



(21) 申请号 202110318990.3

(22) 申请日 2021.03.25

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113444489 A

(43) 申请公布日 2021.09.28

(30) 优先权数据  
2020-054516 2020.03.25 JP  
2020-198712 2020.11.30 JP

(73) 专利权人 福吉米株式会社  
地址 日本爱知县

(72) 发明人 宗宫晃子

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

G09K 3/14 (2006.01)

B24B 37/11 (2012.01)

G09C 1/30 (2006.01)

G09C 3/08 (2006.01)

(56) 对比文件

TW 201819299 A, 2018.06.01

审查员 范海滨

权利要求书4页 说明书24页

(54) 发明名称

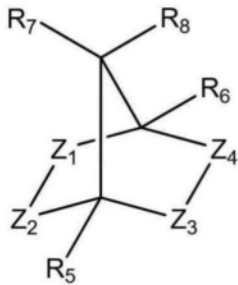
研磨用组合物、其制造方法、研磨方法及半  
导体基板的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及研磨用组合物、其制造方法、研  
磨方法及半导体基板的制造方法。本发明提供可  
以使氮化硅的研磨抑制效果提高的方法。本发明  
涉及一种研磨用组合物,其包含:阳离子改性二  
氧化硅颗粒、具有有机酸基团或其盐的基团的非  
芳香族桥连环状化合物和水。

1. 一种研磨用组合物,其包含:阳离子改性二氧化硅颗粒、具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物和水,

其中,所述具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物为下述通式1所示的化合物,



( 通 式 1 )

上述通式1中,

$Z_1$ 为 $CR_1R_1'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

$Z_2$ 为 $CR_2R_2'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

$Z_3$ 为 $CR_3R_3'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

$Z_4$ 为 $CR_4R_4'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

$R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 分别独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的炔基、取代或非取代的烷氧基、取代或非取代的聚氧亚烷基、或者有机酸基团或其盐的基团,

所述 $R_1$ 、所述 $R_1'$ 、所述 $R_2$ 、所述 $R_2'$ 、所述 $R_3$ 、所述 $R_3'$ 、所述 $R_4$ 、所述 $R_4'$ 、所述 $R_5$ 、所述 $R_6$ 、所述 $R_7$ 及所述 $R_8$ 中的至少一者为取代的基团时,取代基分别独立地为氘原子、卤素原子、非取代的烷基、非取代的烯基、非取代的炔基、非取代的烷氧基、非取代的聚氧亚烷基、或者有机酸基团或其盐的基团,

所述 $R_1$ 、所述 $R_1'$ 、所述 $R_2$ 、所述 $R_2'$ 、所述 $R_3$ 、所述 $R_3'$ 、所述 $R_4$ 、所述 $R_4'$ 、所述 $R_5$ 、所述 $R_6$ 、所述 $R_7$ 及所述 $R_8$ 中的至少一者包含有机酸基团或其盐的基团,

所述阳离子改性二氧化硅颗粒的浓度相对于研磨用组合物的总质量为0.001质量%以上且30质量%以下,

所述具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物的浓度相对于研磨用组合物的总质量为0.001质量%以上且10质量%以下,

所述研磨用组合物的pH不足7。

2. 根据权利要求1所述的研磨用组合物,其中,所述通式1中,所述 $Z_1$ 、所述 $Z_2$ 、所述 $Z_3$ 及所述 $Z_4$ 中的至少一者为 $C=O$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的研磨用组合物,其中,所述通式1中,所述 $R_1$ 、所述 $R_1'$ 、所述 $R_2$ 、所述 $R_2'$ 、所述 $R_3$ 、所述 $R_3'$ 、所述 $R_4$ 、所述 $R_4'$ 、所述 $R_5$ 、所述 $R_6$ 、所述 $R_7$ 及所述 $R_8$ 中的至少一者为有机酸基团或其盐的基团、或者被有机酸基团或其盐的基团取代的烷基。

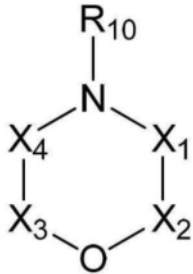
4. 根据权利要求1或2所述的研磨用组合物,其中,所述有机酸基团或其盐的基团为选自自由羧基、羧基的盐的基团、磺基、磺基的盐的基团、磷酸基、磷酸基的盐的基团、磷酸基、及磷酸基的盐的基团组成的组中的至少一种。

5. 根据权利要求1或2所述的研磨用组合物,其中,所述具有有机酸基团或其盐的基团

的非芳香族桥连环状化合物为选自(+)-10-樟脑磺酸、樟脑酸及酮基蒽酸组成的组中的至少一种。

6. 根据权利要求1或2所述的研磨用组合物,其中,所述阳离子改性二氧化硅颗粒的zeta电位为正值。

7. 根据权利要求1或2所述的研磨用组合物,其还包含下述通式2所示的化合物,



( 通 式 2 )

上述通式2中,

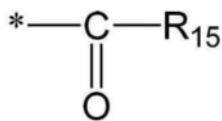
$X_1$ 为 $CR_{11}R_{11}'$ 或 $C=O$ ,

$X_2$ 为 $CR_{12}R_{12}'$ 或 $C=O$ ,

$X_3$ 为 $CR_{13}R_{13}'$ 或 $C=O$ ,

$X_4$ 为 $CR_{14}R_{14}'$ 或 $C=O$ ,

$R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 分别独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、取代或非取代的烃基、取代或非取代的氧烃基、取代或非取代的聚氧亚烷基、或者下述通式3所示的基团,



( 通 式 3 )

上述通式3中, $R_{15}$ 为氢原子、氘原子、卤素原子、或者取代或非取代的烃基,

\*为与上述通式2的成环氮原子(N)键合的原子键,

所述 $R_{10}$ 、所述 $R_{11}$ 、所述 $R_{11}'$ 、所述 $R_{12}$ 、所述 $R_{12}'$ 、所述 $R_{13}$ 、所述 $R_{13}'$ 、所述 $R_{14}$ 、所述 $R_{14}'$ 及所述 $R_{15}$ 中的至少一者为取代的基团时,取代基分别独立地为氘原子、卤素原子、非取代的氧烃基、或非取代的聚氧亚烷基。

8. 根据权利要求1或2所述的研磨用组合物,其还包含氧化剂。

9. 根据权利要求1或2所述的研磨用组合物,其电导率为 $30\mu S/cm$ 以上且 $2mS/cm$ 以下。

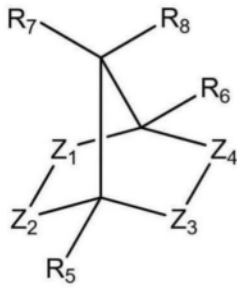
10. 根据权利要求1或2所述的研磨用组合物,其用于对包含氮化硅的研磨对象物进行研磨。

11. 根据权利要求10所述的研磨用组合物,其用于对还包含氮化钛的研磨对象物进行研磨。

12. 根据权利要求10所述的研磨用组合物,其用于对还包含氧化硅的研磨对象物进行研磨。

13. 一种研磨用组合物的制造方法,其包括:将阳离子改性二氧化硅颗粒、具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物和水混合,

其中,所述具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物为下述通式1所示的化合物,



( 通 式 1 )

上述通式1中,

$Z_1$ 为 $CR_1R_1'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

$Z_2$ 为 $CR_2R_2'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

$Z_3$ 为 $CR_3R_3'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

$Z_4$ 为 $CR_4R_4'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

$R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 分别独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基、取代或非取代的炔基、取代或非取代的烷氧基、取代或非取代的聚氧亚烷基、或者有机酸基团或其盐的基团,

所述 $R_1$ 、所述 $R_1'$ 、所述 $R_2$ 、所述 $R_2'$ 、所述 $R_3$ 、所述 $R_3'$ 、所述 $R_4$ 、所述 $R_4'$ 、所述 $R_5$ 、所述 $R_6$ 、所述 $R_7$ 及所述 $R_8$ 中的至少一者为取代的基团时,取代基分别独立地为氘原子、卤素原子、非取代的烷基、非取代的烯基、非取代的炔基、非取代的烷氧基、非取代的聚氧亚烷基、或者有机酸基团或其盐的基团,

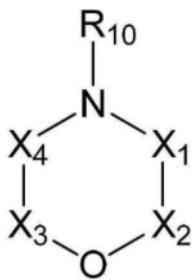
所述 $R_1$ 、所述 $R_1'$ 、所述 $R_2$ 、所述 $R_2'$ 、所述 $R_3$ 、所述 $R_3'$ 、所述 $R_4$ 、所述 $R_4'$ 、所述 $R_5$ 、所述 $R_6$ 、所述 $R_7$ 及所述 $R_8$ 中的至少一者包含有机酸基团或其盐的基团,

所述阳离子改性二氧化硅颗粒的浓度相对于研磨用组合物的总质量为0.001质量%以上且30质量%以下,

所述具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物的浓度相对于研磨用组合物的总质量为0.001质量%以上且10质量%以下,

所述研磨用组合物的pH不足7。

14. 根据权利要求13所述的研磨用组合物的制造方法,其包括:进一步混合下述通式2所示的化合物,



( 通 式 2 )

上述通式2中,

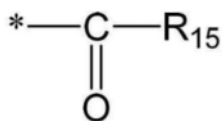
$X_1$ 为 $CR_{11}R_{11}'$ 或 $C=O$ ,

$X_2$ 为 $CR_{12}R_{12}'$ 或 $C=O$ ,

$X_3$ 为 $CR_{13}R_{13}'$ 或 $C=O$ ,

$X_4$ 为 $CR_{14}R_{14}'$ 或 $C=O$ ,

$R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 分别独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、取代或非取代的烃基、取代或非取代的氧烃基、取代或非取代的聚氧亚烷基、或者下述通式3所示的基团，



( 通 式 3 )

上述通式3中， $R_{15}$ 为氢原子、氘原子、卤素原子、或者取代或非取代的烃基，

\*为与上述通式2的成环氮原子(N)键合的原子键，

所述 $R_{10}$ 、所述 $R_{11}$ 、所述 $R_{11}'$ 、所述 $R_{12}$ 、所述 $R_{12}'$ 、所述 $R_{13}$ 、所述 $R_{13}'$ 、所述 $R_{14}$ 、所述 $R_{14}'$ 及所述 $R_{15}$ 中的至少一者为取代的基团时，取代基分别独立地为氘原子、卤素原子、非取代的氧烃基、或非取代的聚氧亚烷基。

15. 一种研磨方法，其使用权利要求1~12中任一项所述的研磨用组合物对研磨对象物进行研磨，或者，

通过权利要求13或14所述的制造方法制造研磨用组合物，并使用制造的研磨用组合物对研磨对象物进行研磨。

16. 一种半导体基板的制造方法，其中，研磨对象物为基板材料，所述制造方法包括：通过权利要求15所述的研磨方法对所述基板材料进行研磨。

## 研磨用组合物、其制造方法、研磨方法及半导体基板的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及研磨用组合物、其制造方法、研磨方法及半导体基板的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着半导体基板表面的多层布线化,在制造装置时,利用了研磨半导体基板进行平坦化的所谓化学机械研磨(Chemical Mechanical Polishing;CMP)技术。CMP是使用包含二氧化硅、氧化铝、氧化铈等磨粒、防腐剂、表面活性剂等研磨用组合物(浆料),对半导体基板等研磨对象物(被研磨物)的表面进行平坦化的方法。此时,研磨对象物(被研磨物)为包含硅、多晶硅、硅氧化物(氧化硅)、硅氮化物(氮化硅)、氮化钛、钛、氮化钽或钽等的膜、由铜、钨等金属等形成的布线、插塞等。

[0003] CMP技术中,氮化硅被用作阻止膜(蚀刻掩模),此时,优选氮化硅以外的材料(以下,本说明书中也简称为“其他材料”)的研磨速度相对于氮化硅的研磨速度的比(其他材料相对于氮化硅的选择比)大。关于使用氮化硅作为阻止膜的研磨对象物的研磨,日本特表2014-505358号公报(对应国际公开第2012/083115号)中公开了一种化学机械研磨用组合物,其包含:二氧化硅、氨基磷酸、多糖、四烷基铵盐、碳酸氢盐、包含偶氮环的化合物、作为任意成分的氢氧化钾、和水,所述化学机械研磨用组合物的pH=7~11。并且,日本特表2014-505358号公报(对应国际公开第2012/083115号)中公开了使用该化学机械研磨用组合物并以高研磨压力进行研磨时,多晶硅相对于作为阻止膜的氮化硅的选择比及多晶硅相对于作为绝缘膜的氧化硅的选择比提高。

### 发明内容

[0004] 然而,日本特表2014-505358号公报(对应国际公开第2012/083115号)的化学机械研磨用组合物中,氮化硅的研磨抑制效果不充分,因此有其他材料相对于氮化硅的选择比也不充分的问题。另外,考虑到损耗部分,有需要使氮化硅膜的膜厚增加等应对的问题。

[0005] 因此本发明的目的在于,提供可以使氮化硅的研磨抑制效果提高的手段。

[0006] 以下示出用于解决本发明的上述课题的一个方式:

[0007] 一种研磨用组合物,其包含:阳离子改性二氧化硅颗粒、具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物和水。

### 具体实施方式

[0008] 以下,对本发明的实施方式进行说明。需要说明的是,本发明不仅限于以下的实施方式。另外,本说明书中,表示范围的“X~Y”含义为“X以上且Y以下”。另外,若无特别说明,则操作及物性等的测定以室温(20°C以上且25°C以下的范围)/相对湿度40%RH以上且50%RH以下的条件进行测定。

[0009] <研磨用组合物>

[0010] 本发明的一个方式涉及一种研磨用组合物,其包含:阳离子改性二氧化硅颗粒、具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物和水。通过本发明的一个方式,提供可以使氮化硅的研磨抑制效果提高的方法。

[0011] 本发明人对能够解决上述课题的机制进行如下的推测。

[0012] 具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物以作为阴离子性官能团的有机酸基团或其盐的基团为起点,通过静电引力而吸附在具有正电荷的氮化硅膜(氮化硅面)上。此时,具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物通过其大体积的环结构抑制磨粒与氮化硅膜的撞击,由此强力地保护氮化硅膜不受磨粒影响。由此,磨粒对氮化硅膜的刮削作用减弱。另外,阳离子改性二氧化硅颗粒具有正电荷,氮化硅膜也具有正电荷,因此它们之间发生静电排斥,磨粒对氮化硅膜的刮削作用及刮削频率减弱。并且,通过组合阳离子改性二氧化硅颗粒和具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物,两者的功能协同地提高,从而磨粒的氮化硅膜的研磨抑制效果飞跃性地提高。

[0013] 需要说明的是,上述机制基于推测,其正误并不影响本发明的技术范围。

[0014] 以下,对研磨用组合物中可以包含的各成分、研磨对象物等进行说明。

[0015] (SiN研磨抑制剂)

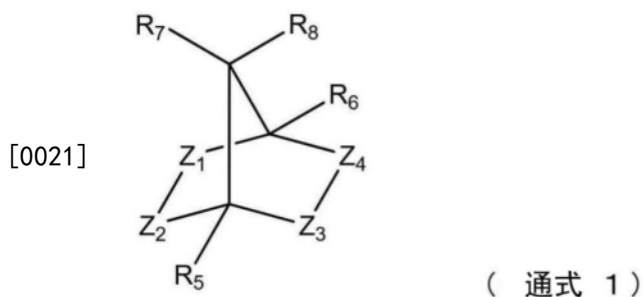
[0016] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物包含抑制氮化硅的研磨的化合物(本说明书中也称作“SiN研磨抑制剂”)。SiN研磨抑制剂是具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物。如前所述,SiN研磨抑制剂起抑制氮化硅的研磨的作用。另外,除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物的研磨时,通过该氮化硅的研磨抑制效果,发挥使其他材料相对于氮化硅的选择比提高的作用。

[0017] 需要说明的是,SiN研磨抑制剂吸附在氮化硅膜上可以通过TOF-SIMS分析来确认。

[0018] 本说明书中,非芳香族桥连环状化合物表示如下的桥连化合物:其分子内没有芳香环,且不包括具有由1个单环结构所具有的2个以上的取代基的直链结构部分的两端键合而成的结构的化合物之中的共享1边的结构(即缩合环化合物)。作为非芳香族桥连环状化合物,并无特别限制,可举出例如樟脑、金刚烷、及形成这些分子结构中的环的烃基被其他原子或官能团取代而成的衍生物等。

[0019] 有机酸基团或其盐的基团没有特别限制,作为优选例,可举出羧基、羧基的盐的基团、磺基、磺基的盐的基团、膦酸基、膦酸基的盐的基团、磷酸基、及磷酸基的盐的基团等。即,具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物优选具有选自自由羧基、羧基的盐的基团、磺基、磺基的盐的基团、膦酸基、膦酸基的盐的基团、磷酸基、及磷酸基的盐的基团组成的组中的至少1种。另外,具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物在这些之中,更优选具有羧基、羧基的盐的基团、磺基、或磺基的盐的基团,进一步优选具有羧基或磺基,特别优选具有磺基。通过这些基团,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。另外,对除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。

[0020] 作为具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物,并无特别限制,从更为提高氮化硅的研磨抑制效果的观点、及对其他材料的研磨速度高的观点来看,优选下述通式1所示的化合物。



[0022] 上述通式1中,

[0023]  $Z_1$ 为 $CR_1R_1'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

[0024]  $Z_2$ 为 $CR_2R_2'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

[0025]  $Z_3$ 为 $CR_3R_3'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

[0026]  $Z_4$ 为 $CR_4R_4'$ 、 $C=O$ 或 $O$ ,

[0027]  $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 分别独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、取代或非取代的烃基(例如,取代或非取代的烷基、取代或非取代的烯基或者取代或非取代的炔基)、取代或非取代的烷氧基、取代或非取代的聚氧亚烷基、或者有机酸基团或其盐的基团,

[0028]  $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中的至少1者为取代的基团时,取代基分别独立地为氘原子、卤素原子、非取代的烃基(例如,非取代的烷基、非取代的烯基或非取代的炔基)、非取代的烷氧基、非取代的聚氧亚烷基、或者有机酸基团或其盐的基团,

[0029]  $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中的至少1者包含有机酸基团或其盐的基团。

[0030] 上述通式1中,优选 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 及 $Z_4$ 中的至少1者为 $C=O$ ,更优选 $Z_1$ 及 $Z_3$ 中的至少一者为 $C=O$ ,进一步优选 $Z_1$ 及 $Z_3$ 中的任一者为 $C=O$ ,特别优选 $Z_3$ 为 $C=O$ 。此时, $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 及 $Z_4$ 中的不是 $C=O$ 的基团优选为 $CRR'$ (以下, $R$ 与 $Z_1 \sim Z_4$ 对应地分别表示 $R_1 \sim R_4$ , $R'$ 对 $Z_1 \sim Z_4$ 对应地分别表示 $R_1' \sim R_4'$ )或 $O$ ,更优选为 $CRR'$ 。

[0031] 上述通式1的 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中,卤素原子没有特别限制,可举出例如F、Cl、Br及I等。

[0032] 上述通式1的 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中,作为烃基,可举出例如烷基、烯基或炔基。这些之中,优选烷基。

[0033] 烷基为直链、支链状或环状均可。作为烷基,并无特别限制,可举出例如碳数1~12的烷基。这些之中,优选碳数1~5的直链或支链状的烷基,作为其具体例,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、2-甲基丁基等。这些之中,优选碳数1~5的直链状的烷基,更优选甲基、乙基、正丙基、异丙基,进一步优选甲基或乙基,特别优选甲基。

[0034] 烯基为直链、支链状或环状均可。作为烯基,并无特别限制,可举出例如乙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基等。

[0035] 炔基为直链、支链状或环状均可。作为炔基,并无特别限制,可举出例如2-丁炔基、3-戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、癸炔基等。

[0036] 上述通式1的 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中,烷氧基没有特别限制,可举出例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、新戊氧基、叔戊氧基、2-甲基丁氧基等。

[0037] 上述通式1的 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中,聚氧亚烷基没有特别限制,可举出例如聚氧亚乙基、聚氧亚丙基、聚氧亚丁基、聚氧亚乙基与聚氧亚丙基的嵌段状聚氧亚烷基、聚氧亚乙基与聚氧亚丙基的无规状聚氧亚烷基、聚氧亚乙基与聚氧亚丁基的嵌段状聚氧亚烷基、聚氧亚乙基与聚氧亚丁基的无规状聚氧亚烷基等。

[0038] 上述通式1的 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中,有机酸基团或其盐的基团没有特别限制,如前所述,优选为选自羧基、羧基的盐的基团、磺基、磺基的盐的基团、膦酸基、膦酸基的盐的基团、磷酸基、及磷酸基的盐的基团组成的组中的至少1种。这些之中,更优选羧基、羧基的盐的基团、磺基、或磺基的盐的基团,进一步优选羧基或磺基,特别优选磺基。

[0039] 上述通式1中, $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中的至少一者为取代的基团时,关于作为取代基的卤素原子、烃基(例如,烷基、烯基、炔基)、烷氧基、聚氧亚烷基、有机酸基团或其盐的基团,分别与对上述通式1的 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中的这些基团的说明相同。

[0040] 上述通式1中, $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中的至少一者为取代的烃基(例如,取代的烷基、取代的烯基、取代的炔基)时,取代基分别独立地优选为氕原子、卤素原子、非取代的烷氧基、非取代的聚氧亚烷基、或者有机酸基团或其盐的基团。另外,上述通式1中, $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中的至少一者为取代的烷氧基、或取代的聚氧亚烷基时,取代基分别独立地优选为氕原子、卤素原子、非取代的烯基、非取代的炔基、非取代的烷氧基、非取代的聚氧亚烷基、或者有机酸基团或其盐的基团。

[0041] 上述通式1中,优选 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中的至少一者为有机酸基团或其盐的基团、或者被有机酸基团或其盐的基团取代的烷基。这些之中,更优选 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中的仅1个为有机酸基团或其盐的基团、或者被有机酸基团或其盐的基团取代的烷基。此时,作为有机酸基团或其盐的基团、或者被有机酸基团或其盐的基团取代的烷基,进一步优选为羧基或其盐的基团、磺基或其盐的基团、被羧基或其盐的基团取代的甲基、或者被磺基或其盐的基团取代的甲基,特别优选为羧基、或者被磺基取代的甲基,最优选为被磺基取代的甲基。通过这些基团,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。另外,对除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。

[0042] 上述通式1中, $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 及 $R_4'$ 分别独立地特别优选为氢原子。

[0043] 上述通式1中, $R_5$ 优选为氢原子、或者取代或非取代的烷基,更优选为取代或非取代的烷基,进一步优选为取代的烷基,特别优选为被有机酸基团或其盐的基团取代的烷基。此时,作为被有机酸基团或其盐的基团取代的烷基,优选为被磺基或其盐的基团取代的甲基,特别优选为被磺基取代的甲基。

[0044] 上述通式1中, $R_6$ 优选为氢原子、或者有机酸基团或其盐的基团,更优选为氢原子、

或者羧基或其盐的基团,进一步优选为氢原子、或羧基,特别优选为氢原子。

[0045] 上述通式1中, $R_7$ 及 $R_8$ 分别独立地优选为取代或非取代的烷基,更优选为非取代的烷基,特别优选为甲基。

[0046] 作为SiN研磨抑制剂的优选具体例,可举出(+)-10-樟脑磺酸、樟脑酸及酮基蒎酸(Ketopinic acid)等。这些之中,优选(+)-10-樟脑磺酸或樟脑酸,更优选(+)-10-樟脑磺酸。

[0047] 需要说明的是,SiN研磨抑制剂可以单独使用也可组合使用两种以上。另外,SiN研磨抑制剂可以使用合成品也可使用市售品。

[0048] SiN研磨抑制剂的添加量(浓度)没有特别限制,相对于研磨用组合物的总质量,优选为0.001质量%以上,更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上,特别优选为0.15质量%以上。为该范围时,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。另外,对除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。另外,SiN研磨抑制剂的添加量(浓度)没有特别限制,相对于研磨用组合物的总质量,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,特别优选为0.5质量%以下。为该范围时,SiN研磨抑制剂的效果更高。推测其理由为:电导率不会变得过高,磨粒及氮化硅的双电层也不会被过度压缩,因此更良好地维持磨粒与氮化硅之间的静电排斥。另外,为该范围时,还可以确保浆料的更良好的分散稳定性。

[0049] 或者,SiN研磨抑制剂的添加量(浓度)没有特别限制,可以适当选择成为期望的研磨用组合物的pH值的量。此时,优选添加成为后述研磨用组合物的优选pH值的量。需要说明的是,采用这样的添加量(浓度)时,虽然并无特别限定,但特别优选在不组合使用后述pH调节剂时采用。

[0050] (磨粒)

[0051] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物包含阳离子改性二氧化硅颗粒作为磨粒。磨粒通常通过对研磨对象物进行机械研磨来发挥作用以使研磨速度提高,但对于阳离子改性二氧化硅颗粒,如前所述,对氮化硅的研磨被抑制。另外,进行除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物的研磨时,作为磨粒的阳离子改性二氧化硅颗粒发挥作用以使其他材料的研磨速度提高,使其他材料相对于氮化硅的选择比提高。

[0052] 作为成为阳离子改性二氧化硅颗粒的原料的二氧化硅颗粒的种类,没有特别限制,可举出气相二氧化硅、胶体二氧化硅等,优选为胶体二氧化硅。作为胶体二氧化硅的制造方法,可举出例如硅酸钠法、溶胶凝胶法。通过任意制造方法制造的胶体二氧化硅均可适宜地使用。然而,从金属杂质减少的观点来看,优选通过溶胶凝胶法制造的胶体二氧化硅。这是由于通过溶胶凝胶法制造的胶体二氧化硅的具有在半导体中扩散的性质的金属杂质、氯化物离子等腐蚀性离子的含量少。基于溶胶凝胶法的胶体二氧化硅的制造可以使用以往公知的方法进行。具体而言,可以通过以可水解的硅化合物(例如,烷氧基硅烷或其衍生物)为原料并进行水解/缩合反应,从而得到胶体二氧化硅。

[0053] 作为阳离子改性二氧化硅颗粒,可以适当选择公知的那些并使用。另外,可以利用从公知的制造方法中适当选择的方法来制造阳离子改性二氧化硅颗粒,并使用该阳离子改性二氧化硅颗粒。

[0054] 作为阳离子改性二氧化硅颗粒,优选为阳离子改性胶体二氧化硅。并且,作为具有

阳离子性基团的胶体二氧化硅(阳离子改性胶体二氧化硅),可优选出表面固定化有氨基的胶体二氧化硅。作为这样的具有阳离子性基团的胶体二氧化硅的制造方法,可举出如日本特开2005-162533号公报所记载那样的、将氨基乙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基乙基三乙氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基二甲基乙氧基硅烷、氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、氨基丁基三乙氧基硅烷等具有氨基的硅烷偶联剂固定化在二氧化硅颗粒的表面上方法。由此,可以得到表面固定化有氨基的胶体二氧化硅(氨基修饰胶体二氧化硅)。通过这些阳离子改性胶体二氧化硅,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。另外,对除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。

[0055] 阳离子改性二氧化硅颗粒的形状没有特别限制,可以为球形,也可以为非球形。作为非球形的具体例,可举出三棱柱、四棱柱等多棱柱状;圆柱状、圆柱的中央部分比端部更为膨胀的稻草包状、圆盘的中央部贯通的面包圈状、板状、中央部具有收缩的所谓的茧形、多个颗粒一体化而成的所谓的缔合型球形、表面具有多个突起的所谓的金平糖形、橄榄球形等各种形状,没有特别限制。这些之中,对还包含氧化硅作为其他材料的研磨对象物进行研磨时,从抑制氧化硅研磨速度的观点来看,优选茧形。

[0056] 阳离子改性二氧化硅颗粒的平均一次粒径没有特别限制,优选为5nm以上,更优选为7nm以上,进一步优选为10nm以上,特别优选为25nm以上。为该范围时,对除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。另外,阳离子改性二氧化硅颗粒的平均一次粒径没有特别限制,优选为120nm以下,更优选为80nm以下,进一步优选为50nm以下。为该范围时,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。需要说明的是,阳离子改性二氧化硅颗粒的平均一次粒径的值可以基于用BET法测定的阳离子改性二氧化硅颗粒的比表面积(BET比表面积),并假设阳离子改性二氧化硅颗粒的形状为正球形来算出。更详细而言,阳离子改性二氧化硅颗粒的平均一次粒径可以根据使用Micromeritics Instrument Corp.制的“Flow Sorb II 2300”测定的基于BET法的阳离子改性二氧化硅颗粒的比表面积和阳离子改性二氧化硅颗粒的密度算出。

[0057] 阳离子改性二氧化硅颗粒的平均二次粒径没有特别限制,优选为10nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为30nm以上,特别优选为50nm以上。为该范围时,对除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。另外,阳离子改性二氧化硅颗粒的平均二次粒径没有特别限制,优选为250nm以下,更优选为200nm以下,进一步优选为150nm以下,特别优选为100nm以下。为该范围时,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。需要说明的是,阳离子改性二氧化硅颗粒的平均二次粒径的值例如可以使用日机装株式会社制动态光散射式粒径/粒度分布装置UPA-UT1151,通过以激光衍射散射法为代表的动态光散射法算出。

[0058] 阳离子改性二氧化硅颗粒的缔合度没有特别限制,优选为5以下,更优选为3以下,进一步优选为2.5以下。为该范围时,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。另外,阳离子改性二氧化硅颗粒的缔合度优选为1以上,更优选为1.2以上。为该范围时,对除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。需要说明的是,阳离子改性二氧化硅颗粒的缔合度通过用阳离子改性二氧化硅颗粒的平均二次粒径的值除以平均一次粒径的值得到。

[0059] 阳离子改性二氧化硅颗粒的每单位表面积的硅烷醇基数(以下也称作“硅烷醇基密度”)没有特别限制,优选超过0个/nm<sup>2</sup>,更优选为0.2个/nm<sup>2</sup>以上,进一步优选为1个/nm<sup>2</sup>以上,特别优选为1.4个/nm<sup>2</sup>以上。为该范围时,磨粒的分散性提高,对除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。另外,阳离子改性二氧化硅颗粒的硅烷醇基密度优选为10个/nm<sup>2</sup>以下,更优选为6个/nm<sup>2</sup>以下,进一步优选为4个/nm<sup>2</sup>以下,特别优选为2个/nm<sup>2</sup>以下。阳离子改性二氧化硅颗粒的硅烷醇基密度可以通过以下的测定方法或计算方法测定或算出各参数后通过以下的方法算出。

[0060] 下述式中的C使用阳离子改性二氧化硅颗粒的总质量,下述式中的S为阳离子改性二氧化硅颗粒的BET比表面积。首先,在200ml烧杯中采取以固体成分计为1.50g的阳离子改性二氧化硅颗粒,添加100ml的纯水制成浆料后,添加30g的氯化钠并溶解。接着,添加1N盐酸将浆料的pH调节为约3.0~3.5后,添加纯水至浆料成为150ml。对该浆料,使用自动滴定装置(平沼产业株式会社制、COM-1700),在25°C下使用0.1N氢氧化钠调节为pH4.0,进而,通过pH滴定测定将pH从4.0升至9.0所需要的0.1N氢氧化钠溶液的容量V[L]。硅烷醇基密度可以通过下式算出。

$$[0061] \quad \rho = (c \times V \times N_A \times 10^{-21}) / (C \times S)$$

[0062] 上述式中,

[0063]  $\rho$ 表示硅烷醇基密度(个/nm<sup>2</sup>);

[0064]  $c$ 表示滴定中使用的氢氧化钠溶液的浓度(mol/L);

[0065]  $V$ 表示将pH从4.0升至9.0所需要的氢氧化钠溶液的容量(L);

[0066]  $N_A$ 表示阿伏加德罗常数(个/mol);

[0067]  $C$ 表示阳离子改性二氧化硅颗粒的总质量(固体成分)(g);

[0068]  $S$ 表示阳离子改性二氧化硅颗粒的BET比表面积的加权平均值(nm<sup>2</sup>/g)。

[0069] 需要说明的是,阳离子改性二氧化硅颗粒的BET比表面积可以使用Micromeritics Instrument Corp.制的“Flow Sorb II 2300”测定。

[0070] 研磨用组合物中的阳离子改性二氧化硅颗粒的zeta电位没有特别限制,优选为正值。为该范围时,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。另外,对除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。推测其理由为:阳离子改性二氧化硅颗粒的正电荷进一步增强,阳离子改性二氧化硅颗粒与氮化硅膜之间的静电排斥变得更强,因此磨粒对氮化硅膜的刮削作用及刮削频率变得更弱。从同样的观点来看,研磨用组合物中的阳离子改性二氧化硅颗粒的zeta电位通常为正值,且其值越大越优选,因此例如更优选为10mV以上,进一步优选为20mV以上,特别优选为30mV以上。另外,研磨用组合物中的阳离子改性二氧化硅颗粒的zeta电位例如优选为60mV以下。研磨用组合物中的阳离子改性二氧化硅颗粒的zeta电位可以通过将研磨用组合物供于大塚电子株式会社制ELS-Z2,在测定温度25°C下使用流通池并通过激光多普勒法(电泳光散射测定法)测定,通过用Smoluchowski式分析得到的数据来算出。

[0071] 阳离子改性二氧化硅颗粒的大小(平均一次粒径、平均二次粒径)、缔合度、硅烷醇基密度、研磨组合物中的zeta电位可以通过阳离子改性二氧化硅颗粒的制造方法的选择等来适当控制。特别是关于硅烷醇基密度,例如,通过烧成等热处理的条件来控制是适当的。

[0072] 需要说明的是,阳离子改性二氧化硅颗粒可以单独使用也可组合使用两种以上。

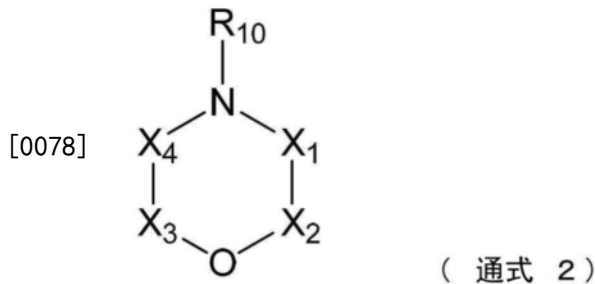
[0073] 阳离子改性二氧化硅颗粒的添加量(浓度)没有特别限制,相对于研磨用组合物的总质量,优选为0.001质量%以上,更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上。为该范围时,对除氮化硅外还包含其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。另外,阳离子改性二氧化硅颗粒的添加量(浓度)没有特别限制,相对于研磨用组合物的总质量,优选为30质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。为该范围时,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。

[0074] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物可以除阳离子改性二氧化硅颗粒外还包含其他磨粒。其他磨粒为阳离子改性二氧化硅颗粒以外的无机颗粒、有机颗粒、及有机无机复合颗粒均可。作为阳离子改性二氧化硅颗粒以外的无机颗粒,可举出例如表面未修饰的二氧化硅颗粒、阴离子改性二氧化硅颗粒、氧化铝颗粒、氧化铈颗粒、氧化钛颗粒等由金属氧化物形成的颗粒、氮化硅颗粒、碳化硅颗粒、氮化硼颗粒。作为有机颗粒的具体例,可举出例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)颗粒。

[0075] 其中,本发明的一个实施方式的研磨用组合物优选其他磨粒的添加量(浓度)尽可能少,特别优选实质上不含其他磨粒。需要说明的是,本说明书中,“实质上不含其他磨粒”是指相对于研磨用组合物的总质量,其他磨粒的添加量(浓度)不足0.001质量%的情况。

[0076] (氧化硅研磨抑制剂)

[0077] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物优选还包含抑制氧化硅的研磨的化合物(本说明书中也称作“氧化硅研磨抑制剂”)。氧化硅研磨抑制剂为下述通式2所示的化合物。



[0079] 上述通式2中,

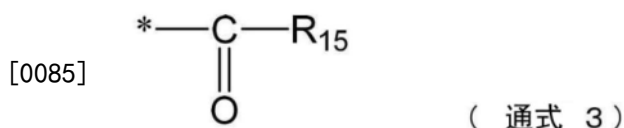
[0080]  $X_1$ 为 $CR_{11}R_{11}'$ 或 $C=O$ ,

[0081]  $X_2$ 为 $CR_{12}R_{12}'$ 或 $C=O$ ,

[0082]  $X_3$ 为 $CR_{13}R_{13}'$ 或 $C=O$ ,

[0083]  $X_4$ 为 $CR_{14}R_{14}'$ 或 $C=O$ ,

[0084]  $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 分别独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、取代或非取代的烃基、取代或非取代的氧烃基、取代或非取代的聚氧亚烷基、或者下述通式3所示的基团,



[0086] 上述通式3中, $R_{15}$ 为氢原子、氘原子、卤素原子、或者取代或非取代的烃基,

[0087] \*为与上述通式2的成环氮原子(N)键合的原子键,

[0088]  $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{14}'$ 及 $R_{15}$ 中的至少一者为取代的基团时,取代

基分别独立地为氕原子、卤素原子、非取代的氧烷基、或非取代的聚氧亚烷基。

[0089] 氧化硅研磨抑制剂发挥抑制作为其他材料的氧化硅的研磨的作用。另外,在除氧化硅外还包含氧化硅以外的其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物的研磨时,还发挥使氧化硅以外的其他材料相对于氧化硅的选择比提高的作用。其理由的详细内容不明,但可推测如下。用QCM(石英晶体单元微天平)可确认氧化硅研磨抑制剂吸附在 $\text{SiO}_2$ 传感器上。由此,氧化硅研磨抑制剂通过吸附在氧化硅膜(氧化硅面)上,从而抑制磨粒与氧化硅膜的撞击,由此保护氧化硅膜不受磨粒影响。需要说明的是,该机制基于推测,其正误并不影响本发明的技术范围。

[0090] 本发明的一个优选实施方式中,研磨用组合物除阳离子改性二氧化硅颗粒、及上述的SiN研磨抑制剂外,还包含氧化硅研磨抑制剂。SiN研磨抑制剂作用于氮化硅,氧化硅研磨抑制剂作用于氧化硅,各自的作用良好地发挥,因此通过该研磨组合物,可以兼顾其他材料相对于氮化硅的选择比的提高效果、以及氧化硅以外的其他材料相对于氧化硅的选择比的提高效果。

[0091] 上述通式2的 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 及上述通式3的 $R_{15}$ 中,卤素原子没有特别限制,可举出例如F、Cl、Br及I等。

[0092] 上述通式2的 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 及上述通式3的 $R_{15}$ 中,作为烷基,并无特别限制,可举出例如烷基、烯基或炔基等。作为烷基、烯基或炔基,并无特别限制,可举出例如与上述通式1的 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 的这些基团的说明中举出的基团相同的基团。

[0093] 上述通式2的 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 中,氧烷基表示“-OR”所示的基团,该R’表示烷基。需要说明的是,烷基与上述通式2的 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 及上述通式3的 $R_{15}$ 中的说明同样。

[0094] 上述通式2的 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 中,作为聚氧亚烷基,并无特别限制,可举出例如与上述通式1的 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $R_2$ 、 $R_2'$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及 $R_8$ 中的聚氧亚烷基的说明中举出的基团相同的基团。

[0095] 上述通式2中, $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 中的至少一者为取代的基团时,或上述通式3中, $R_{15}$ 为取代的基团时,作为取代基的卤素原子没有特别限制,可举出例如F、Cl、Br及I等。另外,作为取代基的氧烷基、聚氧亚烷基分别与上述通式2的 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 中的这些基团的说明同样。

[0096] 上述通式2中, $R_{10}$ 优选为上述通式3所示的基团。此时, $R_{15}$ 优选为取代或非取代的烷基,更优选为非取代的烷基,进一步优选为非取代的烷基或非取代的烯基,更进一步优选为非取代的碳数1~6的烷基或非取代的碳数2~6的烯基,特别优选为甲基或乙烯基。

[0097] 上述通式2中,进一步优选 $R_{11}$ 、 $R_{11}'$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{13}'$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{14}'$ 全部为氢原子。

[0098] 作为氧化硅研磨抑制剂的具体例,并无特别限制,可举出例如4-乙酰基吗啉、3-吗啉酮、N-甲基-2-吗啉酮、4-乙烯基-3-吗啉酮、4-丙烯酰基吗啉、4-甲基丙烯酰基吗啉等。这些之中,优选4-乙酰基吗啉、4-丙烯酰基吗啉。并且,从其他材料相对于氮化硅的选择比的提高效果的观点来看,进一步优选4-乙酰基吗啉,从其他材料相对于氧化硅的选择比的提高效果的观点来看,进一步优选4-丙烯酰基吗啉。

[0099] 氧化硅研磨抑制剂可以单独使用也可组合使用两种以上。另外,氧化硅研磨抑制

剂可以使用合成品也可使用市售品。

[0100] 氧化硅研磨抑制剂的添加量(浓度)没有特别限制,相对于研磨用组合物的总质量,优选为0.001质量%以上,更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,特别优选为0.25质量%以上。为该范围时,氧化硅的研磨抑制效果更为提高。另外,对在氧化硅的基础上还包含氧化硅以外的其他材料(特别是氮化钛)的研磨对象物进行研磨时,氧化硅以外的其他材料相对于氧化硅的选择比更为提高。另外,氧化硅研磨抑制剂的添加量(浓度)没有特别限制,相对于研磨用组合物的总质量,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,特别优选为0.5质量%以下。为该范围时,氧化硅研磨抑制剂的效果更好。推测其理由为:电导率不会变得过高、磨粒及氧化硅的双电层也不会被过度压缩,因此更良好地维持磨粒与氧化硅之间的静电排斥。另外,为该范围时,还可以确保浆料的更良好的分散稳定性。

[0101] (氧化剂)

[0102] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物优选还包含氧化剂。氧化剂通过对氮化硅膜以外的其他材料的膜表面进行氧化,从而发挥使其他材料的研磨速度提高、或使研磨后的研磨对象物的表面品质提高等使研磨特性提高的作用。

[0103] 作为氧化剂,并无特别限制,可举出例如过氧化氢、过氧化钠、过氧化钡、臭氧水、银(II)盐、铁(III)盐、高锰酸、铬酸、重铬酸、过二硫酸、过磷酸、过一硫酸、过硼酸、过甲酸、过乙酸、过苯甲酸、过苯二甲酸、次氯酸、次溴酸、次碘酸、氯酸、亚氯酸、高氯酸、溴酸、碘酸、高碘酸、过硫酸、二氯异氰脲酸及它们的盐等。这些之中,从处理性及安全性的观点来看,优选过氧化氢。需要说明的是,氧化剂可以单独使用也可组合使用两种以上。

[0104] 氧化剂的添加量(浓度)没有特别限制,相对于研磨用组合物的总质量,优选为0.001质量%以上,更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上。为该范围时,氮化硅膜以外的其他材料的氧化反应更充分地进行,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。另外,氧化剂的添加量(浓度)没有特别限制,相对于研磨用组合物的总质量,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为3质量%以下。为该范围时,氧化剂的添加所带来的磨粒浓度降低的影响更小,可以更良好地维持氮化硅膜以外的其他材料的研磨速度,其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高。

[0105] (pH调节剂)

[0106] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物优选还包含pH调节剂。pH调节剂通过将研磨用组合物的pH调节为适当的范围而发挥如下的作用:通过对作为研磨对象的面的化学研磨效果的提高,从而使研磨速度提高、或使研磨用组合物的分散稳定性提高。

[0107] 需要说明的是,本说明书中,上述的SiN研磨抑制剂不包含在pH调节剂中。

[0108] pH调节剂只要是具有pH调节功能的化合物就没有特别限制,可以使用例如酸、或碱性化合物。此处碱性化合物表示具有溶解在水中而使水的pH上升的功能的化合物,通过添加在研磨用组合物中而发挥使研磨用组合物的pH上升的作用。

[0109] 作为酸,使用无机酸或有机酸均可。作为无机酸,并无特别限制,可举出例如硫酸、硝酸、硼酸、碳酸、次磷酸、亚磷酸及磷酸等。作为有机酸,并无特别限制,可举出例如甲酸、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、水杨酸、甘油酸、草酸、丙二酸、琥

珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、马来酸、苯二甲酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸及乳酸等羧酸等。

[0110] 作为碱性化合物,并无特别限制,可举出例如碱金属或第2族元素的氢氧化物、氨等。作为碱金属的氢氧化物的具体例,可举出氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)等。作为第2族元素的氢氧化物的具体例,可举出氢氧化钙(Ca(OH)<sub>2</sub>)等。

[0111] 这些之中,从调节为后述最合适的pH值的范围的观点来看,优选无机酸或碱性化合物。另外,作为无机酸,更优选硝酸。作为碱性化合物,更优选碱金属或第2族元素的氢氧化物,进一步优选碱金属的氢氧化物。并且,pH调节剂特别优选硝酸或氢氧化钾,极优选氢氧化钾。

[0112] 需要说明的是,pH调节剂可以单独使用也可组合使用两种以上。

[0113] 对于pH调节剂的添加量(浓度)而言,适当选择成为期望的研磨用组合物的pH值的量即可,优选添加成为后述研磨用组合物的优选pH值的量。

[0114] (pH)

[0115] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物的pH没有特别限制。但是,pH的下限值优选为1以上,更优选为1.5以上,进一步优选为2以上。为该范围时,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。推测其理由如下。为该范围时,电导率不会变得过高、磨粒及氮化硅的双电层也不会被过度压缩。因此,更良好地维持磨粒与氮化硅之间的静电排斥。另外,使研磨装置、所接触的研磨垫等消耗构件劣化的可能性更为降低。另外,pH的上限值优选为12以下。为该范围时,更不易发生腐蚀,可以应用于包含多种材料的研磨对象物。另外,安全性更为提高,处理更容易。并且,pH的上限值更优选不足7,进一步优选为5以下,更进一步优选为4以下,特别优选不足4,进一步特别优选为3.5以下,极优选为3以下。为该范围时,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。其理由推测如下。pH为上述范围时,氮化硅的表面电位为正,并且正值变大。另外,通常磨粒的zeta电位也为正,并且正值也变大。因此,磨粒与氮化硅之间的静电排斥进一步增强,磨粒的刮削作用进一步减弱。需要说明的是,研磨用组合物的pH值可以通过pH计(株式会社堀场制作所制品名:LAQUA(注册商标))评价。

[0116] (电导率调节剂)

[0117] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物还可以包含电导率调节剂。电导率调节剂通过将研磨用组合物的电导率调节为适当的范围,从而发挥使氮化硅的研磨速度抑制效果提高、或使研磨用组合物的分散稳定性提高的作用。

[0118] 作为电导率调节剂,只要是具有电导率调节功能的化合物就没有特别限制,例如,可以使用盐化合物。

[0119] 作为盐化合物,可举出例如酸的盐、碱性化合物的盐等。作为酸的盐,可以为有机酸盐,也可以为无机酸盐。作为无机酸盐,并无特别限制,可举出例如硝酸钾、硝酸铵等硝酸盐、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵等磷酸盐、硫酸铵等硫酸盐等。另外,作为碱性化合物的盐,并无特别限制,可举出例如氯化钾、氯化钠、溴化钾、碘化钾、柠檬酸铵等。盐化合物可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0120] 电导率调节剂的添加量(浓度)适当选择成为期望的研磨用组合物的电导率的量即可,优选添加成为后述研磨用组合物的优选电导率的值的量。

[0121] (电导率)

[0122] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物的电导率(EC)没有特别限制。但是,电导

率的下限值优选为 $30\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上,更优选为 $0.1\text{mS}/\text{cm}$ 以上,进一步优选为 $0.6\text{mS}/\text{cm}$ 以上。为该范围时,氮化硅的研磨抑制效果更为提高。推测其理由为:低电导率下,以更高的状态维持磨粒与氮化硅之间的静电排斥力。另外,电导率的上限值优选不足 $10\text{mS}/\text{cm}$ 。为该范围时,研磨用组合物的分散稳定性更为提高。进而,电导率的上限值更优选为 $2\text{mS}/\text{cm}$ 以下,进一步优选为 $1\text{mS}/\text{cm}$ 以下。为该范围时,氮化硅膜的研磨速度抑制效果更为提高。推测其理由为:电导率不会过度上升而使磨粒与氮化硅膜之间的静电排斥变弱。从这些观点来看,作为电导率的优选范围的一个例子,可举出 $30\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上且 $2\text{mS}/\text{cm}$ 以下的范围。需要说明的是,研磨用组合物的电导率可以通过台式电导率计(株式会社堀场制作所制、型号:DS-71)评价。

[0123] 需要说明的是,电导率例如可以通过酸、碱性化合物或它们的盐化合物的添加量的增加来提高。具体而言,可以通过电导率调节剂以外的各成分的添加量来控制,也可通过进一步添加电导率调节剂来控制。

[0124] (分散介质)

[0125] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物还包含分散介质(溶剂)。分散介质包含水。分散介质发挥使各成分分散或溶解的作用。

[0126] 作为分散介质,只要包含水就没有特别限制。分散介质中的水的含量没有特别限制,相对于分散介质的总质量,优选为50质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选仅为水。从防止清洁对象物的污染、防止损害其他成分的作用的观点来看,水优选为尽可能不含杂质的水,优选过渡金属离子的总含量为100ppb以下的水。此处,水的纯度例如可以通过使用离子交换树脂去除杂质离子、通过过滤器去除异物、蒸馏等操作来提高。具体而言,作为水,优选使用去离子水(离子交换水)、纯水、超纯水、蒸馏水等。

[0127] 另外,分散介质在能够提高各成分的分散性或溶解性时,也可以为水与有机溶剂的混合溶剂。作为有机溶剂,没有特别限制,可以使用公知的有机溶剂。采用水与有机溶剂的混合溶剂时,优选为与水混溶的有机溶剂。使用有机溶剂时,可以在混合水和有机溶剂而制作混合溶剂后,在混合溶剂中添加各成分并混合,也可以使各成分分散或溶解在有机溶剂中后,与水混合。需要说明的是,有机溶剂可以单独使用也可组合使用两种以上。

[0128] (其他成分)

[0129] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物在不损害本发明效果的范围内,还可以包含其他成分。其他成分没有特别限制,例如可以从以润湿剂、表面活性剂、螯合剂、防腐剂、防霉剂、溶解气体、还原剂等为首的用于公知的研磨用组合物的各种成分中适当选择。

[0130] (研磨对象物)

[0131] 本发明的一个实施方式的研磨用组合物没有特别限制,可以应用于在CMP领域中使用的公知的研磨对象物。因此,作为研磨对象物的形态,并无特别限制,优选为平板状构件的层,更优选包含该层的基板,进一步优选半导体基板。可举出例如由单层构成的基板、包含作为研磨对象的层和其他层(例如,支撑层、其他功能层)的基板等。

[0132] 从显著发挥本发明效果的观点来看,研磨对象物特别优选作为研磨对象的面包含氮化硅。即,本发明的一个实施方式的研磨用组合物优选用于对包含氮化硅的研磨对象物进行研磨。另外,研磨对象物优选作为研磨对象的面除氮化硅外还包含其他材料。这是因为,本发明的一个实施方式的研磨用组合物对氮化硅具有高的研磨抑制效果,而对其他材料表现高的研磨速度,因此可以得到其他材料相对于氮化硅的高选择比。作为其他材料,并

无特别限制,例如优选为还含有氮化硅以外的含硅材料、或还含有包含金属、金属氧化物、金属氮化物等的构成部分的研磨对象物。

[0133] 作为氮化硅以外的含硅材料,并无特别限制,可举出例如具有硅-氧键的材料(例如,氧化硅等)、具有硅-硅键的材料(例如,多晶硅等)、除氮化硅以外的具有硅-氮键的材料等。此处,作为具有硅-氧键的材料,并无特别限制,可举出例如氧化硅、BD(Black Diamond: SiOCH)、FSG(氟硅酸盐玻璃)、HSQ(氢倍半硅氧烷)、CYCLOTENE、SiLK、MSQ(甲基倍半硅氧烷)等。另外,作为具有硅-硅键的研磨对象物,并无特别限制,可举出例如多晶硅(多晶硅、Poly-Si)、非晶硅、单晶硅、n型掺杂单晶硅、p型掺杂单晶硅、SiGe等Si系合金等。并且,作为除氮化硅以外的具有硅-氮键的材料,并无特别限制,可举出例如碳氮化硅(SiCN)等。这些之中,从通过本发明的一个实施方式的研磨用组合物以更高的研磨速度进行研磨、使其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高的观点来看,优选具有硅-硅键的材料,更优选多晶硅。另外,这些之中,研磨用组合物还包含上述的氧化硅研磨抑制剂时,优选具有硅-氧键的材料,更优选氧化硅。这是因为,可以兼顾其他材料相对于氮化硅的选择比的提高效果、和氧化硅以外的其他材料相对于氧化硅的选择比的提高效果。需要说明的是,作为包含氧化硅的膜,并无特别限制,可举出例如将原硅酸四乙酯用作前体而生成的TEOS(原硅酸四乙酯, Tetraethyl Orthosilicate)型氧化硅(本说明书中也称作“TEOS-SiO<sub>2</sub>”)膜、HDP(高密度等离子体, High Density Plasma)膜、USG(未掺杂的硅玻璃, Undoped Silicate Glass)膜、PSG(磷硅酸盐玻璃, Phosphorus Silicate Glass)膜、BPSG(硼磷硅玻璃, Boron-Phospho Silicate Glass)膜、RTO(快速热氧化, Rapid Thermal Oxidation)膜等。并且,作为氧化硅,特别优选为TEOS-SiO<sub>2</sub>。因此,作为研磨对象物,特别优选除氮化硅外还包含氧化硅(优选TEOS-SiO<sub>2</sub>)的研磨对象物。

[0134] 另外,作为金属,并无特别限制,可举出例如铜、铝、铅、钴、镍、钛、钨、及它们的合金等。作为金属氧化物,并无特别限制,可举出例如氧化铝等。作为金属氮化物,并无特别限制,可举出例如氮化钛、氮化钽等。这些之中,从通过本发明的一个实施方式的研磨用组合物以更高的研磨速度进行研磨、使其他材料相对于氮化硅的选择比更为提高的观点来看,作为其他材料,优选为金属的氮化物,更优选为氮化钛。因此,作为研磨对象物,特别优选为除氮化硅外还包含氮化钛的研磨对象物。

[0135] 并且,基于这些理由,作为研磨对象物,特别优选为除氮化硅外还包含氧化硅(优选TEOS-SiO<sub>2</sub>)及氮化钛的研磨对象物。

[0136] (其他材料相对于氮化硅的选择比)

[0137] 使用本发明的一个实施方式的研磨用组合物的研磨方法中,对除氮化硅外还包含其他材料的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比没有特别限制,优选更高。例如,其他材料为氮化钛时,氮化钛相对于氮化硅的选择比没有特别限制,优选为40以上,更优选为50以上,进一步优选为70以上,更进一步优选为90以上,特别优选为100以上,进而特别优选为110以上,极优选为150以上,最优选为180以上。另外,例如,其他材料为氧化硅时,氮化钛相对于氧化硅的选择比没有特别限制,优选超过15,更优选为20以上,进一步优选为25以上。需要说明的是,其他材料相对于氮化硅的选择比可以通过用其他材料的研磨速度除以氮化硅的研磨速度来求出。

[0138] <研磨用组合物的制造方法>

[0139] 本发明的另一方式涉及研磨用组合物的制造方法,其包括将阳离子改性二氧化硅颗粒、具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物和水混合的工序。

[0140] 另外,本发明的一个实施方式的研磨用组合物的制造方法中,可以进一步混合上述说明的氧化硅研磨抑制剂、其他成分。由此,作为本发明优选的一个实施方式的制造方法,例如可举出包括进一步混合上述通式2所示的化合物。

[0141] 混合各成分时的混合方法没有特别限制,可以适当使用公知的方法。另外,混合温度没有特别限制,通常优选为10~40°C,为了提升溶解速度也可进行加热。另外,混合时间也没有特别限制。

[0142] 需要说明的是,研磨用组合物的制造方法中的各成分的优选方式(种类、特性、结构、添加量等)与上述对研磨用组合物的各成分の説明同样。另外,关于以制造的研磨用组合物的优选特性为首的各种特征,与上述对研磨用组合物的説明同样。

[0143] <研磨方法>

[0144] 本发明的另一方式涉及一种研磨方法,其使用上述的研磨用组合物、或通过上述的制造方法制造研磨用组合物并使用该制造的研磨用组合物对研磨对象物进行研磨。

[0145] 研磨方法中,被研磨的研磨对象物与上述对研磨用组合物的説明同样。

[0146] 作为研磨装置、研磨条件,没有特别限制,可以适当使用公知的装置、条件。

[0147] 研磨装置可以使用安装有用于保持研磨对象物的保持件(holder)和可变更转速的马达等、且具有可以贴附研磨垫(研磨布)的研磨平板的通常的研磨装置。作为研磨装置,使用单面研磨装置或双面研磨装置均可。作为研磨垫,可以没有特别限制地使用通常的无纺布、聚氨酯、及多孔氟树脂等。优选对研磨垫实施用于蓄积研磨液的槽加工。

[0148] 研磨条件没有特别限制,可以根据研磨用组合物及研磨对象物的特性适当设定合适的条件。对研磨载荷(研磨压力、加工压力)没有特别限制,通常优选每单位面积为0.1psi以上且10psi以下,更优选为0.5psi以上且8psi以下,进一步优选为1psi以上且6psi以下。若为该范围,则可以得到高的研磨速度,并且更为抑制载荷所引起的基板的破损、抑制在表面产生擦伤等缺陷。平板转速及托架(carrier)转速没有特别限制,通常分别优选为10rpm以上且500rpm以下,更优选为20rpm以上且300rpm以下,进一步优选为30rpm以上且200rpm以下。供给研磨用组合物的方法也没有特别限制,可以采用利用泵等连续地供给的方法(溢流)。研磨用组合物的供给量(研磨用组合物的流量)为研磨对象物整体被覆盖的供给量即可,并无特别限制,通常优选为100mL/分钟以上且5000mL/分钟以下。研磨时间以可得到目标研磨结果的方式适当设定即可,并无特别限制,通常优选为5秒钟以上且180秒钟以下。另外,研磨优选使用原位修整(In-situ dressing)进行。此处,原位修整表示,进行研磨并进行垫的修整(dressing)的技术。通过原位修整,能够使研磨速度相对于研磨时间的均匀性更为提高,使研磨的控制性更为提高。作为原位修整构件,优选使用金刚石修整器等调节器。

[0149] 研磨结束后的研磨完成的研磨对象物可以在基于水的清洗后,通过利用旋转干燥器、吹风机等将附着在表面的水滴甩落,从而使表面干燥。

[0150] 本发明的一个实施方式的研磨方法中,对除氮化硅外还包含其他材料的研磨对象物进行研磨时,其他材料相对于氮化硅的选择比没有特别限制,优选更高。氮化钛相对于氮化硅的选择比的优选范围与上述对研磨用组合物的説明同样。另外,氮化钛相对于氧化硅

的选择比的优选范围与上述对研磨用组合物的说明同样。

[0151] <半导体基板的制造方法>

[0152] 本发明的另一方式涉及一种半导体基板的制造方法,其中,研磨对象物为基板材料,所述制造方法包括通过上述的研磨方法对该基板材料进行研磨的工序(研磨工序)。即,该方式为下述半导体基板的制造方法,其包括:使用上述的研磨用组合物、或通过上述的制造方法制造研磨用组合物并使用该制造的研磨用组合物,对作为包含氮化钛的研磨对象物的用于半导体基板的形成的基板材料进行研磨。

[0153] 需要说明的是,该制造方法中,关于其他工序,可以适当采用公知的半导体基板的制造方法中可以采用的工序。

[0154] 对本发明的实施方式进行了详细说明,但这些仅为说明性且例示性的说明,并不具有限定性,本发明的范围显然应通过附属的权利要求来解释。

[0155] 本发明包括下述形态及方式,但并不限定于这些:

[0156] 1.一种研磨用组合物,其包含:阳离子改性二氧化硅颗粒、具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物和水;

[0157] 2.根据上述1.所述的研磨用组合物,其中,前述具有有机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物为上述通式1所示的化合物;

[0158] 3.根据上述2.所述的研磨用组合物,其中,前述通式1中,前述 $Z_1$ 、前述 $Z_2$ 、前述 $Z_3$ 及前述 $Z_4$ 中的至少一者为 $C=O$ ;

[0159] 4.根据上述2.或上述3.所述的研磨用组合物,其中,前述通式1中,前述 $R_1$ 、前述 $R_1'$ 、前述 $R_2$ 、前述 $R_2'$ 、前述 $R_3$ 、前述 $R_3'$ 、前述 $R_4$ 、前述 $R_4'$ 、前述 $R_5$ 、前述 $R_6$ 、前述 $R_7$ 及前述 $R_8$ 中的至少一者为有机酸基团或其盐的基团、或者被有机酸基团或其盐的基团取代的烷基;

[0160] 5.根据上述1.~上述4.中任一项所述的研磨用组合物,其中,前述有机酸基团或其盐的基团为选自由羧基、羧基的盐的基团、磺基、磺基的盐的基团、膦酸基、膦酸基的盐的基团、磷酸基、及磷酸基的盐的基团组成的组中的至少1种;

[0161] 6.根据上述1.~上述5.中任一项所述的研磨用组合物,其中,前述阳离子改性二氧化硅颗粒的zeta电位为正值;

[0162] 7.根据上述1.~上述6.中任一项所述的研磨用组合物,其还包含上述通式2所示的化合物;

[0163] 8.根据上述1.~上述7.中任一项所述的研磨用组合物,其还包含氧化剂;

[0164] 9.根据上述1.~上述8.中任一项所述的研磨用组合物,其pH不足7;

[0165] 10.根据上述1.~上述9.中任一项所述的研磨用组合物,其电导率为 $30\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上且 $2\text{mS}/\text{cm}$ 以下;

[0166] 11.根据上述1.~上述10.中任一项所述的研磨用组合物,其用于对包含氮化硅的研磨对象物进行研磨;

[0167] 12.根据上述11.所述的研磨用组合物,其用于对还包含氮化钛的研磨对象物进行研磨;

[0168] 13.根据上述11.或上述12.所述的研磨用组合物,其用于对还包含氧化硅的研磨对象物进行研磨;

[0169] 14.一种研磨用组合物的制造方法,其包括:将阳离子改性二氧化硅颗粒、具有有

机酸基团或其盐的基团的非芳香族桥连环状化合物和水混合；

[0170] 15. 根据上述14.所述的研磨用组合物的制造方法,其包括:进一步混合上述通式2所示的化合物;

[0171] 16. 一种研磨方法,其使用上述1. ~ 上述13. 中任一项所述的研磨用组合物对研磨对象物进行研磨,或者,

[0172] 通过上述14.或上述15.所述的制造方法制造研磨用组合物,并使用制造的研磨用组合物对研磨对象物进行研磨;

[0173] 17. 一种半导体基板的制造方法,其中,研磨对象物为基板材料,所述制造方法包括:通过上述16.所述的研磨方法对前述基板材料进行研磨。

[0174] 实施例

[0175] 使用以下的实施例及比较例对本发明进行进一步详细的说明。但是,本发明的技术范围并不仅限于以下的实施例。需要说明的是,若无特别说明,则“%”及“份”分别表示“质量%”及“质量份”。另外,下述实施例中,若无特别说明,则操作在室温(25°C)/相对湿度40~50%RH的条件下进行。

[0176] <研磨用组合物的制备1>

[0177] (研磨用组合物1)

[0178] 在作为分散介质的纯水中,添加作为磨粒的、表面固定化有氨基的胶体二氧化硅即胶体二氧化硅A(平均一次粒径35nm;平均二次粒径70nm;硅烷醇基密度1.5个/nm<sup>2</sup>;缔合度2.0)、作为SiN研磨抑制剂的(+)-10-樟脑磺酸、作为氧化剂的过氧化氢、和作为pH调节剂的硝酸,由此制备研磨用组合物1。

[0179] 此处,作为磨粒的胶体二氧化硅A的添加量相对于制备的研磨用组合物设为3质量%。作为SiN研磨抑制剂的(+)-10-樟脑磺酸的添加量相对于制备的研磨用组合物设为0.05质量%。作为氧化剂的过氧化氢的添加量相对于制备的研磨用组合物设为0.12质量%。此处,过氧化氢的添加使用31质量%浓度的过氧化氢水溶液。以其中包含的过氧化氢成为上述添加量的量来添加该过氧化氢水溶液。作为pH调节剂的硝酸的添加量设为制备的研磨用组合物的pH成为3.0的量。此处,研磨用组合物1(液温:25°C)的pH通过pH计(株式会社堀场制作所制型号:LAQUA(注册商标))测定。

[0180] 另外,测定上述制备的研磨用组合物1的电导率(EC)。研磨用组合物1(液温:25°C)的电导率通过台式电导率计(株式会社堀场制作所制型号:DS-71)测定。研磨用组合物1的电导率(EC)为0.69mS/cm。

[0181] 进而,测定上述制备的研磨用组合物1中的磨粒的zeta电位。首先,将研磨用组合物供于大塚电子株式会社制ELS-Z2,在测定温度25°C下使用流通池,通过激光多普勒法(电泳光散射测定法)进行测定。并且,用Smoluchowski式分析得到的数据,由此算出研磨用组合物中的磨粒的zeta电位(mV)。研磨用组合物1中的磨粒的zeta电位为40mV。

[0182] (研磨用组合物2~12)

[0183] 除将各成分的种类及添加量(浓度)、及研磨用组合物的pH变更为如下述表1所示以外,与研磨用组合物1的制备同样地进行操作,制备各研磨用组合物。此处,各研磨用组合物的制备中,pH调节剂的添加量为制备的研磨用组合物的pH成为下述表1的值的量。需要说明的是,关于pH、电导率及磨粒的zeta电位,分别用与研磨用组合物1同样的方法进行测定。

[0184] (研磨用组合物13及14)

[0185] 除将各成分的种类及添加量(浓度)、以及研磨用组合物的pH变更为下述表1所示以外,与研磨用组合物1的制备同样地进行操作,制备各研磨用组合物。此处,作为磨粒,使用表面固定化有磺基的胶体二氧化硅即胶体二氧化硅B(平均一次粒径13.8nm;平均二次粒径33nm;硅烷醇基密度2.2个/nm<sup>2</sup>;缔合度2.39)。需要说明的是,关于pH、电导率及磨粒的zeta电位,分别以与研磨用组合物1同样的方法进行测定。

[0186] <研磨方法1>

[0187] (研磨装置及研磨条件)

[0188] 使用上述制备的各研磨用组合物,用下述的装置及条件对研磨对象物的表面进行研磨。作为研磨对象物,使用作为在基板表面形成的厚度2500Å的TiN膜(氮化钛膜)的TiN空白晶圆、及作为在基板表面形成的厚度2000Å的SiN膜(氮化硅膜)的SiN空白晶圆:

[0189] (研磨装置及研磨条件)

[0190] 研磨装置:EJ-380IN-CH(Engis Japan Corporation制)

[0191] 研磨垫:IC1000(Nitta Haas Inc.(现:NITTA DuPont株式会社)制)

[0192] 研磨压力(加工压力):3.43psi(需要说明的是,1psi=6894.76Pa)

[0193] 研磨平板的转速:60rpm(需要说明的是,60rpm=1s<sup>-1</sup>)

[0194] 研磨用组合物的供给量:100mL/分钟

[0195] 研磨时间:60秒

[0196] 调节器(In-situ dressing构件):金刚石修整器(SDT-100、Noritake Company Limited制)。

[0197] <评价1>

[0198] (研磨速度的测定)

[0199] 使用各研磨用组合物对上述的各研磨对象物进行研磨,测定TiN膜的研磨速度(Å/分钟)和SiN膜的研磨速度(Å/分钟)。对于TiN膜的研磨速度,通过将使用以直流4探针法为原理的薄层电阻测定器测定的研磨前后的TiN空白晶圆的厚度(Å)的差除以研磨时间(分钟)来求出。SiN膜的研磨速度通过将使用光学干涉式膜厚测定装置(Filmetrics公司制:型号Filmetrics F50)测定的研磨前后的SiN空白晶圆的厚度(Å)的差除以研磨时间(分钟)来求出。需要说明的是,1Å=0.1nm。将评价结果示于下述表2。

[0200] [表1]

[0201]

(表 1) 研磨用组合物的配方及物性

研磨用 组合物	磨粒			SiN研磨抑制剂或比较用化合物 种类	浓度 [质量%]	氧化剂 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) 浓度 [质量%]	pH调节剂 种类	物性		备注
	胶体二氧化硅 的种类	浓度 [质量%]	zeta电位 [mV]					pH	电导率 [mS/cm]	
1	A	3	40	(+) -10-樟脑磺酸	0.05	0.12	硝酸	3.0	0.69	实施例
2	A	3	40	(+) -10-樟脑磺酸	0.1	0.12	硝酸	3.0	0.79	实施例
3	A	3	40	(+) -10-樟脑磺酸	0.2	0.12	KOH	3.0	1.00	实施例
4	A	3	40	无	0	0.12	乙酸	3.0	0.59	比较例
5	A	3	40	无	0	0.12	乙酸	3.5	0.43	比较例
6	A	3	40	无	0	0.12	乙酸	4.0	0.32	比较例
7	A	3	40	苯磺酸	0.2	0.12	硝酸	3.0	0.76	比较例
8	A	3	40	无	0	0.12	硫酸	3.0	0.52	比较例
9	A	3	40	磺胺酸	0.1	0.12	硝酸	3.0	0.92	比较例
10	A	3	40	萘三磺酸	0.1	0.12	硝酸	3.0	2.51	比较例
11	A	3	40	樟脑酸	0.1	0.12	硝酸	3.0	0.61	实施例
12	A	3	40	酮基蒺藜酸	0.1	0.12	硝酸	3.0	0.64	实施例
13	B	3	-40	无	0.1	0.12	硝酸	3.0	0.62	比较例
14	B	3	-40	(+) -10-樟脑磺酸	0.1	0.12	硝酸	3.0	0.66	比较例

[0202] [表2]

[0203] (表2) 使用研磨用组合物的研磨中的研磨速度及选择比

研磨用组合物	TiN膜的研磨速度 [Å/分钟]	SiN膜的研磨速度 [Å/分钟]	TiN膜的研磨速度 /SiN膜的研磨速度	备注
1	2158	24	91.1	实施例
2	2122	18	117.9	实施例
3	2019	11	184.1	实施例
4	2090	67	31.2	比较例
5	1832	60	30.5	比较例
6	1814	73	24.8	比较例
7	1968	54	36.7	比较例
8	1768	97	18.2	比较例
9	1657	192	8.6	比较例
10	2083	389	5.4	比较例
11	1987	21	94.6	实施例
12	2011	26	77.3	实施例
13	2852	285	10.0	比较例
14	2934	299	9.8	比较例

[0205] 根据上述表1及上述表2的结果可确认,包含阳离子改性二氧化硅颗粒和本发明的SiN研磨抑制剂的实施例的研磨用组合物1~3、11及12可以显著抑制SiN膜的研磨。另外,还确认了可以在维持TiN膜的高研磨速度的状态下显著地提高TiN膜相对于SiN膜的选择比。根据这些结果可知,实施例的研磨用组合物1~3、11及12特别适合除氮化硅外还包含氮化钛的研磨对象物的研磨。

[0206] 另一方面,可以确认,对于不包含SiN研磨抑制剂的比较例的研磨用组合物4~6、8、包含与本发明的SiN研磨抑制剂不同结构的比较用化合物的比较例的研磨用组合物7、9、10、包含阴离子改性二氧化硅颗粒而非阳离子改性二氧化硅颗粒的比较例的研磨用组合物14、及包含阴离子改性二氧化硅颗粒而非阳离子改性二氧化硅颗粒、且不包含SiN研磨抑制剂的比较例的研磨用组合物13而言,与实施例的研磨用组合物1~3、11及12相比,SiN膜的研磨抑制效果差。其结果,可确认TiN膜相对于SiN膜的选择比降低。

[0207] <研磨用组合物的制备2>

[0208] (研磨用组合物15)

[0209] 在作为分散介质的纯水中,添加作为磨粒的、表面固定化有氨基的胶体二氧化硅即胶体二氧化硅C(平均一次粒径23nm;平均二次粒径50nm;硅烷醇基密度3.6个/nm<sup>2</sup>;缩合度2.2、茧形)、作为SiN研磨抑制剂的(+)-10-樟脑磺酸、作为氧化硅研磨抑制剂的4-乙酰基吗啉、和作为氧化剂的过氧化氢,由此制备研磨用组合物15。

[0210] 此处,作为磨粒的胶体二氧化硅C的添加量相对于制备的研磨用组合物设为1.8质量%。作为SiN研磨抑制剂的(+)-10-樟脑磺酸的添加量设为制备的研磨用组合物的pH为3.0的量。作为氧化硅研磨抑制剂的4-乙酰基吗啉的添加量相对于制备的研磨用组合物设为0.13质量%。作为氧化剂的过氧化氢的添加量相对于制备的研磨用组合物设为0.09质量%。此处,过氧化氢的添加使用31质量%浓度的过氧化氢水溶液。添加使其中包含的过氧化氢成为上述添加量的量的该过氧化氢水溶液。此处,研磨用组合物15(液温:25°C)的pH通

过pH计(株式会社堀场制作所制型号:LAQUA(注册商标))测定。

[0211] 另外,测定上述制备的研磨用组合物15的电导率(EC)。研磨用组合物15(液温:25℃)的电导率通过台式电导率计(株式会社堀场制作所制型号:DS-71)测定。研磨用组合物15的电导率(EC)为0.6mS/cm。

[0212] 进而,测定上述制备的研磨用组合物15中的磨粒的zeta电位。首先,将研磨用组合物供于大塚电子株式会社制ELS-Z2,在测定温度25℃下使用流通池,通过激光多普勒法(电泳光散射测定法)进行测定。并且,用Smoluchowski式分析得到的数据,由此算出研磨用组合物中的磨粒的zeta电位(mV)。研磨用组合物15中的磨粒的zeta电位为21mV。

[0213] (研磨用组合物16~18)

[0214] 除将各成分的种类及添加量(浓度)、以及研磨用组合物的pH变更为下述表3所示以外,与研磨用组合物15的制备进行同样的操作,制备各研磨用组合物。此处,各研磨用组合物的制备中,作为SiN研磨抑制剂的(+)-10-樟脑磺酸的添加量为制备的研磨用组合物的pH成为下述表3的值的量。需要说明的是,关于pH、电导率及磨粒的zeta电位,也分别以与研磨用组合物15同样的方法进行测定。

[0215] (研磨用组合物19)

[0216] 不添加作为SiN研磨抑制剂的(+)-10-樟脑磺酸,以制备的研磨用组合物的pH成为3.0的量添加作为pH调节剂的硝酸,除此以外,与研磨用组合物15的制备进行同样的操作,制备研磨用组合物19。需要说明的是,关于pH、电导率及磨粒的zeta电位,也分别以与研磨用组合物15同样的方法进行测定。

[0217] <研磨方法2>

[0218] (研磨装置及研磨条件)

[0219] 使用上述制备的各研磨用组合物,用下述的装置及条件对研磨对象物的表面进行研磨。作为研磨对象物,使用作为在基板表面形成的厚度2500Å的TiN膜(氮化钛膜)的TiN空白晶圆、作为在基板表面形成的厚度2000Å的SiN膜(氮化硅膜)的SiN空白晶圆、及作为在基板表面形成的厚度10000Å的TEOS-SiO<sub>2</sub>膜的TEOS-SiO<sub>2</sub>空白晶圆。需要说明的是,关于这些空白晶圆的尺寸,使用直径300mm(12英寸的尺寸):

[0220] (研磨装置及研磨条件)

[0221] 研磨装置:单面研磨装置FREX300E(株式会社荏原制作所制)

[0222] 研磨垫:IC1000(Nitta Haas Inc.(现:NITTA DuPont株式会社)制)

[0223] 研磨压力(加工压力):4.0psi(需要说明的是,1psi=6894.76Pa)

[0224] 研磨平板的转速:110rpm(需要说明的是,60rpm=1s<sup>-1</sup>)

[0225] 研磨用组合物的供给量:250mL/分钟

[0226] 研磨时间:60秒

[0227] 调节器(In-situ dressing构件):金刚石修整器(SDT-100、Noritake Company Limited制)。

[0228] <评价2>

[0229] (研磨速度的测定)

[0230] 使用各研磨用组合物对上述的各研磨对象物进行研磨,测定TiN膜的研磨速度(Å

/分钟)、SiN膜的研磨速度( $\text{\AA}$ /分钟)和TEOS-SiO<sub>2</sub>膜的研磨速度( $\text{\AA}$ 分钟)。TiN膜的研磨速度通过将使用以直流4探针法为原理的薄层电阻测定器测定的研磨前后的TiN空白晶圆的厚度( $\text{\AA}$ )的差除以研磨时间(分钟)来求出。SiN膜的研磨速度通过将使用光学干涉式膜厚测定装置(Filmetrics公司制:型号Filmetrics F50)测定的研磨前后的SiN空白晶圆的厚度( $\text{\AA}$ )的差除以研磨时间(分钟)来求出。TEOS-SiO<sub>2</sub>膜的研磨速度(TEOS-SiO<sub>2</sub>研磨速度)通过将使用光学干涉式膜厚测定装置(KLA-Tencor公司制:ASET-f5x)测定的研磨前后的TEOS空白晶圆的厚度( $\text{\AA}$ )的差除以研磨时间(分钟)来求出。需要说明的是,  $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$ 。将评价结果示于下述表4。

[0231] (研磨用组合物的稳定性)

[0232] 关于上述制备的研磨用组合物15~19,在刚制备后(制备后经过10分钟后),通过目视确认有无磨粒的沉淀。另外,在25°C恒温保管库中静置,3个月后,通过目视确认有无磨粒的沉淀。将评价结果示于下述表4。

[0233] [表3]

[0234]

(表 3) 研磨用组合物的配方及物性

研磨用 组合物	磨粒			SiN 研磨抑制剂	氧化硅研磨抑制剂		氧化剂 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) 浓度 [质量%]	pH 调节剂 种类	物性		备注
	胶体二氧化硅 的种类	浓度 [质量%]	zeta 电位 [mV]		种类	浓度 [质量%]			pH	电导率 [mS/cm]	
15	C	1.8	21	(+) -10-樟脑磺酸	4-乙酰基吗啉	0.13	0.09	无	3.0	0.6	实施例
16	C	1.8	21	(+) -10-樟脑磺酸	4-乙酰基吗啉	0.26	0.09	无	3.0	0.6	实施例
17	C	1.8	20	(+) -10-樟脑磺酸	4-丙烯酰基吗啉	0.28	0.09	无	3.0	0.6	实施例
18	C	1.8	22	(+) -10-樟脑磺酸	无	0	0.09	无	3.0	0.6	实施例
19	C	1.8	23	无	无	0	0.09	硝酸	3.0	0.6	比较例

[0235]

[表4]

[0236]

(表 4) 使用研磨用组合物的研磨中的研磨速度及选择比、以及研磨用组合物的稳定性

研磨用 组合物	研磨速度			选择比		稳定性		备注
	TiN膜的 研磨速度 [A/分钟]	SiN膜的 研磨速度 [A/分钟]	TEOS-SiO <sub>2</sub> 膜的 研磨速度 [A/分钟]	TiN膜的研磨速度/ SiN膜的研磨速度	TiN膜的研磨速度/ TEOS-SiO <sub>2</sub> 膜的研磨速度	刚制备后的 磨粒聚集	25°C下保管3个月 后的磨粒聚集	
15	1043	20	51	52	20	无	无	实施例
16	1057	22	45	48	23	无	无	实施例
17	1054	24	42	44	25	无	无	实施例
18	1080	20	73	54	15	无	无	实施例
19	1067	112	70	10	15	无	无	比较例

[0237] 根据上述表3及上述表4的结果可确认,包含阳离子改性二氧化硅颗粒和本发明的SiN研磨抑制剂的实施例的研磨用组合物15~18可以显著抑制SiN膜的研磨。另外,还确认

到能够在维持TiN膜的高研磨速度的状态下显著地提高TiN膜相对于SiN膜的选择比。根据这些结果可知,实施例的研磨用组合物15~18特别适于除氮化硅外还包含氮化钛的研磨对象物的研磨。另外,还确认到这些研磨用组合物具有优异的稳定性。

[0238] 进而,确认到包含阳离子改性二氧化硅颗粒、本发明的SiN研磨抑制剂和本发明的氧化硅研磨抑制剂的实施例的研磨用组合物15~17可以显著抑制SiN膜的研磨,并且还显著抑制氧化硅膜的研磨。另外,还确认到可以在维持TiN膜的高研磨速度的状态下,不仅显著地提高TiN膜相对于SiN膜的选择比,还显著地提高TiN膜相对于氧化硅膜的选择比。根据这些结果可知,实施例的研磨用组合物15~17特别适于除氧化硅外还包含氮化钛的研磨对象物的研磨。另外,可知实施例的研磨用组合物15~17特别适于除氮化硅外还包含氧化硅及氮化钛的研磨对象物的研磨。

[0239] 另一方面,确认到不包含SiN研磨抑制剂的比较例的研磨用组合物19与实施例的研磨用组合物15~18相比,SiN膜的研磨抑制效果差。并且,其结果,确认到TiN膜相对于SiN膜的选择比也降低。

[0240] 本申请基于2020年3月25日申请的日本专利申请号第2020-54516号及2020年11月30日申请的日本专利申请号第2020-198712号,通过参照将它们的公开内容整体并入本说明书。