

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4042906号  
(P4042906)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int.Cl.

F 1

C09K 3/14 (2006.01)  
B24B 37/00 (2006.01)  
H01L 21/304 (2006.01)C09K 3/14 550D  
C09K 3/14 550Z  
B24B 37/00 H  
H01L 21/304 622D

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願2003-127626 (P2003-127626)

(22) 出願日

平成15年5月6日(2003.5.6)

(65) 公開番号

特開2004-331753 (P2004-331753A)

(43) 公開日

平成16年11月25日(2004.11.25)

審査請求日

平成17年9月27日(2005.9.27)

(73) 特許権者 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(74) 代理人 100110423

弁理士 曽我 道治

(74) 代理人 100084010

弁理士 古川 秀利

(74) 代理人 100094695

弁理士 鈴木 憲七

(74) 代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(74) 代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】研磨用組成物、研磨用組成物の調整方法および研磨方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ガラスディスク、フォトマスク、半導体ウェーハ上のシリカ絶縁膜又は光学ガラスの酸化珪素を主成分とする化合物表面の研磨を行なう研磨用組成物であつて、小さい粒子と大きい粒子との2種類の酸化珪素粒子を含み、該小さい粒子は平均一次粒子径が40nm以上60nm以下で、該大きい粒子は平均一次粒子径が60nmを超え100nm以下で、該小さい粒子と該大きい粒子とは重量比において1:0.05~1:0.3の割合で存在し、かつ研磨用組成物全体に対する酸化珪素粒子の濃度が5重量%以上20重量%未満の範囲にあるコロイド溶液から成り、該コロイド溶液が、pH9.7~10.7の間で緩衝作用を有する塩の溶解した緩衝溶液として調製され、更に、フッ素イオンもしくはフッ素が配位した陰イオンをフッ素として0.01~0.1mol/kg-SiO<sub>2</sub>含有することを特徴とする研磨用組成物。

## 【請求項 2】

研磨用組成物として平均一次粒子径が40nm以上60nm以下と、60nmを超え100nm以下の範囲にある2種類の酸化珪素粒子のコロイド溶液を重量比において1:0.05~1:0.3の割合で混合する工程を含むことを特徴とする請求項1に記載の研磨用組成物の調製方法。

## 【請求項 3】

研磨用組成物として、さらに水、または塩類を含んだ水溶液で希釈することにより研磨用組成物全体に対する酸化珪素粒子の濃度が5重量%以上20重量%未満の範囲、かつp

H 9.7 ~ 10.7 のコロイド溶液とする工程を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の研磨用組成物の調製方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の研磨用組成物を用いて表面が酸化珪素を主成分とする化合物よりなる被研磨物を研磨する研磨方法。

【請求項 5】

合成樹脂発泡体あるいはスウェード調合成皮革等よりなる研磨布を展張した定盤上に酸化珪素を主成分とする化合物よりなる被研磨物を載置し、押圧回転させながら、請求項 1 に記載の研磨用組成物を供給して被研磨物の主面を研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項 6】

表面に研磨布を貼付した研磨部材を有する研磨装置を使用して、該研磨部材に酸化珪素を主成分とする化合物よりなる被研磨物の端面を接触させ、研磨部材および / または被研磨物を回転させながら、請求項 1 に記載の研磨用組成物を端面部分に供給して被研磨物を研磨することを特徴とする研磨方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、ガラスディスク、フォトマスク、半導体ウェーハ上のシリカ絶縁膜、光学ガラス等の酸化珪素を主成分とする化合物表面の研磨を行なう研磨用組成物および該研磨用組成物の調製方法、および該研磨用組成物を用いた研磨方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

ガラスディスク、フォトマスク、半導体ウェーハ上のシリカ絶縁膜、光学ガラス等の酸化珪素を主成分とする化合物表面の研磨にはセリア、アルミナ、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカなどが用いられてきた。特にセリアはシリカ表面に特異的に作用し極めて高い研磨速度を得ることが出来る。セリアの研磨速度はシリカ系研磨剤の 10 倍にもおよびその優位性は確固となっている。

【0003】

一方、コロイダルシリカはシリコンウェーハの研磨剤として多用されている。このコロイダルシリカ含有研磨剤は数十ナノメータの微細酸化珪素砥粒が pH 9 ~ 12 程度のアルカリ水溶液中にコロイド状に分散したもので、酸化珪素粒子による機械的作用と、アルカリ溶液によりシリコンを浸蝕する化学的作用の複合作用によりシリコン精密研磨が行われる。シリコンは柔らかくアルカリにも浸食されやすい材料で、通常のコロイダルシリカと少量のアルカリで容易に研磨でき、逆に、傷（スクラッチ）を付けないことや、余剰の浸食（シミ）を起こさない方に注意が向けられている。

30

【0004】

これに比べて、ガラスディスク、フォトマスク、半導体ウェーハ上のシリカ絶縁膜、光学ガラス等の表面は非常に硬く、仕上げ研磨だけで比較してもウェーハの 10 倍以上の研磨時間、薬剤消費が必要になる。研磨剤に粒子径の大きいシリカを使うとか、シリカを高濃度で使用するとか pH を 11 以上にするほどの高濃度のアルカリを使用するなどの力ずくの手段は講じられてはいるが、研磨コストを高くするばかりで合理的と言える状態ではない。

40

【0005】

一般的な、ガラスディスク、フォトマスク、半導体ウェーハ上のシリカ絶縁膜、光学ガラス等の工程は、合成樹脂発泡体あるいはスウェード調合成皮革等よりなる研磨布を展張した定盤上に被研磨物を載置し、押圧回転しつつ、酸化セリウム、コロイダルシリカなどの研磨剤を定量的に供給しながら研磨を行なう方法が一般的である。

【0006】

研磨用組成物としてシリコンを研磨対象にした出願は多く、アルカリ成分を含んだ溶液に微細なコロイド状酸化珪素粒子を分散した溶液を使用する基本技術が提示されている（例

50

えば、特許文献 1 参照）。この研磨は、その前までの、例えばダイヤモンド砥石を使用したり、あるいは硬質なアルミナ系砥粒を用いた所謂機械的な研磨とは異なるものであって、その成分であるアルカリの化学的作用、具体的にはウェーハ等に対する浸蝕性を応用したものである。すなわち、アルカリの腐食性により、ウェーハ等の表面に薄い軟質の浸蝕層が形成される。その薄層を微細なコロイド状酸化珪素粒子の機械的作用により除去してゆくことにより研磨が進むのである。研磨用組成物溶液の pH は、溶液が持つアルカリ成分の化学的作用により研磨が進むのであるから、pH が 7 以上のアルカリ性領域になければならない。すなわち pH が 7 の中性を示す数値に近くなるにつれその化学作用の力は弱くなり、研磨速度は遅くなるし、また、pH 1.4 に近い強アルカリ領域になるに従ってその力は強くなり研磨速度は速くなる。

10

#### 【0007】

従って、このような研磨においては、研磨用組成物溶液の性質が極めて重要なファクターとなり、その性状や性質、具体的にはその浸食層の生成速度とそれを除去する研磨速度がバランス良く設計されていて、経時変化や温度変化などの外的要因に対して安定でなくてはならない。特に pH が安定した範囲にあることが大変重要である。また、前記浸蝕層は、研磨用組成物中に含有されるコロイド状酸化珪素粒子の機械的作用によって除去されるのであるから、その粒子は適度なサイズを有するものでなくてはならない。

#### 【0008】

従来、様々な研磨用組成物がウェーハ等の研磨剤として提案されている。シリカ粒子に関しては、シリカゾルおよびシリカゲルが研磨剤として提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。また、半導体ウェーハの絶縁層（シリカ膜）の研磨剤としてフュームドシリカの水性分散スラリーの使用が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。細長く歪んだ球状のシリカ粒子からなるコロイダルシリカが高い研磨速度を示すことが（例えば、特許文献 4 参照），また、球が数珠状につながった形体のシリカ粒子からなるコロイダルシリカが高いシリコン研磨速度を示すことが開示されている（例えば、特許文献 5 参照）。

20

2 種類以上の粒径の混合系については古くからサイトン（Sytton）という製品が市販されており、平均粒子径は 40 nm だが 10 ~ 200 nm のブロードな粒子分布であることが特徴になっている（この使用については特許文献 6 および 7 参照）。粒子が任意に混合された物か製法上の偶然なのは判然としないが、この製品の研磨速度が高いことは近年見直されている。しかし、小さすぎる粒子の存在は他の薬品との混合安定性を悪くしており、大きすぎる粒子の存在はスクラッチの発生や配線溝への填り込みなどの懸念を抱えており、次世代への改良の必要性がある。特許文献 8 には、サイトンとよく似た 2 種類以上の粒径の混合系の使用が記載されている。それには、大きすぎる粒子の存在はないが、2 種類以上の粒径の混合系であれば良いとされており、どのような量比かは範囲が広すぎて判然とせず、サイトンを無意識に使用していた旧来の技術からの進歩は見られない。また、本発明者らは 15 ~ 30 nm と 60 ~ 100 nm の 2 種類の粒径の特定量比混合系の研磨組成物がシリコン研磨に高い性能を発揮することを見出し、すでに出願を行っている。

30

ガラスのような硬質シリカ表面の研磨にコロイダルシリカが必要とされてきたのは比較的最近で、シリカ表面に残留しやすいセリア粒子を研磨除去するのを目的としてコロイダルシリカを使用する方法が提案されている（例えば、特許文献 9 および 10 参照）。また、ダイヤモンド砥石でガラスを研磨するときにコロイダルシリカを水の代わりに使用すると傷の少ない平坦なラッピングが出来ることが提案されている（例えば特許文献 11 参照）。しかしながら、いずれもシリカ粒子や薬液に関する技術的探求がなされておらず、コロイダルシリカに高い研磨性能を発揮させるには至っていない。

40

#### 【0009】

一方、液組成においてはシリコンを研磨対象にして非常に多くの提案がなされている。上記特許文献 1 では、該懸濁液の pH を 10.5 ~ 12.5 の範囲内にすることにより、研磨速度が増大する事が開示されている。また、アミン類を添加した研磨用組成物（例えば、特許文献 12 参照），水、コロイダルシリカ、分子量 10 万以上の水溶性高分子、水溶

50

性塩類からなる研磨用組成物（例えば、特許文献13参照）が提案されている。さらに水溶性アミンの一種であるピペラジンを、シリカゾルまたはシリカゲルのシリカ基準にて、10～80重量%含む研磨用組成物を使用した研磨方法が提案されている（例えば、特許文献14参照）。しかしながら、これら提案されている方法は、アルカリ性の母液にコロイダルシリカあるいはシリカゲル等の微細粒子からなる研磨剤を分散させた基本構造の溶液に、様々な添加剤を加えることにより研磨剤の分散性を上げたり、研磨の安定性を図ったりするものであって、従来の研磨用組成物の研磨速度を画期的に改善するようなものではない。

【0010】

そこで、酸解離定数の逆数の対数値が8.0～12.0の弱酸および/または弱塩基を使用して、弱酸と強塩基、強酸と弱塩基あるいは弱酸と弱塩基の何れかの組み合わせのものを添加することによりpHの緩衝作用を有する緩衝溶液としたコロイダルシリカ組成物が提案されている。（例えば、特許文献15、16、17および18参照）緩衝液の使用は、外的条件の変化によるpHの変化が少なく、繰り返し使用においても変化の少ない安定した研磨用組成物を提供しているが、pHが低くなる分だけ研磨速度が低くなり、また、それを改善するために緩衝液を構成する成分の濃度を高くすると、コロイドの安定性が悪くなり経時的に粘度が高くなり、最終的にはゲル化を起こし、安定使用できる商品にはならない。

【0011】

集積回路上のチタンを研磨する方法としてフッ化カリを含有する酸性シリカスラリーが知られているが（例えば特許文献19参照），アルカリ性でシリカを研磨する方法には触れていない。シリカ表面をフッ素イオンで浸食する方法は各分野で実施されており周知の技術であるが、フッ素イオン含有のコロイダルシリカ組成物は本発明者らの先願に見られるだけである。これはコロイドの安定性が確保できないためであり、研磨時に添加してその日の内に使い切ってしまう方法が採用されている。

【0012】

【特許文献1】

米国特許第3328141号明細書

【特許文献2】

米国特許第3170273号明細書

【特許文献3】

米国特許第4910155号明細書

【特許文献4】

特開平7-221059号公報

【特許文献5】

特開2001-11433号公報

【特許文献6】

米国特許第3485608号明細書

【特許文献7】

米国特許第4057939号明細書

【特許文献8】

特開2002-30274号公報

【特許文献9】

特開2000-343390号公報

【特許文献10】

特開2001-308050号公報

【特許文献11】

特開2001-315061号公報

【特許文献12】

米国特許第4169337号公報

10

20

30

40

50

## 【特許文献 13】

特開平 2 - 158684 号公報

## 【特許文献 14】

特開平 5 - 154760 号公報

## 【特許文献 15】

特開平 11 - 315273 号公報

## 【特許文献 16】

特開平 11 - 302635 号公報

## 【特許文献 17】

特開平 11 - 302634 号公報

10

## 【特許文献 18】

特開 2000 - 158329 号公報

## 【特許文献 19】

米国特許第 5340370 号明細書

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

特に、近年電子回路の高集積化およびウェーハ自体の大型化に伴いガラスディスク、フォトマスク、半導体ウェーハ上のシリカ絶縁膜、光学ガラス等の高度な平坦化が必須となっている。さらに、生産効率を向上させるため、研磨速度が高くかつ安定しており、コストメリットの高い研磨用組成物および研磨方法が望まれている。

20

## 【0014】

本発明者等は上述の、従来の研磨用組成物が持つ問題点に鑑み、鋭意研究を行ない、研磨用組成物溶液として、特定の粒度を有する酸化珪素の粒子を含むコロイド、すなわちコロイダルシリカのアルカリ性水溶液であって、pHの緩衝作用を有し、特定のイオン構成を構築することで、安定した高速加工が達成されることを見出し、本発明を完成するに至ったものであり、その目的となすところは pH の変化が少なく、かつ研磨速度が高速で、繰り返し使用においても変化の少ない安定した研磨を行うことができる研磨用組成物を提供することおよび該研磨用組成物を用いた酸化珪素を主成分とする表面の研磨方法を提供することにある。

## 【0015】

30

## 【問題を解決するための手段】

上述の目的は、ガラスディスク、フォトマスク、半導体ウェーハ上のシリカ絶縁膜又は光学ガラスの酸化珪素を主成分とする化合物表面の研磨を行なう研磨用組成物であって、小さい粒子と大きい粒子との2種類の酸化珪素粒子を含み、該小さい粒子は平均一次粒子径が 40 nm 以上 60 nm 以下で、該大きい粒子は平均一次粒子径が 60 nm を超え 100 nm 以下で、該小さい粒子と該大きい粒子とは重量比において 1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 0 . 3 の割合で存在し、かつ研磨用組成物全体に対する酸化珪素粒子の濃度が 5 重量 % 以上 20 重量 % 未満の範囲にあるコロイド溶液から成り、該コロイド溶液が、pH 9 . 7 ~ 10 . 7 の間で緩衝作用を有する塩の溶解した緩衝溶液として調製され、更に、フッ素イオンもしくはフッ素が配位した陰イオンをフッ素として 0 . 0 1 ~ 0 . 1 mol / kg - SiO<sub>2</sub> 含有する研磨用組成物を使用することによって達成できる。

40

## 【0017】

本発明の他の目的は、研磨布を展張した定盤上にシリカ表面を有する被研磨物を載置し、押圧回転しつつ研磨剤を供給しながら被研磨物の正面の研磨を行なう方法、又は表面に研磨布を貼付した研磨部材を有する研磨装置を使用して、該研磨部材に酸化珪素を主成分とする表面を有する被研磨物の端面を接触させ、研磨部材および/または被研磨物を回転させながら、上述の研磨用組成物を端面部分に定量的に供給して、被研磨物の研磨を行なう方法により達成される。

## 【発明の実施の形態】

## 【0018】

50

本発明による研磨用組成物は、平均一次粒子径が 40 nm 以上 60 nm 以下と、60 nm を超え 100 nm 以下の明確に区別できる 2 種類の酸化珪素粒子が重量比において 1 : 0.05 ~ 1 : 0.3 の割合で存在し、かつ研磨用組成物全体に対する酸化珪素粒子の濃度が 5 重量 % 以上 20 重量 % 未満の範囲にあるコロイド溶液から成り、該コロイド溶液が、pH 9.7 ~ 10.7 の間で緩衝作用を有する塩の溶解した緩衝溶液として調製された研磨用組成物である。

#### 【0019】

本発明は、研磨対象の材質とそれを浸食するのに適切な薬剤を選定したうえで最も高い研磨速度を示した酸化珪素粒子を特定した物であり、さらにその組成物に改良を加えた物である。

10

主たる酸化珪素粒子は粒子径の小さい酸化珪素粒子で、これに大きい粒子径の酸化珪素粒子が小量加えられた混合粒子系である。小さい方の酸化珪素粒子が 30 nm より小さいと研磨速度が不足し、大きい方の粒子が 100 nm より大きいと、研磨用組成物としての性能に影響はないが、粗大粒子が沈降し製品の経時安定性確保が難しくまた、価格的にも不利である。また、2 種類の中間の粒子径の酸化珪素が存在しても、小さい粒子だけの場合と研磨特性に変わりがなく、価格的に不利になるだけのため、存在しない方がよい。

#### 【0020】

重量比が 1 : 0.05 ~ 1 : 0.3 であることが必要である。40 nm 以上 60 nm 以下の粒子径の酸化珪素粒子だけの場合 および 60 nm を超え 100 nm 以下の粒子径の酸化珪素粒子だけの場合 のいずれと比較しても、重量比が 1 : 0.05 ~ 1 : 0.3 の混合粒子系は研磨速度が高いことが見出された。60 nm を超え 100 nm 以下の粒子径の酸化珪素粒子が重量比 0.05 未満では、研磨速度向上効果が不十分であり 0.3 より多いと逆効果が発現する。 この現象を図 1 にグラフで記載した。

20

#### 【0021】

図 1 は、研磨用組成物全体に対する酸化珪素粒子の濃度が 10 重量 % で pH が 10.3 のコロイド溶液を用い、大きな粒子 (80 nm の粒子径の粒子) と小さな粒子 (40 nm の粒子径の粒子) の重量比を変化させたときの白ガラス表面の研磨速度 (研磨レート; nm / min) を示したものである。小さな粒子のみ、あるいは大きい粒子のみでは 120 nm / min 程度の研磨速度しか出ないが、小さな粒子に大きな粒子を僅かに添加することで、研磨速度が著しく向上し最高 270 nm / min 程度の研磨速度が得られている。つまり 2 種の粒子の配合比と研磨速度は直線的な関係にあるのではなく、特定配合域に極大値があることが見いだされた。このような事例は未だ開示されたことが無く、本発明の最大構成要素である。

30

#### 【0022】

本発明において、酸化珪素の研磨用組成物に対する濃度は、実際の研磨時において酸化珪素粒子の濃度が 5 重量 % 以上 20 重量 % 未満であることが肝要であり、この範囲に於いて研磨対象の種類により、許容される研磨時間により濃度を決定することができる。一般に、研磨剤の濃度が高いほど研磨速度は高いが、研磨剤の濃度と研磨量は比例しない。低い濃度で長時間研磨する方が研磨剤の消費は少なくて済む。しかし、5 重量 % 未満ではいたずらに時間ばかり掛かり現実的ではなく、20 重量 % 以上で高濃度化による効果が弱まり、研磨剤消費が経済性に不利になってくる。40 重量 % より高濃度では、研磨部位以外に付着したコロイドが乾燥しやすく、乾燥したシリカ粉が研磨部位に運ばれるとスクラッチを生じ不良品発生の原因となりやすい。

40

#### 【0023】

本発明においては研磨用組成物の pH は pH 9.7 ~ 10.7 の範囲にあることが肝要である。pH が 9.7 未満であると研磨速度は著しく低下して実用の範囲から外れる。また、pH が 10.7 より高いと、酸化珪素粒子の凝集がはじまるため研磨用組成物の安定性が低下しこれも実用の範囲から外れる。

そしてまた、この pH は摩擦、熱、外気との接触あるいは他の成分との混合等、考えられる外的条件の変化により容易に変化するようなものであってはならないが、本発明にお

50

いては研磨用組成物の溶液自体を、pHの変化の幅が少ない所謂緩衝作用の強い液とすることが要件になっている。

【0024】

本発明の緩衝溶液を形成するイオンとしては、陰イオンは一例をあげると、塩酸、硝酸、フッ酸、硫酸などの強酸やホウ酸、炭酸、磷酸および水溶性の有機酸等の弱酸があげられ、またその混合物であってもかまわない。特に好適なのは炭酸イオンもしく炭酸水素イオンである。陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、アンモニウム、コリン、テトラメチルアンモニウム等のアンモニウムイオン、エチレンジアミン、ピペラジン等のアミン類イオンなど水酸イオンと対をなしてアルカリ性を示すもので、それらの混合物でも良い。特にカリウムイオンやテトラメチルアンモニウムイオンやそれらの混合物が好ましい。本発明で述べる緩衝溶液とは、上述のイオンの組み合わせで形成され、酸、アルカリ、塩として添加され、イオンとして解離している状態および、未解離の状態が共存している溶液を示し、少量の酸または、塩基が混入してもpHの変化が少ないことが特徴である。

10

【0025】

さらに本発明の組成物は上記の組成物の成分にフッ素イオンもしくはフッ素が配位した陰イオンをフッ素として0.01～0.1mol/kg-SiO<sub>2</sub>含有させることが出来る。この研磨用組成物は研磨速度をさらに高くすることが出来る。フッ素イオンはフッ酸として添加しても良く、上記の各塩基のフッ化物として添加することもできる。フッ素が配位した陰イオンとしては、テトラフルオロホウ酸イオンやヘキサフルオロ珪酸イオンが良い。これらは酸化珪素15～65重量%の濃厚原液に添加しておくこともできるが、原液を使用の都度希釈して調整するときに添加しても良い。フッ素イオンもしくはフッ素が配位した陰イオンをフッ素として0.01mol/kg-SiO<sub>2</sub>以下では充分な研磨速度は得られない。0.1mol/kg-SiO<sub>2</sub>以上の添加は、浸食が強すぎて平坦な鏡面を得ることが出来ない。好ましくは0.01～0.06mol/kg-SiO<sub>2</sub>である。

20

【0026】

上記の研磨方法では、研磨用組成物の定量供給液は1回使用で廃棄しても良いが、経済的には不利であり、供給液に戻して循環使用する事が好ましい。すなわち、一定量の研磨用組成物を循環させて研磨装置の研磨部に供給し、複数枚の研磨対象を研磨する方法が経済的で良い。

30

【0027】

本発明の研磨用組成物の物性を改良するため、界面活性剤、分散剤、沈降防止剤、研磨促進剤などの添加剤を併用することができる。界面活性剤、分散剤、沈降防止剤、研磨促進剤としては、水溶性の有機物、無機層状化合物、フッ素系塩類などがあげられる。また、本発明の研磨用組成物は水溶液としているが、有機溶媒を添加してもかまわない。本発明の研磨用組成物は、研磨時にコロイダルシリカおよび、塩基と添加剤と水を混合して調製してもよい。また、一般的には酸化珪素粒子の濃度が25～65重量%の範囲にある組成物を調製しておき、水あるいは、水と有機溶媒の混合物で希釈して使用することが多い。

【0028】

次に実施例および比較例をあげて本発明の研磨用組成物、およびそれを用いた研磨方法を具体的に説明するが、特にこれにより限定を行なうものではない。なお、実施例1～9および実施例11は参考例である。

40

実施例および比較例において使用する研磨用組成物は以下の方法にて調製した。平均一次粒子径が40nmと80nmのコロイダルシリカ（濃度40重量%）は市販品を使用した。それぞれの平均一次粒子径は、酸化珪素の比表面積を窒素吸着BET法で測定し、酸化珪素粒子を真球と仮定して算出し、その値が40nmと80nmであることを確認した。また、TEM写真により、最大粒子と最小粒子が平均粒子径の±20%の範囲にあり、粒度分布の極めて狭いことを確認した。

【0029】

緩衝液を構成する成分には、水酸化テトラメチルアンモニウムは市販の20%水溶液を使

50

用し、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、フッ化カリウムは試薬を使用した。

緩衝液を構成する成分はあらかじめ純水に溶解しておき、これをコロイダルシリカに添加し、最後に純水を加えて所定の酸化珪素濃度となるよう調製し、これを使用液とした。緩衝液を構成する成分の使用量は、研磨組成物中の酸化珪素1 kgに添加したモル数(mol/kg-SiO<sub>2</sub>)で示した。また、フッ化カリウムは最後に加える純水に溶解して調製した。

### 【0030】

#### 【実施例】

##### 【実施例1～2および比較例1～3】

光学用白板ガラスの表面研磨の例を以下に記載する。白板ガラスは市販品を使用し予めサンドペーパーにて角落とし縁研磨した物を用いた。表1に示した内容の研磨剤組成物を使用して研磨試験を実施し、その結果を表1に記載した。研磨組成物のpHはpHメーターを用いて測定し、研磨速度は研磨前後の白板ガラスの重量差より求め厚さ変化に換算した。

### 【0031】

研磨条件は以下の方法で鏡面研磨を実施した。

#### <研磨条件>

研磨装置：定盤径 200 mm, 片面研磨装置

定盤回転速度：150 rpm

研磨布：Suba 400 (ロデール社製)

荷重：223 g/cm<sup>2</sup>

研磨組成物流量：20 ml/分

研磨時間：10分

被加工物：白板ガラス

実施例および比較例で明らかなように、小さい粒子に大きい粒子を特定量配合することで著しく研磨速度が高くなることが判明した。

### 【0032】

#### 【表1】

10

20

項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
コロイダルシリカ	40nm粒子の濃度(重量%)	9.0	7.0	10.0	5.0
添 加 剤	80nm粒子の濃度(重量%)	1.0	3.0	0	5.0
	KHCO <sub>3</sub> 濃度(mol/kg-SiO <sub>2</sub> )	0.11	0.11	0.11	0.11
	TMAH濃度(mol/kg-SiO <sub>2</sub> )	0.10	0.10	0.10	0.10
物 性	NaOH濃度(mol/kg-SiO <sub>2</sub> )	0	0	0	0
	pH	10.3	10.4	10.3	10.4
評 価	研磨速度(nm/min)	269	179	115	137
					120

## 【0033】

[実施例3～6および比較例4～7]

青板ガラスの表面研磨の例を以下に記載する。青板ガラスは予めセリア研磨材(スピードファム株式会社社 CO#SF620)で研磨した物を用いた。表2に示した内容の研磨剤組成物を使用して研磨試験を実施し、その結果を表2に記載した。

## 【0034】

研磨条件は以下の方法で鏡面研磨を実施した。

10

20

30

40

50

## &lt; 研磨条件 &gt;

研磨装置：定盤径 650 mm, 両面研磨装置

下定盤回転速度：30 rpm

研磨布：Suba 400 (ロデール社製)

荷重：150 g / cm<sup>2</sup>

研磨組成物流量：300 ml / 分

研磨時間：7分

被加工物：2.5インチ，青板ガラスディスク

## 【 0035 】

研磨組成物の pH は pH メーターを用いて測定した。研磨面の評価は、集光灯下で肉眼にてヘイズの発生状態を観察した。研磨速度は、研磨前後の青板ガラスディスクの重量差より求め厚さ変化に換算した。

10

## 【 0036 】

実施例 3 ~ 6 で明らかなように、小さい粒子に大きい粒子を特定量配合することで著しく研磨速度が高くなることが判明した。比較例 4 では小さい粒子のみおよび比較例 5 ~ 7 では大きい粒子の配合比を高くしてあり研磨速度が著しく低くなっている。

## 【 0037 】

## 【表 2】

項目	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
コロイダルシリカ	9.5	9.0	8.0	7.0	10.0	5.0	3.0	0
NaHCO <sub>3</sub> 濃度 (mol/kg-SiO <sub>2</sub> )	0.5	1.0	2.0	3.0	0	5.0	7.0	10.0
TMAH濃度 (mol/kg-SiO <sub>2</sub> )	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
NaOH濃度 (mol/kg-SiO <sub>2</sub> )	0	0	0	0	0.10	0.10	0.10	0.10
pH	10.3	10.3	10.4	10.4	10.3	10.4	10.5	10.5
物性	168	192	168	168	152	120	136	144
評価	良好	良好	良好	良好	良好	研磨不足	研磨不足	研磨不足
表面状態								

## 【 0038 】

## [ 実施例 4 ~ 6 および比較例 5 ~ 8 ]

結晶化ガラスディスクの表面研磨の例を以下に記載する。結晶化ガラスディスクは予めセ

20

30

40

50

リア研磨材（スピードファム株式会社販売 C O # S F 6 2 0 ）で研磨した物を用いた。表 3 に示した内容の研磨剤組成物を使用して研磨試験を実施し，その結果を表 3 に記載した。

### 【 0 0 3 9 】

研磨条件は以下の方法で鏡面研磨を実施した。

#### < 研磨条件 >

研磨装置：定盤径 650 mm, 両面研磨装置

下定盤回転速度：30 rpm

研磨布：S u b a 400 (ロデール社製)

荷重：150 g / cm<sup>2</sup>

研磨組成物流量：300 ml / 分

研磨時間：7 分

被加工物：2.5 インチ，結晶化ガラスディスク

### 【 0 0 4 0 】

研磨組成物の pH は pH メーターを用いて測定した。研磨面の評価は，集光灯下で肉眼にてヘイズの発生状態を観察した。研磨速度は，研磨前後の結晶化ガラスディスクの重量差より求め厚さ変化に換算した。

### 【 0 0 4 1 】

比較例 8 と実施例 7 を比べて明らかのように，小さい粒子に大きい粒子を小量配合することで著しく研磨速度が高くなる。また，実施例 7 ~ 9 を比べて明らかのように，pH も重要な因子であり，高いほど研磨速度は高くなるが，逆に常に同じ研磨速度を得るために pH が変動しないことが必要であることが判った。実施例 10 と比較例 9 ではフッ素イオンの効果が明らかとなっている。フッ素イオンは研磨を促進するが，過大な量は浸食が強すぎてヘイズの発生原因になる。実施例 10 では酸化珪素粒子の濃度を高くすることで低い pH でも研磨が行えることが示された。一方，比較例 11 では酸化珪素粒子の濃度を低くした場合，添加剤を多くしても充分な研磨が行えないことが示された。

### 【 0 0 4 2 】

#### 【表 3】

10

20

項目	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例8	比較例9	比較例10	実施例11
コロイダルシリカ	40nm粒子の濃度(重量%)	9.0	9.0	9.0	10.0	9.0	9.0	18.0
添加剤	80nm粒子の濃度(重量%)	1.0	1.0	1.0	0	0	1.0	2.0
NaHCO <sub>3</sub> 濃度(mol/kg-SiO <sub>2</sub> )	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.06
TMAH濃度(mol/kg-SiO <sub>2</sub> )	0.10	0	0.06	0.06	0.10	0.06	0.06	0.03
NaOH濃度(mol/kg-SiO <sub>2</sub> )	0	0.12	0	0	0	0	0	0
KF濃度(mol/kg-SiO <sub>2</sub> )	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
研磨速度(nm/min)	176	190	144	224	104	280	120	270
表面状態	良好	良好	良好	良好	研磨不足	片面に ペイント発生	研磨不足	良好

10

20

30

#### 【0043】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【0044】

例えば、上記研磨工程ではガラスの研磨について例示したが、画像表示用フラットパネルやシリコン酸化膜の研磨にも本発明の研磨剤は使用することができる。

#### 【0045】

##### 【発明の効果】

以上の説明で示される通り、本発明の研磨組成物は、平均一次粒子径が40～60nmと、60～100nmの明確に区別できる2種類の酸化珪素粒子が重量比において1:0.05～1:0.3の割合で存在し、かつ研磨用組成物全体に対する酸化珪素粒子の濃度が5～40重量%の範囲にあるコロイド溶液から成り、該コロイド溶液が、pH9.7～10.7の間で緩衝作用を有する塩の溶解した緩衝溶液として調製されたものであり、この組成物は小さい粒子に大きい粒子を特定量配合すると研磨速度が著しく高くなるという発明を基盤とし、さらにpHを緩衝作用を利用して安定化しており、例えばこれを用いてシリカガラスの表面の研磨を行った場合、研磨速度が速く、かつ研磨表面状態が良好であり、従来の問題点を大きく改善することができた。さらに本発明の組成物は上記の組成物の成分にフッ素イオンもしくはフッ素が配位した陰イオンをフッ素として0.01～0.1

40

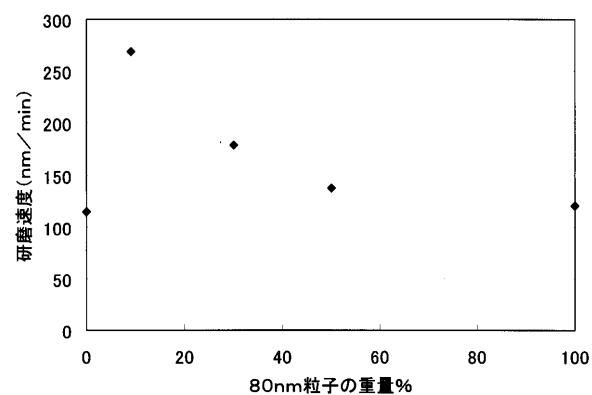
50

mol/kg-SiO<sub>2</sub>含有させることでより高い研磨速度を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】大きな粒子と小さな粒子との重量比を変化させた研磨用組成物を用いて、白ガラス表面（主面）を研磨したときの研磨速度（nm/min）を示すグラフである。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 前島 邦明

東京都江東区亀戸9丁目11番1号日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72)発明者 宮部 慎介

東京都江東区亀戸9丁目11番1号日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72)発明者 泉 昌宏

東京都江東区亀戸9丁目11番1号日本化学工業株式会社研究開発本部内

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開2001-342455 (JP, A)

特開2001-118815 (JP, A)

特表2002-528903 (JP, A)

米国特許出願公開第2003/0061766 (US, A1)

特開2000-345144 (JP, A)

特開2003-193038 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/14

B24B 37/00

H01L 21/304