的化學作用進行研磨，因此必須是pH 7以上的鹼性區域。也就是說pH靠近7顯示中性的數值其化學作用力減弱，研磨速度減緩，又靠近pH 14強鹼區域其作用力增強而加快研磨速度。

因此，對於上述研磨，對研磨用組合物溶液的性質是極為重要的因素，其性狀和性質，具體言之是設計浸蝕層的生成速度與除去之研磨速度平衡，必須穩定對長時間變化和溫度變化等之外的要因。特別是，pH穩定的範圍是非常重要的。前述浸蝕層，是藉由研磨用組合物中所含之膠



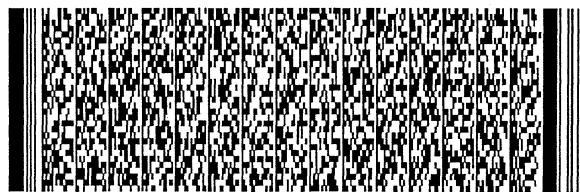
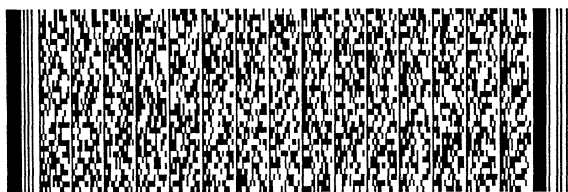
五、發明說明 (3)

體二氧化矽粒子的機械作用被除去的，因此其粒子必須具有適當尺寸。

習知已揭露有各種研磨用組合物作為晶圓等的研磨劑。關於二氧化矽粒子，以揭露有矽膠液(silica sol)以及矽膠(silica gel) (參照例如專利文獻2)。又，已揭露有使用二氧化矽(fumed silica)之水性分散泥漿(slurry)做為半導體晶圓之絕緣層(二氧化矽膜)的研磨劑(參照例如專利文獻3)。細長變形球狀之二氧化矽粒子組成之膠體二氧化矽顯示有高研磨速度(參照例如專利文獻4)，又，球為數珠狀連結形體的二氧化矽粒子組成之膠體二氧化矽顯示有高的矽研磨速度(參照例如專利文獻5)。

市面上有已知2種類以上之粒徑混合系所謂(Syton)之製品，特徵為平均粒子徑40nm具有10~200nm之廣泛粒子分佈(上述使用參照專利文獻6以及7)。粒子任意混合者在製法上無法判斷，但其製品的研磨速度高是近年發現的。但是，過小粒子的存在會造成與其他藥品之混合穩定性的惡化，過大粒子的存在則有刮傷之發生和填入配線溝的疑慮，下一世代必須加以改良。在專利文獻8，即記載使用類似Syton之2種類以上之粒徑的混合系。其中沒有過大粒子的存在，2種類以上之粒徑的混合系優異，哪一種量比在過廣範圍無法判定，且沒有發現無意識使用SYTON之習知技術的進步。

又，本發明人等發現15~30nm與60~100nm之2種類之粒



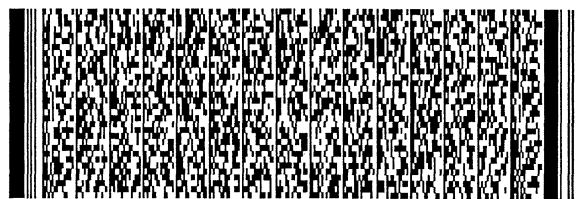
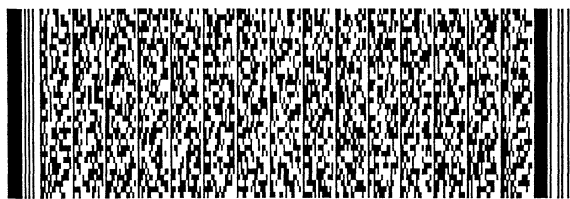
五、發明說明 (4)

徑的特定量比混合系之研磨組合物對矽研磨可發揮高的性能，而進行申請本發明。

如玻璃硬質二氧化矽表面的研磨必須為膠體二氧化矽是最近發現的，已揭露有以研磨除去易殘留於二氧化矽表面之銻粒子之目的而使用膠體二氧化矽之方法（參照專利文獻9以及10）。又，以鑽石砥石研磨時以水取代膠體二氧化矽時可發現刮傷少且平坦疊痕(lapping)（參照專利文獻11）。然而，若不探討有關任一種二氧化矽粒子和藥液的技術，就無法發揮高的研磨性能。

另一方面，針對液組成已有非常多提案是以二氧化矽為研磨對象。上述專利文獻1，即揭露藉由該懸濁液的pH在10.5~12.5的範圍，研磨速度增加。又，已揭露有添加胺類的研磨用組合物（參照例如專利文獻12），由水膠體二氧化矽分子量10萬以上的水溶性高分子水溶性鹽類組成之研磨用組合物（參照例如專利文獻13）。且已揭露有使用以水溶性胺之一種的哌嗪(Piperazine)還有二氧化矽膠體的二氧化矽為基準，含有10~80重量%之研磨用組合物之研磨方法（參照例如專利文獻14）。然而，該等提案之方法在於鹼性的母液中分散膠體二氧化矽或二氧化矽膠等的微細粒子組成之研磨劑的基本構造的溶液中，藉由添加各種添加劑在提高研磨劑的分散性，可增加研磨的穩定性，但不是能長期改善習知的研磨用組合物的研磨速度。

另外已揭露有藉由添加使用酸解離定數的相反數的對數值8.0~12.0之弱酸以及/或弱鹼基，弱酸與強鹼基，弱



五、發明說明 (5)

酸與弱鹼基兩者任一組合作為具有之pH緩衝作用之緩衝溶液之膠體二氧化矽組合物。(參照例如專利文獻15、16、17以及18)緩衝液的使用，雖提供外在條件變化之pH的變化少，且重複使用亦不變化之穩定的研磨用組合物，但pH低研磨速度低，又為了改善上述增加構成緩衝液之成份的濃度，膠體的穩定性惡化黏度增高，最終引起膠化，並不是可穩定使用的商品。

已知有以含有氟化鈣之酸性二氧化矽泥漿作為研磨積體電路上的鈦的方法(參照例如專利文獻19)，以鹼性研磨二氧化矽之方法。習知有在各領域實施之以氟素離子浸蝕二氧化矽表面之方法，但含有氟素離子之膠體二氧化矽組合物是本發明人等的發現。這是因為不能確保膠體的穩定性，而採用在研磨時添加之日內用完的方法。

【專利文獻1】

美國專利編號3328141說明書

【專利文獻2】

美國專利編號3170273說明書

【專利文獻3】

美國專利編號4910155說明書

【專利文獻4】

特開平7-221059號公報

【專利文獻5】

特開平2001-11433號公報

【專利文獻6】



五、發明說明 (6)

美國專利編號3485608說明書

【專利文獻7】

美國專利編號4057939說明書

【專利文獻8】

特開平2002-30274號公報

【專利文獻9】

特開平2000-343390號公報

【專利文獻10】

特開平2001-308050號公報

【專利文獻11】

特開平2001-315061號公報

【專利文獻12】

美國專利編號4169337說明書

【專利文獻13】

特開平2-158684號公報

【專利文獻14】

特開平5-154706號公報

【專利文獻15】

特開平11-315273號公報

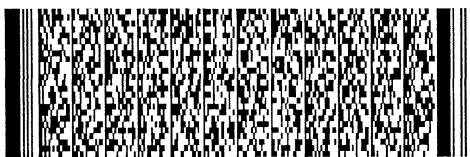
【專利文獻16】

特開平11-302635號公報

【專利文獻17】

特開平11-302634號公報

【專利文獻18】



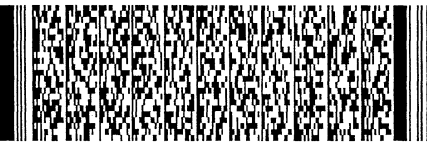
五、發明說明 (14)

表 1

項目		實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
膠體二 氧化矽	40nm 粒子之濃度 (重量%)	9.0	7.0	10.0	5.0	0
	80nm 粒子之濃度 (重量%)	1.0	3.0	0	5.0	10.0
添加劑	KHCO ₃ 濃度 (mol / kg-SiO ₂)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	TMAH 濃度 (mol / kg-SiO ₂)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	NaOH 濃度 (mol / kg-SiO ₂)	0	0	0	0	0
物性	Ph	10.3	10.4	10.3	10.4	10.5
評價	研磨速度 (nm / min)	269	179	115	137	120

[實施例3~6 以及 比較例4~7]

以下記載青板玻璃之表面研磨之範例。青板玻璃是預先以鈾研磨材 (Speedfam 公司 CO#SF620) 研磨者。使用



五、發明說明 (15)

表2所示之內容的研磨組合物實施研磨試驗，其結果記載於表2。

研磨條件係以下列方法實施鏡面研磨。

< 研磨條件 >

研磨裝置：定盤直徑650mm，兩面研磨裝置

定盤迴轉速度：30 rpm

研磨布：Suba 400 (Rodale 公司製造)

負荷重量：150 g/cm²

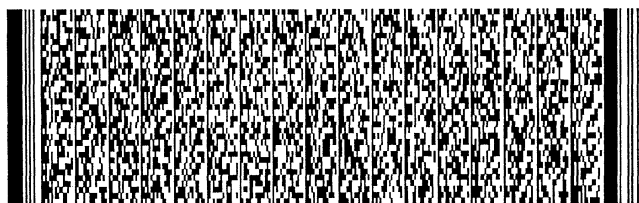
研磨組合物流量：300 ml/分鐘

研磨時間：7分鐘

被加工物：青板玻璃

研磨組合物的pH是以pH計測定。研磨面的評價是在集光燈下以肉眼觀察靄(HAZE)的發生狀態。研磨速度是以研磨前後的白板玻璃的重量差求出厚度變化而換算之。

以實施例3~6可發現，以小粒子配合特定量大粒子可明顯提高研磨速度。在比較例4，只有小粒子以及比較例5~7大粒子的配合比增加可看出研磨速度顯著降低。



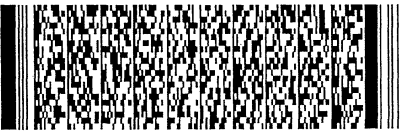
五、發明說明 (16)

表 2

項目	實施例 3						
	實施例 4						
膠體二 氧化矽	40nm 粒子之濃度 (重量%)	9.5	9.0	8.0	7.0	比較例 4	比較例 5
	80nm 粒子之濃度 (重量%)	0.5	1.0	2.0	3.0	0	5.0
添加劑	NaHCO ₃ 濃度 (mol/kg-SiO ₂)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	TMAH 濃度 (mol/kg-SiO ₂)	0.10	0.10	0.10	0	0.10	0.10
	NaOH 濃度 (mol/kg-SiO ₂)	0	0	0	0.10	0	0.10
物性	Ph	10.3	10.3	10.4	10.4	10.3	10.4
評價	研磨速度 (nm/min)	168	192	168	152	120	136
	表面狀態	良好	良好	良好	良好	研磨不足	研磨不足

[實施例4~6 以及 比較例5~8]

以下記載結晶化磁片玻璃的表面研磨的範例。結晶化



五、發明說明 (17)

磁片玻璃是使用預先以鈹研磨 (Speedfam 公司 CO#SF620) 材研磨者。使用表3所示之內容的研磨組合物實施研磨試驗，其結果記載於表3。

研磨條件係以下列方法實施鏡面研磨。

< 研磨條件 >

研磨裝置：定盤直徑650mm，兩面研磨裝置

定盤迴轉速度：30 rpm

研磨布：Suba 400 (Rodale 公司製造)

負荷重量：150 g/cm²

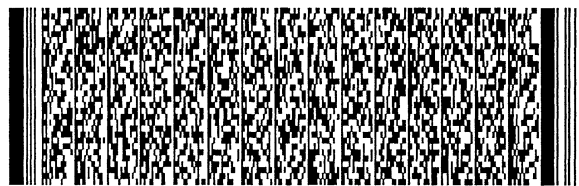
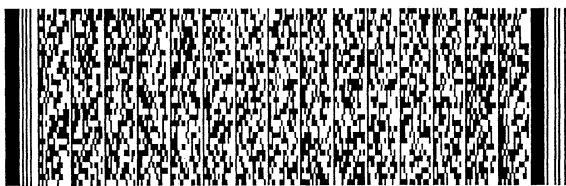
研磨組合物流量：300 ml/分鐘

研磨時間：7分鐘

被加工物：2.5英吋結晶化磁片玻璃

研磨組合物的pH是以pH計測定。研磨面的評價是在集光燈下以肉眼觀察靄的發生狀態。研磨速度是以研磨前後的白板玻璃的重量差求出厚度變化而換算之。

比較比較例8與實施例7可看出，在小粒子中少量配合大粒子可顯著提高研磨速度。又，與實施例7~9比較可看出pH是重要因素，pH高時研磨速度增加，相反地一般要得到相同的研磨速度時pH則必須不改變。實施例10與比較例9可看出氟素離子的效果。氟素離子可促進研磨，但過量時浸食過強導致靄產生。在實施例10氧化矽粒子的濃度增加顯示pH低亦可進行研磨。另一方面，在比較例11氧化矽粒子的濃度降低的場合，顯示即使添加劑多亦無法進行充分研磨。



五、發明說明 (18)

表 3

項目		實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
膠體二 氧化矽	40nm 粒子之濃度 (重量%)	9.0	9.0	9.0	9.0	10.0	9.0	0	18.0
	80nm 粒子之濃度 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	0	1.0	10.0	2.0
	NaHCO ₃ 濃度 (mol/kg-SiO ₂)	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.06
	TMAH 濃度 (mol/kg-SiO ₂)	0.10	0	0.06	0.06	0.10	0.06	0.06	0.03
	NaOH 濃度 (mol/kg-SiO ₂)	0	0.12	0	0	0	0	0	0
	KF 濃度 (mol/kg-SiO ₂)	0	0	0	0.06	0	0.20	0	0
	Ph	10.3	10.7	9.9	9.9	10.3	9.9	9.9	9.7
物性	研磨速度 (mm/min)	176	190	144	224	104	280	120	270
評價	表面狀態	良好	良好	良好	良好	研磨不足	片面 有露發生	研磨不足	良好

再者，本發明不限定於上述實施型態。上述時施型態，僅為範例，具有與本發明之申請專利範圍記載之技術



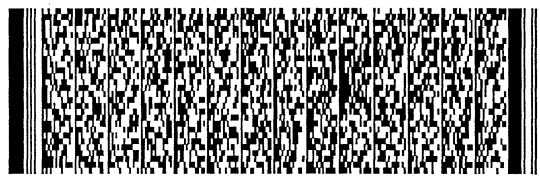
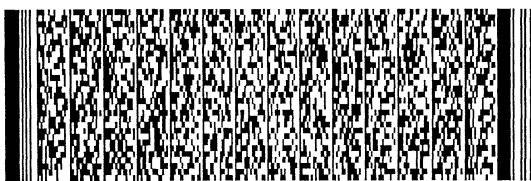
五、發明說明 (19)

思想實質上相同構造，亦能達到相同的作用效果，皆包含在本發明之技術範圍。

例如，在上述研磨步驟是顯示玻璃的研磨，但顯像用面板和氧化矽膜的研磨亦可使用本發明之研磨劑。

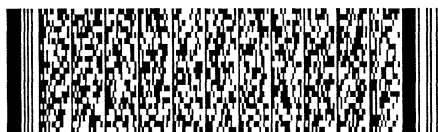
【發明之效果】

如以上說明，本發明之研磨組合物，由膠體溶液所組成，其中該膠體溶液中，可明確區分平均一次粒子徑40~60nm與60~100nm之2種類的氧化矽粒子是以1:0.05~ 1:0.3的重量比的比例存在，且對整體研磨用組合物之氧化矽粒子的濃度是在5~40重量%的範圍，其中該膠體溶液是在pH 9.7~10.7之間具有緩衝作用之鹽溶解之緩衝溶液調製的，上述組合物是在小粒子配合特定量大粒子而顯著提高研磨速度，再利用pH緩衝作用穩定化，例如使用上述進行二氧化矽玻璃之表面研磨的場合，研磨速度增快，且研磨表面狀態良好，可大幅改善習知的問題點。再者本發明之研磨用組合物的成分中還包括0.01~0.1 mol/kg-SiO₂之氟素離子或氟素配位之陰離子做為氟素而更提高研磨速度。



圖式簡單說明

第1圖係顯示使用變化大粒子與小粒子之重量比的研磨用組合物，研磨白玻璃表面（主面）時的研磨速度（nm/min）。



四、中文發明摘要 (發明名稱：研磨用組合物、研磨用組合物之調整方法、以及研磨方法)

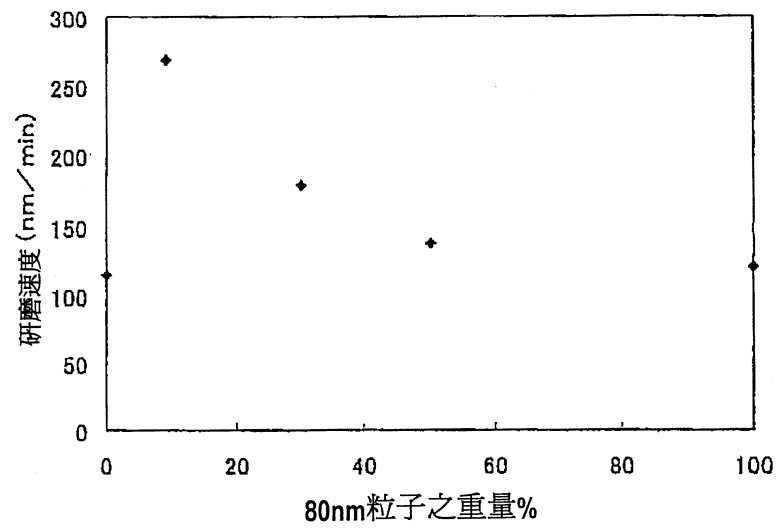
本發明係有關於快速平滑研磨氧化矽為主成分之表面的研磨用組合物以及該研磨用組合物之調製方法以及使用該研磨組合物之研磨方法。

本發明之研磨組合物是由可明確區分平均一次粒子徑40~60nm與60~100nm之2種類的氧化矽粒子以1:0.05~1:0.3的重量比的比例存在，且對整體研磨用組合物之氧化矽粒子的濃度是在5~40重量%的範圍之膠體溶液所組成，其中該膠體溶液是以在pH 9.7~10.7之間具有緩衝作用之鹽溶解之緩衝溶液調製的。再者上述組合物的成分中還包括0.01~0.1 mol/kg-SiO₂之氟素離子或氟素配位之陰離子做為氟素。若使用上述組合物，研磨例如磁片玻璃的表面，研磨速度增快，且表面平滑性良好。

本案若有化學式，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

五、英文發明摘要 (發明名稱：)





第 1 圖

六、指定代表圖

(一)、本案代表圖為：第___1___圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無



五、發明說明 (7)

特開平2000-158329號公報

【專利文獻19】

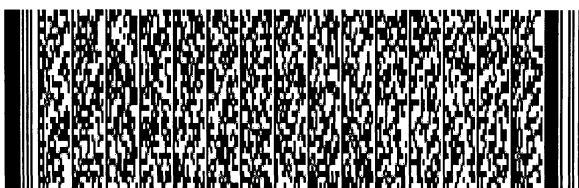
美國專利編號5340370說明書

【發明內容】

近年隨著電子電路的集積度提高、光罩、半導體晶圓上的二氧化矽絕緣膜、光學玻璃等必須有高度的平坦化。再者，為了提高生產效率，研磨速度提高且穩定，較佳是有成本優點高的研磨用組合物以及研磨方法。

本發明人等有鑒於習知的研磨用組合物所具有之問題點，進行詳細研究，發現以包含具有特定之粒度的氧化矽粒子之膠體，即膠體二氧化矽之鹼性水溶液，具有pH之緩衝作用，以特定之離子構造，達到穩定的高速加工之目的，而完成本發明，其目的為提供pH變化少，且研磨速度高速，重複使用以能夠進行變化少之穩定的研磨之研磨用組合物以及使用該研磨用組合物之以氧化矽為主成分之表面的研磨方法。

上述之目的，可藉由使用由膠體溶液所組成之研磨用組合物，其適用於磁片玻璃、光罩、半導體晶圓上的二氧化矽絕緣膜、光學玻璃等的以氧化矽為主成分之化合物表面研磨，其中該膠體溶液中包含小粒子與大粒子之二種的氧化矽粒子，該小粒子的平均一次粒子徑為40nm以上、60nm以下，而上述大粒子的平均一次粒子徑為超過60nm、100nm以下，上述小粒子比上該大粒子的重量比是以1:0.05~1:0.3的比例存在，且對整體研磨用組合物之氧



五、發明說明 (8)

化矽粒子的濃度是在5重量%以上、不滿20重量%的範圍，其中該膠體溶液是以在pH 9.7~10.7之間具有緩衝作用之鹽溶解之緩衝溶液調製的；且上述研磨用組合物更包含 $0.01\sim 0.1\text{mol/kg-SiO}_2$ 之氟素離子或氟素配位之陰離子做為氟素。

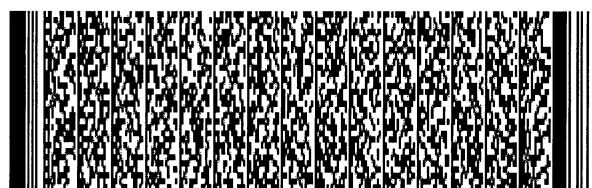
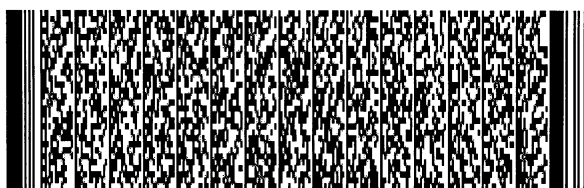
本發明之另一目的，是藉由在研磨布展張之定盤上載置具有二氧化矽表面之被研磨物，一邊按壓迴轉並供給研磨劑而進行被研磨物之主面的研磨的方法，或使用具有表面貼附研磨布之研磨元件的研磨裝置，使該研磨元件與具有氧化矽主成分之表面的被研磨物的端部接觸，並使研磨元件以及/或被研磨物迴轉，定量供給上述之研磨用組合物於端面部分，而進行被研磨物的研磨之方法而達成。

【實施方式】

本發明之研磨用組合物，是由可明確區分平均一次粒子徑40nm以上、60nm以下與超過60nm、100nm以下之2種類的氧化矽粒子以1:0.05~ 1:0.3的重量比的比例存在之膠體溶液所組成，且對整體研磨用組合物之氧化矽粒子的濃度是在5重量%以上、不滿20重量%的範圍，其中該膠體溶液是以在pH 9.7~10.7之間具有緩衝作用之鹽溶解的緩衝溶液調製的。

本發明是選定與研磨對象之材質適當浸蝕之藥劑顯示最高研磨速度之氧化矽粒子，且改良其組合物者。

主要的氧化矽粒子是在粒子徑小的氧化矽粒子，少量加上大粒子徑的氧化矽粒子之混合粒子系。小的氧化矽粒



五、發明說明 (9)

子比30nm小時研磨速度不足，大的粒子超過100nm時雖不會影響作為研磨用組合物之性能，但粗大粒子沈降難以確保製品的長時穩定性，對價格亦不利。又，即使有2種類之中間粒子徑的氧化矽存在，與僅有小粒子的場合研磨特性不會改變，因為僅對價格不利，較佳是沒有上述存在。

重量比必須是1:0.05~1:0.3。僅有40nm以上、60nm以下之粒子徑的氧化矽粒子的場合以及只有超過60nm、100nm以下之粒子徑之氧化矽粒子之場合相比較，發現重量比為1:0.05~1:0.3之混合粒子系有高的研磨速度。60~100nm之粒子徑之氧化矽粒子未滿重量比0.05，研磨速度提高的效果不足，比0.3多則發現有相反效果。上述現象記載於第1圖。

第1圖是顯示使用對研磨用組合物全體之氧化矽粒子的濃度為10重量% pH為10.3的膠體溶液，並使大粒子（80nm之粒子徑的粒子）與小粒子（40nm之粒子徑的粒子）的重量比變化時的白玻璃表面的研磨速度（研磨速度：nm/min）。只有小粒子或大粒子發現120nm/min程度的研磨速度，在小粒子中僅添加大粒子，研磨速度顯著提高得到最高270nm/min的研磨速度。總之2種粒子的配合比與研磨速度並不是直線關係，發現在特定配合區域具有極大值。上述事例尚未被揭露，是本發明之最大構成要素。

在本發明，對氧化矽之研磨用組合物的濃度，實際研磨時氧化矽粒子的濃度為5重量%以上、不滿20重量%是極為重要的，在上述範圍可依照研磨對象的種類，容許之研



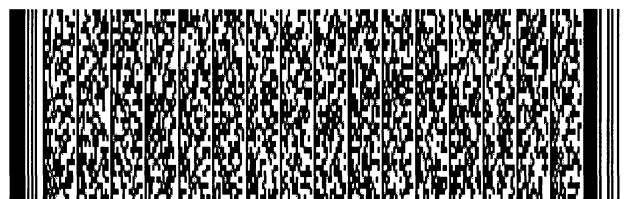
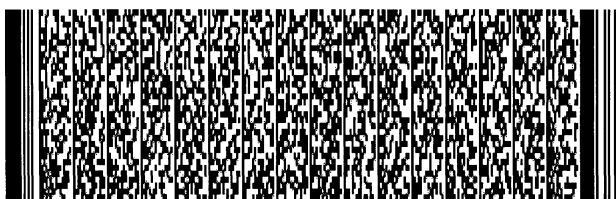
五、發明說明 (10)

磨時間決定濃度。一般而言，研磨劑之濃度高研磨速度就高，但是研磨記得濃度與研磨量不成比例。在低濃度長時間研磨會消耗較少研磨劑。但是，在不滿5重量%多餘的時間在現實無法實現，約20重量%以上之高濃度化之效果減弱，研磨劑消耗對經濟性不利。比40重量%高濃度，在研磨部位之外附著之膠體容易乾燥，易導致乾燥的二氧化矽粉被傳到研磨部位與產生刮傷之不良品發生的原因。

在本發明研磨用組合物的pH主要是在9.7~10.7的範圍。pH未滿9.7研磨速度顯著降低到實用範圍之外。pH比10.7高時，氧化矽粒子開始凝集因此研磨用組合物的穩定性降低也在實用範圍之外。

因此，上述pH必須考慮摩擦、熱、與外氣之接觸或與其他成分的混合等之外的條件而容易變化，在本發明研磨用組合物之溶液本體，pH的變化幅度必須小而能成為所謂緩衝作用強的液體。

形成本發明之緩衝溶液之離子，舉例如陰離子，鹽酸、硝酸、氟酸、硫酸等的強酸和硼酸、碳酸、磷酸以及水溶性之有機酸等的弱酸，或該等混合物。特別適合的是碳酸離子或碳酸氫離子。陽離子舉例如鈉、鈣等的鹼金屬離子，胺、膽鹼(choline)、四甲基銨等的銨離子、乙烯二胺、吡嗪等的銨類離子等對氫氧離子顯示有鹼性者，或該等混合物亦可。特別較佳是鈣離子和四甲基銨離子和該等的混合物。本發明所述之緩衝溶液，是以上述之離子的組合形成的酸、鹼、鹽而添加的，成為離子解離的狀態以



五、發明說明 (11)

及未解離狀態共存之溶液，其特徵是即使混入少量的酸或鹽基，pH 的變化亦少。

再者本發明之組合物在上述之組合物之成分中還有氟素離子或氟素配位之陰離子作為氟素而含有 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/kg-SiO}_2$ 。該研磨用組合物發現能再提高研磨速度。氟素離子亦可添加氟酸，亦可添加上述之各鹽基的氟化物。氟素配位之陰離子，可為四氟基硼酸離子和六氟矽酸離子。該等可以以氧化矽 $15 \sim 65$ 重量%的濃厚原液添加，但使用原液之每次稀釋而調整亦可。作為氟素的氟素離子或氟素配位之陰離子在 $0.01 \text{ mol/kg-SiO}_2$ 以下不能得到充分的研磨速度。 $0.01 \text{ mol/kg-SiO}_2$ 以上的添加，發現浸蝕過強時而得到平坦鏡面。較佳是 $0.01 \sim 0.06 \text{ mol/kg-SiO}_2$ 。

在上述研磨方法，研磨用組合物的定量供給液是使用 1 次就廢棄，是經濟不利的，較佳是可循環使用供給液。即，使一定量的研磨用組合物循環而供給到研磨裝置的研磨部，研磨以複數枚的研磨對象之方法經濟性亦良好。為了改良本發明之研磨用組合物，可並用界面活性劑、分散劑、沈降防止劑、研磨促進劑等的添加劑。界面活性劑、分散劑、沈降防止劑、研磨促進劑舉例如水溶性的有機物、無機層狀化合物、氟素系鹽類等。又，本發明之研磨用組合物是水溶液，但亦能添加有機溶媒。本發明之研磨用組合物，亦可以在研磨時混合膠體二氧化矽以及鹽基與添加劑與水而調製。又，一般是調製氧化矽粒子的濃度在 $25 \sim 65$ 重量%的範圍的組合物，多半是以水或水與有機溶



五、發明說明 (12)

媒的混合物稀釋而使用。

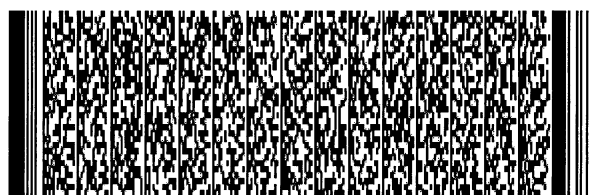
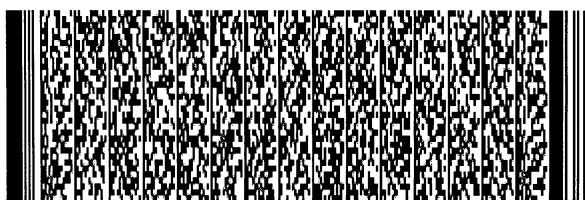
以下所述之實施例以及比較例是用以具體說明本發明之研磨用組合物，但不用以限定本發明。而實施例1~9及實施例11為參考例。在實施例以及比較例使用之研磨用組合物是以如下方法調製之。平均一次粒子徑40nm與80nm的膠體二氧化矽（濃度40重量%）是使用市售品。各個平均一次粒子徑是以氮素吸著BET方法測量氧化矽之比表面積，假定氧化矽粒子為真球而算出，其數值確認為40nm與80nm。又，以TEM照相，確認最大粒子與最小粒子是在平均粒子徑 $\pm 20\%$ 的範圍，粒度分佈極為狹小。

構成緩衝液的成分，氫氧化四甲基銨是使用市售的20%水溶液，碳酸氫鈣、碳酸氫鈉、碳酸鈉、氫氧化鈉、氟化鈣是使用試藥。

構成緩衝液之成分是預先溶解於純水中，再添加膠體二氧化矽，最後加入純水調製成既定的氧化矽濃度，作為使用液。構成緩衝液成分的使用量，是以研磨組合物中的氧化矽1kg中添加之莫耳數（mol/kg-SiO₂）表示之。又，氟化鈣是溶解於最後添加之純水之中而調製。

[實施例1~2以及比較例1~3]

以下記載光學用白板玻璃的表面研磨之範例。白板玻璃係使用市售品預先以砂紙研磨角落邊緣。使用表1所示之研磨劑組合物實施研磨試驗，其結果記載於表1。研磨組合物的pH是以pH計測定，研磨速度是以研磨前後的白板玻璃的重量差求出厚度變化而換算之。



五、發明說明 (13)

研磨條件係以下列方法實施鏡面研磨。

< 研磨條件 >

研磨裝置：定盤直徑200mm，片面研磨裝置

定盤迴轉速度：150rpm

研磨布：Suba 400 (Rodale 公司製造)

負荷重量：223g/cm²

研磨組合物流量：20ml/分鐘

研磨時間：10分鐘

被加工物：白板玻璃

以實施例以及比較例可發現，以小粒子配合特定量大粒子可明顯提高研磨速度。



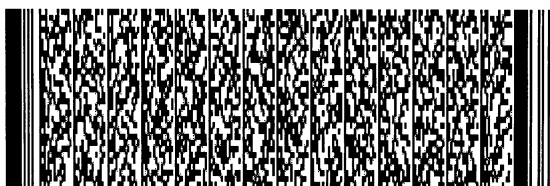
六、申請專利範圍

1. 一種研磨用組合物，適用於磁片玻璃、光罩、半導體晶圓上的二氧化矽絕緣膜、光學玻璃等的以氧化矽為主成分之化合物表面研磨，由膠體溶液所組成，其中該膠體溶液中包含小粒子與大粒子之二種的氧化矽粒子，該小粒子的平均一次粒子徑為40nm以上、60nm以下，而該大粒子的平均一次粒子徑為超過60nm、100nm以下，該小粒子比上該大粒子的重量比是以1:0.05~1:0.3的比例存在，且對整體研磨用組合物之氧化矽粒子的濃度是在5重量%以上、不滿20重量%的範圍，其中該膠體溶液是以在pH 9.7~10.7之間具有緩衝作用之鹽溶解之緩衝溶液調製的；且該研磨用組合物更包含0.01~0.1mol/kg-SiO₂之氟素離子或氟素配位之陰離子做為氟素。

2. 一種如申請專利範圍第1項所述之研磨用組合物的調製方法，其包含一步驟，將做為研磨用組合物之平均一次粒子徑40nm以上、60nm以下與超過60nm、100nm以下的範圍之2種類的氧化矽粒子之膠體溶液以1:0.05~1:0.3的重量比混合。

3. 一種如申請專利範圍第2項所述之研磨用組合物的調製方法，其包含一步驟，使用水或含有鹽類之水溶液進行稀釋，成為對研磨用組合物整體之氧化矽粒子的濃度為5重量%以上、不滿20重量%的範圍，且pH為9.7~10.7的膠體溶液做為研磨用組合物。

4. 一種研磨方法，藉由使用如申請專利範圍第1項所述之研磨用組合物研磨表面以氧化矽為主成分之化合物組



六、申請專利範圍

成之被研磨物。

5. 一種研磨方法，在合成樹酯發泡體或麂皮調合成皮革等組成之研磨布張開之定盤上載置以氧化矽為主成分之化合物組成之被研磨物，使按壓迴轉，並供給如申請專利範圍第1項所述之研磨用組合物而研磨被研磨物的主面。

6. 一種研磨方法，使用具有表面貼附研磨部之研磨元件的研磨裝置，使該研磨元件接觸以氧化矽為主成分之化合物組成之被研磨的端面，使研磨元件以及/或被研磨物迴轉，並供給如申請專利範圍第1項所述之研磨用組合物於端面部分而研磨被研磨物。

