



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0135194
 (43) 공개일자 2016년11월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01) *H01L 21/306* (2006.01)
H01L 21/3105 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09G 1/02 (2013.01)
C09K 3/1409 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7025201
- (22) 출원일자(국제) 2015년03월09일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년09월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/056789
- (87) 국제공개번호 WO 2015/141505
 국제공개일자 2015년09월24일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2014-057480 2014년03월20일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드
 일본국 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸 치료
 2쵸메 1반지 1
- (72) 발명자
야마토 야스유키
 일본 4528502 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸
 치료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코퍼
 레이티드 내
- (74) 대리인
장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **연마용 조성물, 연마 방법 및 기판의 제조 방법**

(57) 요약

STI 등의 CMP 용도에서 산화세륨 지립을 함유한 연마용 조성물의 대체로서 사용이 가능한 연마용 조성물을 제공하는 것, 또한 그 연마용 조성물을 사용한 연마 방법 및 기판의 제조 방법을 제공한다. pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 연마하는 용도로 사용되고, 지립 (A)와 지립 (B)와 pH 조정제를 포함하고, 상기 지립 (B)는 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 음의 제타 전위를 갖고, 또한 상기 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경의 값이 상기 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경의 값보다 작고, 15nm 이하인 지립이고, pH가 6 이하인 연마용 조성물이다.

(52) CPC특허분류

C09K 3/1463 (2013.01)

H01L 21/304 (2013.01)

H01L 21/30625 (2013.01)

H01L 21/31053 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 연마하는 용도로 사용되고,

지립 (A)와, 지립 (B)와, pH 조정제를 포함하고,

상기 지립 (B)는, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 음의 제타 전위를 갖고, 또한 상기 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경의 값이 상기 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경의 값보다 작고, 15nm 이하인 지립이고,

pH가 6 이하인, 연마용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지립 (B)가 콜로이드 실리카인, 연마용 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지립 (B)가 유기산을 표면에 고정된 콜로이드 실리카인, 연마용 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질이 질화규소인, 연마용 조성물.

청구항 5

pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 연마하는 용도로 사용되는, 연마용 조성물의 제조 방법이며,

지립 (A)와, 지립 (B)와, pH 조정제를 혼합하는 것을 갖고,

상기 지립 (B)는, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 음의 제타 전위를 갖고, 또한 상기 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경의 값이 상기 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경의 값보다 작고, 15nm 이하인 지립이고,

pH를 6 이하로 하는, 연마용 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 연마용 조성물 또는 제5항에 기재된 제조 방법으로 제조되어 이루어지는 연마용 조성물로, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 연마하는, 연마 방법.

청구항 7

제6항에 기재된 연마 방법으로 연마하는 공정을 포함하는, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 갖는, 기판의 제조 방법.

청구항 8

pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층의 연마 속도를 억제하는 방법이며,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 연마용 조성물 또는 제5항에 기재된 제조 방법으로 제조되어 이루어지는 연마용 조성물로, 상기 층을 연마하는 것을 갖는, 상기 연마 속도를 억제하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연마용 조성물, 연마 방법 및 기관의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, LSI의 고집적화, 고성능화에 수반하여 새로운 미세 가공 기술이 개발되고 있다. 화학 기계 연마(이하, 간단히 CMP라고도 기재함)법도 그 중 하나이며, LSI 제조 공정, 특히 셀로우 트렌치 분리(STI), 층간 절연막(ILD막)의 평탄화, 텅스텐 플러그 형성, 구리와 저유전율막을 포함하는 다층 배선의 형성 등의 공정에서 CMP는 사용되고 있다. 그 중 STI에서는, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층(예를 들어, 질화규소의 층)을 스톱퍼로서 사용하여, CMP에 의해, 예를 들어 산화규소의 층을 연마 제거하는 것이 일반적이다.

[0003] 특허문헌 1 내지 3에 개시되어 있는 바와 같이, STI 등의 특정한 CMP 용도에서 산화세륨 지립을 사용하는 것이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2004/010487호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2008/032681호
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2011-181946호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 산화세륨 지립은 일반적으로 고가이고, 또한 용이하게 침강하기 때문에 보존 안정성이 떨어진다는 점에서 불리함이 있다. 그로 인해, 산화세륨 지립을 콜로이드 실리카 등의 다른 지립으로 대체하자는 요구가 생기고 있다.

[0006] 동일한 용도에서 산화세륨 지립 대신에 다른 지립을 함유한 연마용 조성물을 사용하는 경우에는, 연마용 조성물의 산화규소 연마 속도를 저하시키지 않고 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층(예를 들어, 질화규소)의 연마 속도를 어떻게 억제할지가 중요하다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은, STI 등의 특정한 CMP 용도에서 산화세륨 지립을 함유한 연마용 조성물의 대체로서 사용이 가능한 연마용 조성물을 제공하는 것, 또한 그 연마용 조성물을 사용한 연마 방법 및 기관의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명자는 예의 연구를 거듭하였다. 그 결과, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 연마하는 용도로 사용되고, 지립 (A)와, 지립 (B)와, pH 조정제를 포함하고, 상기 지립 (B)는 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 음의 제타 전위를 갖고, 또한 상기 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경의 값이 상기 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경의 값보다 작고, 15nm 이하인 지립이고, pH가 6 이하인 연마용 조성물을 사용함으로써, 상기 과제가 해결될 수 있다는 것을 알아냈다. 그리고, 상기 지견에 기초하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 상술한 목적 중 적어도 하나를 실현하기 위해, 본 발명의 일 측면을 반영한 연마용 조성물은, 이하를 갖는다.

[0010] 즉, 본 발명은 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 연마하는 용도로 사용되고, 지립 (A)와, 지립 (B)와, pH 조정제를 포함하고, 상기 지립 (B)는 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 음의 제타 전위를 갖고, 또한 상기 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경의 값이 상기 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경의 값보다 작고, 15nm 이하인 지립이고, pH가 6 이하인 연마용 조성물이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] <바람직한 실시 형태의 설명>
- [0012] 이하, 본 발명의 실시 형태를 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시 형태로만 한정되지 않는다. 또한, 본 명세서에 있어서, 범위를 나타내는 「X 내지 Y」는 「X 이상 Y 이하」를 의미하고, 「중량」과 「질량」, 「중량%」와 「질량%」 및 「중량부」와 「질량부」는 동의어로서 취급한다. 또한, 특기하지 않는 한, 조작 및 물성 등의 측정은 실온(20 내지 25℃)/상대 습도 40 내지 50%의 조건에서 측정한다.
- [0013] 본 발명은 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 연마하는 용도로 사용되고, 지립 (A)와, 지립 (B)와, pH 조절제를 포함하고, 상기 지립 (B)는 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 음의 제타 전위를 갖고, 또한 상기 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경의 값이 상기 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경의 값보다 작고, 15nm 이하인 지립이고, pH가 6 이하인 연마용 조성물이다.
- [0014] 이러한 구성으로 함으로써, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층의 연마 속도를 억제할 수 있다.
- [0015] 따라서, 상기 구성에 따르면, STI 등의 특정한 CMP 용도에서 산화세균 지립을 함유한 연마용 조성물의 대체로서 사용이 가능한 연마용 조성물을 제공할 수 있고, 나아가 그 연마용 조성물을 사용한 연마 방법 및 기관의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 연마용 조성물을 사용함으로써, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층의 연마 속도를 억제할 수 있는 상세한 이유는 불분명하지만, 이하의 메커니즘이 추측된다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 지립 (B)는 음의 제타 전위를 갖는다. 그에 반해 연마 대상물은 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 갖고 있다. pH6 이하의 수용액 중에 있어서, 지립 (B)와, 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층은, 서로 끌어당기는 전기적인 힘이 작용하기 때문에, 지립 (B)가 층에 대하여 흡착된다. 이때, 평균 2차 입자 직경이 큰 지립이면, 높은 연마 레이트가 발현하게 되지만, 평균 2차 입자 직경의 값이 15nm 이하인 경우에는, 그 지립은 기관의 표면을 보호하는 작용을 발생시키는 것이라고 생각된다. 또한, 본 발명은 상기 지립 (B)보다 큰 평균 2차 입자 직경의 값을 갖는 지립 (A)를 함유하고 있다. 그로 인해 지립 (B)가 비교적 흡착되기 어려운 물질을 포함하는 층에 대해서는, 연마 레이트를 발현시킬 수 있다. 종래의 당업자의 상식이라면, 지립과, 연마 대상물로서의 층이 끌어당기는 관계에 있을 때에는, 메커니즘 작용이 높아져, 그 결과로서 높은 연마 레이트가 발현된다고 생각되고 있다. 그에 반해, 본 발명은 지립이 일정한 조건을 만족함으로써, 연마 대상물의 표면을 보호하는 작용을 갖는다는 것을 알아낸 것에 기초한다. 그리고, 이 지견에 기초하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0018] 또한, 상기 메커니즘은 추측에 의한 것이며, 본 발명은 상기 메커니즘에 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0019] [연마 대상물]
- [0020] 본 발명의 연마 대상물은 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층이다. pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질의 구체체로서는, 질화규소, 질화티타늄, 질화알루미늄, 질화텅스텐 등의 질화물, 알루미늄-마그네슘, 실리콘-게르마늄 등의 합금을 들 수 있다.
- [0021] 이들 물질의 제타 전위는, 측정 대상의 미립자를 pH6 이하의 수용액에 섞고, 레이저 도플러법에 의해 측정하는 등의 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0022] 이들 재료는 단독으로도 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0023] 또한, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 갖는 기관도 본 발명의 연마 대상물로 된다.
- [0024] 이어서, 본 발명의 연마용 조성물의 구성에 대하여, 상세하게 설명한다.
- [0025] [지립]
- [0026] 본 발명의 연마용 조성물은, 그 특징적인 구성 성분으로서, 입자 직경(평균 2차 입자 직경)이 상이한 2종의 지립을 필수적으로 포함한다. 또한, 이 2종의 지립 중 한쪽 지립은, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 음의 제타

전위를 갖고, 또한 그 지립의 평균 2차 입자 직경의 값은, 다른 한쪽 지립의 평균 2차 입경의 값보다 작은 값의 평균 2차 입자 직경이며, 또한 15nm 이하일 필요가 있다(그 지립을 본 명세서에서는 편의적으로 「지립 (B)」라고 칭하고 있음).

[0027] 또한, 지립은 3종류 이상 함유해도 된다(즉, 평균 2차 입자 직경이 상이한 3종류 이상의 지립을 함유해도 됨). 이 경우, 3종 이상 중, 적어도 1종의 지립의 평균 2차 입자 직경이 15nm 이하이고(이것을 편의적으로 「지립 (B)」라고 칭함), 적어도 1종의 지립의 평균 2차 입자 직경이 15nm 초과이다(이것을 편의적으로 「지립 (A)」라고 칭함).

[0028] [지립 (A)]

[0029] 연마용 조성물에 포함되는 지립 (A)는, 콜로이달 실리카, 폼드 실리카, 침강성 실리카와 같은 실리카여도 되고, 지르코니아, 알루미늄 및 티타니아와 같은 실리카 이외여도 된다. 단, 연마용 조성물에 포함되는 지립 (A)는, 바람직하게는 실리카이고, 특히 바람직하게는 콜로이달 실리카이다.

[0030] 사용하는 콜로이달 실리카의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 표면 수식한 콜로이달 실리카의 사용이 가능하다. 콜로이달 실리카의 표면 수식은, 예를 들어 알루미늄, 티타늄 또는 지르코늄 등의 금속, 혹은 그들의 산화물을 콜로이달 실리카와 혼합하여 실리카 입자의 표면에 도프시킴으로써 행할 수 있다.

[0031] 혹은, 실리카 입자의 표면에 유기산의 관능기를 화학적으로 결합시키는 것, 즉 유기산의 고정화에 의해 행할 수도 있다.

[0032] 또한, 콜로이달 실리카와 유기산을 단순히 공존시킨 것만으로는 콜로이달 실리카에 대한 유기산의 고정화는 행해지지 않는다. 예를 들어, 유기산의 1종인 술폰산을 콜로이달 실리카에 고정화하는 것이면, 예를 들어 문헌 ["Sulfonic acid-functionalized silica through of thiol groups", Chem. Commun. 246-247(2003)]에 기재된 방법으로 행할 수 있다. 구체적으로는, 3-머캅토프로필트리에톡시실란 등의 티올기를 갖는 실란 커플링제를 콜로이달 실리카에 커플링시킨 후에 과산화수소로 티올기를 산화함으로써, 술폰산이 표면에 고정화된 콜로이달 실리카를 얻을 수 있다.

[0033] 혹은, 유기산의 1종인 카르복실산을 콜로이달 실리카에 고정화하는 것이면, 예를 들어 문헌 ["Novel Silane Coupling Agents Containing a Photolabile 2-Nitrobenzyl Ester for Introduction of a Carboxy Group on the Surface of Silica Gel", Chemistry Letters, 3, 228-229(2000)]에 기재된 방법으로 행할 수 있다. 구체적으로는, 광반응성 2-니트로벤질에스테르를 포함하는 실란 커플링제를 콜로이달 실리카에 커플링시킨 후에 광조사함으로써, 카르복실산이 표면에 고정화된 콜로이달 실리카를 얻을 수 있다.

[0034] 이 중에서 특히 바람직한 것은, 용이하게 제조할 수 있다고 하는 관점에서 술폰산을 고정화한 콜로이달 실리카이다.

[0035] 연마용 조성물 중에 포함되는 지립 (A)가 유기산을 고정화한 콜로이달 실리카인 경우에는, 보존 안정성이 특히 우수한 연마용 조성물이 얻어진다. 그 이유는, 유기산을 고정화한 콜로이달 실리카는, 유기산이 고정화되어 있지 않은 통상의 콜로이달 실리카에 비하여, 연마용 조성물 중에서의 제타 전위의 절댓값이 큰 경향이 있기 때문이다. 연마용 조성물 중에서의 제타 전위의 절댓값이 커짐에 따라, 실리카 입자끼리의 사이의 정전적 척력이 강해지기 때문에, 반데르발스힘에 의한 인력이 원인인 콜로이달 실리카의 응집은 일어나기 어려워진다. 예를 들어 산성의 pH 영역에 있어서, 유기산을 고정화한 콜로이달 실리카의 제타 전위는 일반적으로 -15mV 이하의 부의 값을 나타내는 것에 반해, 통상의 콜로이달 실리카의 제타 전위는 제로에 가까운 값을 나타낸다. 이것은, 지립 (B)를 포함하는, 다른 지립에 대해서도 마찬가지이다. 또한, 음의 제타 전위는, 바람직하게는 0mV 미만이고, 보다 바람직하게는 -10mV 미만이다.

[0036] 지립 (A)의 함유량은, 연마용 조성물 중에 있어서, 0.1질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1질량% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 5질량% 이상이다. 0.1질량% 이상이면, 연마용 조성물에 의한 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질 이외의 층의 연마 속도가 향상되는 유리한 효과가 있다.

[0037] 지립 (A)의 함유량은, 또한 연마용 조성물 중에 있어서, 25질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15질량% 이하이다. 지립 (A)의 함유량이 적어짐에 따라, 연마용 조성물의 재료 비용을 억제할 수 있는 것 외에, 지립의 응집이 일어나기 어렵다. 또한, 연마용 조성물을 사용하여 연마대상물을 연마함으로써 스크래치가 적은 연마면을 얻기 쉽다.

- [0038] 지립 (A)의 평균 1차 입자 직경은 10nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12nm 이상, 더욱 바람직하게는 15nm 이상이다. 지립 (A)의 평균 1차 입자 직경은 10nm 이상이면, 연마용 조성물에 의한 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질 이외의 층의 연마 속도가 향상되는 유리한 효과가 있다.
- [0039] 또한, 지립의 평균 1차 입자 직경의 값은, 예를 들어 BET법으로 측정되는 지립의 비표면적에 기초하여 계산할 수 있다.
- [0040] 지립 (A)의 평균 1차 입자 직경은, 또한 100nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90nm 이하, 더욱 바람직하게는 80nm 이하이고, 보다 더 바람직하게는 50nm 이하이다. 지립의 평균 1차 입자 직경이 작아짐에 따라, 연마용 조성물을 사용하여 연마 대상물을 연마함으로써 스크래치가 적은 연마면을 얻기 쉽다.
- [0041] 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경은 250nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200nm 이하, 더욱 바람직하게는 180nm 이하이고, 보다 더 바람직하게는 100nm 이하이고, 특히 바람직하게는 80nm 이하이다.
- [0042] 지립의 평균 2차 입자 직경의 값은, 예를 들어 레이저광 산란법에 의해 측정할 수 있고, 측정 기기로서는 닛끼소 가부시끼가이사제 동적 광산란식 입도 분포계 UPA-UT151을 사용하였을 때 산출되는 값을 말한다.
- [0043] 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경이 작아짐에 따라, 연마용 조성물을 사용하여 연마 대상물을 연마함으로써 스크래치가 적은 연마면을 얻기 쉽다. 또한, 연마용 조성물에 의한 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질 이외의 층의 연마 속도가 향상되는 유리한 효과가 있다.
- [0044] 또한, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층(예를 들어, 질화규소)의 연마 속도를 억제하는 효과가 있다.
- [0045] 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경의 값은 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경의 값보다 클 필요가 있으며, 15nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20nm 이상이다.
- [0046] 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경이 15nm 이상이면, 연마용 조성물에 의한 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질 이외의 층의 연마 속도가 향상되는 유리한 효과가 있다.
- [0047] 지립 (A)의 평균 회합도는 1.2 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5 이상이다. 이 평균 회합도는 지립의 평균 2차 입자 직경의 값을 평균 1차 입자 직경의 값으로 계산함으로써 얻어진다. 지립의 평균 회합도가, 지립 (A)의 평균 회합도가 1.2 이상이면, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질 이외의 층의 연마 속도가 향상되는 유리한 효과가 있다.
- [0048] 지립 (A)의 평균 회합도는 또한 4 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.5 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다. 지립의 평균 회합도가 작아짐에 따라, 연마용 조성물을 사용하여 연마 대상물을 연마함으로써 스크래치가 적은 연마면을 얻기 쉽다.
- [0049] [지립 (B)]
- [0050] 연마용 조성물에 포함되는 지립 (B)는, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 음의 제타 전위를 갖고, 또한 평균 2차 입자 직경의 값이 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경의 값보다 작고, 15nm 이하인 것을 필수적인 조건으로 한다.
- [0051] 이 조건을 만족하면 콜로이드 실리카, 폼드 실리카, 침강성 실리카와 같은 실리카여도 되고, 지르코니아, 알루미늄 및 티타니아와 같은 실리카 이외여도 된다. 단, 연마용 조성물에 포함되는 지립은 바람직하게는 실리카이며, 연마 대상물 상으로의 흡집(스크래치) 저감, 연마 대상물의 연마 속도를 얻는다는 관점에서, 특히 바람직하게는 콜로이드 실리카이다.
- [0052] 사용하는 콜로이드 실리카의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 표면 수식한 콜로이드 실리카의 사용이 가능하다. 표면 수식의 설명은, 지립 (A)에 있어서 행한 설명이 마찬가지로 타당하다. 상기에서도 설명하였지만, 본 발명의 바람직한 형태에서는, 지립 (B)가, 유기산을 표면에 고정한 (콜로이드) 실리카이며, 이 중에서 특히 바람직한 것은, 용이하게 제조할 수 있다고 하는 관점에서 술폰산을 고정한 콜로이드 실리카이다.
- [0053] 지립 (B)의 함유량은 0.001질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.002질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.005질량% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 0.01질량% 이상이다. 지립 (B)의 함유량이 0.001질량% 이상이면, 연마용 조성물에 의한 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질인 질화규소 등의 층의 연마 속도를 저감시키는 유리한 효과가 있다.

- [0054] 지립 (B)의 함유량은, 또한 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하이고, 보다 더 바람직하게는 0.1질량% 이하이다. 지립 (B)의 함유량이 적어짐에 따라, 연마용 조성물의 재료 비용을 억제할 수 있는 것 외에, 지립의 응집이 일어나기 어렵다.
- [0055] 지립 (B)의 평균 1차 입자 직경은 2nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3nm 이상, 더욱 바람직하게는 5nm 이상이다. 지립의 평균 1차 입자 직경이 커짐에 따라, 연마용 조성물에 의한 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질인 질화규소 등의 층의 연마 속도를 저감시키는 유리한 효과가 있다. 또한, 지립의 평균 1차 입자 직경의 값은, 예를 들어 BET법으로 측정되는 지립의 비표면적에 기초하여 계산할 수 있다.
- [0056] 지립 (B)의 평균 1차 입자 직경은, 또한 15nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 14nm 이하, 더욱 바람직하게는 13nm 이하이다.
- [0057] 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경은 15nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 14nm 이하, 더욱 바람직하게는 선택비의 관점에서 13nm 이하이다.
- [0058] 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경의 값은, 예를 들어 레이저광 산란법에 의해 측정할 수 있다.
- [0059] 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경이 15nm를 초과하면, 연마용 조성물에 의한 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질인 질화규소 등의 층의 연마 속도를 저감하는 유리한 효과가 상실된다.
- [0060] 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경은 2nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3nm 이상, 더욱 바람직하게는 4nm 이상이다. 지립의 평균 2차 입자 직경이 커짐에 따라, SiN 연마 레이트를 보다 미세하게 제어할 수 있다.
- [0061] 지립 (B)의 평균 회합도는 1.0 이상인 것이 바람직하다. 지립의 평균 회합도가 커짐에 따라, 연마용 조성물에 의한 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질인 질화규소 등의 층의 연마 속도를 저감시키는 유리한 효과가 있다.
- [0062] 지립 (B)의 평균 회합도는, 또한 4 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 이하, 더욱 바람직하게는 2 이하이다. 지립의 평균 회합도가 작아짐에 따라, 연마용 조성물을 사용하여 연마 대상물을 연마함으로써 스크래치가 적은 연마면을 얻기 쉽다.
- [0063] 또한, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따르면, 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경/지립 (B)의 평균 2차 입자 직경이 바람직하게는 3.5 내지 15이고, 보다 바람직하게는 4 내지 14이다.
- [0064] 또한, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따르면, 지립 (A)의 함유량/지립 (B)의 함유량이 바람직하게는 10 내지 500이고, 보다 바람직하게는 20 내지 300이고, 더욱 바람직하게는 50 내지 300이다. 이와 같이, 입경이 작은 지립을 극히 소량 넣음으로써, 그 지립은 기관의 표면을 보호하는 작용을 발생시키고, 질화규소의 연마 속도를 저감할 수 있다.
- [0065] [pH 및 pH 조정제]
- [0066] 본 발명의 연마용 조성물의 pH는 6 이하이다. 가령, pH6을 초과하면, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층의 연마 속도를 억제할 수 없다. 본 발명의 연마용 조성물의 pH는 6 이하이면 되지만, 보다 바람직하게는 4 이하이다. pH는 6 이하이면, 연마용 조성물에 의한 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질 이외의 층(산화규소 등)의 연마 속도가 향상되는 유리한 효과가 있다.
- [0067] 연마용 조성물의 pH를 원하는 값으로 조정하는 데 pH 조정제를 사용한다.
- [0068] 사용되는 pH 조정제는 무기산, 유기산, 킬레이트제, 알칼리가 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0069] pH 조정제로서 사용할 수 있는 무기산의 구체예로서는, 예를 들어 염산, 황산, 질산, 불산, 붕산, 탄산, 차아인산, 아인산 및 인산을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직한 것은 염산, 황산, 질산 또는 인산이다.
- [0070] pH 조정제로서 사용할 수 있는 유기산의 구체예로서는, 예를 들어 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 2-메틸부티르산, n-헥산산, 3,3-디메틸부티르산, 2-에틸부티르산, 4-메틸펜탄산, n-헵탄산, 2-메틸헥산

산, n-옥탄산, 2-에틸헥산산, 벤조산, 글리콜산, 살리실산, 글리세린산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 말레산, 프탈산, 말산, 타르타르산, 시트르산, 락트산, 디글리콜산, 2-푸란카르복실산, 2,5-푸란디카르복실산, 3-푸란카르복실산, 2-테트라히드로푸란카르복실산, 메톡시아세트산, 메톡시페닐아세트산 및 페녹시아세트산을 들 수 있다. 메탄술폰산, 에탄술폰산 및 이세티온산 등의 유기 황산을 사용해도 된다. 그 중에서도 바람직한 것은 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 말레산, 프탈산, 말산 및 타르타르산과 같은 디카르복실산과, 시트르산과 같은 트리카르복실산이다.

[0071] 무기산 또는 유기산 대신에 혹은 무기산 또는 유기산과 조합하여, 무기산 또는 유기산의 암모늄염이나 알칼리 금속염 등의 염을 pH 조정제로서 사용해도 된다. 약산과 강염기, 강산과 약염기, 또는 약산과 약염기의 조합인 경우에는, pH의 완충 작용을 기대할 수 있다.

[0072] pH 조정제로서 사용할 수 있는 킬레이트제의 구체예로서는, 예를 들어 히드록시에틸이미노디아세트산, 이미노디아세트산, 아세트아미드이미노디아세트산, 니트릴로트리프로판산, 니트릴로트리메틸포스폰산, 니트릴로트리아세트산, 디에틸렌트리아민헥사아세트산 및 에틸렌디아민테트라아세트산을 들 수 있다.

[0073] pH 조정제로서 사용할 수 있는 알칼리의 구체예로서는, 예를 들어 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 테트라메틸암모늄히드록시드 등을 들 수 있다. pH 조정제의 함유량은, 본 발명의 효과를 발휘하는 범위 내에서 적절히 조정함으로써 선택할 수 있다.

[0074] [다른 성분]

[0075] 본 발명의 연마용 조성물은, 필요에 따라 물, 무기 염류, 계면 활성제, 수용성 고분자, 방부제, 곰팡이 방지제, 난용성 유기물을 용해하기 위한 유기 용매 등의 다른 성분을 더 포함해도 된다. 이하, 다른 성분인, 물, 무기 염류, 계면 활성제, 고분자, 방부제 및 곰팡이 방지제에 대하여 설명한다.

[0076] [물]

[0077] 본 발명의 연마용 조성물은, 각 성분을 분산 또는 용해시키기 위한 분산매 또는 용매로서 물을 포함해도 된다.

[0078] 다른 성분의 작용을 저해하는 것을 억제한다고 하는 관점에서, 불순물을 가능한 한 함유하지 않는 물이 바람직하며, 구체적으로는 이온 교환 수지로 불순물 이온을 제거한 후, 필터를 통하여 이물을 제거한 순수나 초순수 또는 증류수가 바람직하다.

[0079] [무기 염류]

[0080] 본 발명의 연마용 조성물은 무기 염류를 포함해도 된다. 본 발명에서 첨가되는 무기 염류의 구체예로서는, 예를 들어 황산암모늄, 염화마그네슘, 아세트산칼륨 및 질산알루미늄 등을 들 수 있다.

[0081] [계면 활성제]

[0082] 본 발명의 연마용 조성물은 계면 활성제를 포함해도 된다. 본 발명에서 첨가되는 계면 활성제는, 음이온성 계면 활성제, 양이온성 계면 활성제, 양성 계면 활성제 및 비이온성 계면 활성제 중 어느 것이어도 된다.

[0083] 음이온성 계면 활성제의 예로서는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌알킬에테르아세트산, 폴리옥시에틸렌알킬황산에스테르, 알킬황산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산, 알킬에테르황산, 알킬벤젠술폰산, 알킬인산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬인산에스테르, 폴리옥시에틸렌술폰숙신산, 알킬술폰숙신산, 알킬나프탈렌술폰산, 알킬디페닐에테르디술폰산 및 이들의 염 등을 들 수 있다.

[0084] 양이온성 계면 활성제의 예로서는, 예를 들어 알킬트리메틸암모늄염, 알킬디메틸암모늄염, 알킬벤질디메틸암모늄염, 알킬아민염 등을 들 수 있다.

[0085] 양성 계면 활성제의 예로서는, 예를 들어 알킬베타인, 알킬아민옥시드 등을 들 수 있다.

[0086] 비이온성 계면 활성제의 예로서는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민 및 알킬알칸올아미드 등을 들 수 있다.

[0087] 이들 중에서도 바람직한 계면 활성제는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르아세트산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염, 알킬에테르황산염, 알킬벤젠술폰산염 및 폴리옥시에틸렌알킬에테르이다. 이들 계면 활성제는, 연마 대상물 표면에 대한 화학적 또는 물리적 흡착력이 높기 때문에, 연마 대상물 표면에 보다 견고한 보호막을 형성할 수 있다. 이것은 본 발명의 연마용 조성물을 사용하여 연마한 후의, 연마 대상물의

표면의 평탄성을 향상시키는 측면에서 유리하다.

- [0088] 연마용 조성물 중의 계면 활성제의 함유량의 하한은, 0.001g/L 이상인 것이 바람직하고, 0.005g/L 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.01g/L 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 연마용 조성물 중의 계면 활성제의 함유량의 상한은, 50g/L 이하인 것이 바람직하고, 25g/L 이하인 것이 보다 바람직하고, 10g/L 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 범위이면, 연마용 조성물을 사용하여 연마한 후의 연마 대상물의 표면의 평탄성이 향상되고, 또한 연마용 조성물에 의한 연마 대상물의 연마 속도를 유지할 수 있다.
- [0089] [수용성 고분자]
- [0090] 본 발명의 연마용 조성물은 수용성 고분자를 포함해도 된다. 본 발명에서 첨가되는 수용성 고분자의 구체예로서는, 예를 들어 폴리스티렌술포산염, 폴리이소프렌술포산염, 폴리아크릴산염, 폴리말레산, 폴리이타콘산, 폴리 아세트산비닐, 폴리비닐알코올, 폴리글리세린, 폴리비닐피롤리돈, 이소프렌술포산과 아크릴산의 공중합체, 폴리 비닐피롤리돈폴리아크릴산 공중합체, 폴리비닐피롤리돈아세트산비닐 공중합체, 나프탈렌술포산포르말린 축합물의 염, 디알릴아민염 이산화황 공중합체, 카르복시메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스의 염, 히드록시에 틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴루란, 키토산 및 키토산염류를 들 수 있다.
- [0091] [방부제 및 곰팡이 방지제]
- [0092] 본 발명에서 사용되는 방부제 및 곰팡이 방지제로서는, 예를 들어 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온이나 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온 등의 이소티아졸린계 방부제, 파라옥시벤조산에스테르류 및 페녹시에탄올 등을 들 수 있다. 이들 방부제 및 곰팡이 방지제는, 단독으로도 또는 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.
- [0093] [연마용 조성물의 제조 방법]
- [0094] 본 발명의 연마용 조성물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 연마용 조성물을 구성하는 성분(예를 들어, 지립 (A), 지립 (B) 및 pH 조정제를 포함함) 및 필요에 따라 다른 성분을, 물 등의 용매 또는 분산매 중 에서 교반 혼합함으로써 얻을 수 있다.
- [0095] 따라서, 본 발명에서는 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함 하는 층을 연마하는 용도로 사용되는, 연마용 조성물의 제조 방법이며, 지립 (A)와, 지립 (B)와, pH 조정제를 혼합하는 것을 갖고, 상기 지립 (B)는, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 음의 제타 전위를 갖고, 또한 상기 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경의 값이 상기 지립 (A)의 평균 2차 입자 직경의 값보다 작고, 15nm 이하인 지립이고, pH를 6 이하로 하는, 연마용 조성물의 제조 방법도 제공된다.
- [0096] 각 성분을 혼합할 때의 온도는 특별히 제한되지 않지만, 10 내지 40℃가 바람직하고, 용해 속도를 높이기 위해 가열해도 된다. 또한, 혼합 시간도 특별히 제한되지 않는다.
- [0097] [연마 방법 및 기관의 제조 방법]
- [0098] 상술한 바와 같이, 본 발명의 연마용 조성물은, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층의 연마에 적절하게 사용된다.
- [0099] 따라서, 본 발명은 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을, 본 발명의 연마용 조성물로 연마하는 연마 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 갖는 기관을 상기 연마 방법으로 연마 하는 공정을 포함하는 기관의 제조 방법을 제공한다.
- [0100] 연마 장치로서는, 연마 대상물을 갖는 기관 등을 보유 지지하는 홀더와 회전수를 변경 가능한 모터 등이 설치되 어 있고, 연마 패드(연마 포)를 부착 가능한 연마 정반을 갖는 일반적인 연마 장치를 사용할 수 있다.
- [0101] 상기 연마 패드로서는, 일반적인 부직포, 폴리우레탄 및 다공질 불소 수지 등을 특별히 제한없이 사용할 수 있 다. 연마 패드에는, 연마액이 고이양이였가공이 실시되어 있는 것이 바람직하다.
- [0102] 연마 조건에도 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 연마 정반의 회전 속도는 10 내지 500rpm이 바람직하고, 연마 대상물을 갖는 기관에 가하는 압력(연마 압력)은 0.5 내지 10psi가 바람직하다.
- [0103] 연마 패드에 연마용 조성물을 공급하는 방법도 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 펌프 등으로 연속적으로 공급 하는 방법이 채용된다. 이 공급량에 제한은 없지만, 연마 패드의 표면이 항상 본 발명의 연마용 조성물로 덮여 있는 것이 바람직하다.

- [0104] 연마 종료 후, 기판을 유수 중에서 세정하고, 스핀 드라이어 등에 의해 기판 상에 부착된 물방울을 털어 건조시킴으로써, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층을 갖는 기판이 얻어진다.
- [0105] [연마 속도를 억제하는 방법]
- [0106] 또한, 본 발명에서는, 상기 설명으로부터 명백해진 바와 같이, pH6 이하의 수용액 중에 있어서 양의 제타 전위를 나타내는 pH 영역이 있는 물질을 포함하는 층의 연마 속도를 억제하는 방법이며, 상기 연마용 조성물 또는 상기 제조 방법으로 제조되어 이루어지는 연마용 조성물로, 상기 층을 연마하는 것을 갖는, 상기 연마 속도를 억제하는 방법이 제공된다. 이러한 발명의 구성 요건의 구체적인 설명은, 상기에서 설명한 것이 마찬가지로 타당하므로, 여기서는 설명을 생략한다.
- [0107] <실시예>
- [0108] 본 발명을, 이하의 실시예 및 비교예를 사용하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 본 발명의 기술적 범위가 이하의 실시예에만 제한되는 것은 아니다.
- [0109] (실시예 1 내지 8, 비교예 1 내지 4)
- [0110] 연마용 조성물은, 표 1에 나타내는 조성으로, 지립 (A) 및 지립 (B)로서 콜로이드 실리카와, 소정의 pH로 되도록, pH 조정제로서 산성측으로는 인산, 알칼리성측으로는 수산화칼륨을 수중에서 혼합함으로써 얻었다(혼합 온도 약 25℃, 혼합 시간: 약 10분). 또한, 표 1에 있어서 "-"로 표시되어 있는 것은, 그 체제를 포함하지 않음을 나타낸다.
- [0111] 연마용 조성물의 pH는, pH 미터(호리바 세이사꾸쇼사제 형번 F-72)에 의해 확인하였다. 또한, pH는 액온 25℃에서 측정하였다.
- [0112] 또한, 표 1에 나타내는 지립(지립 (A) 및 지립 (B))은 모두 술폰산을 표면에 고정된 실리카이며, 문헌 ["Sulfonic acid-functionalized silica through quantitative oxidation of thiol groups", Chem. Commun. 246-247(2003)]에 기재된 방법으로 제작된 것이다.
- [0113] 또한, 평균 2차 입자 직경은, 레이저광을 사용한 광산란법에 의해 측정하고, 측정 기기로서는 닛끼소 가부시끼 가이사제 동적 광산란식 입도 분포계 UPA-UT151을 사용하였다.
- [0114] 얻어진 연마용 조성물을 사용하여, 연마 대상물을 이하의 연마 조건에서 연마하였을 때의 연마 속도를 측정하였다.
- [0115] <연마 조건>
- [0116] (1) 연마기: 편면 CMP 연마기
- [0117] (2) 패드: 폴리우레탄제 패드
- [0118] (3) 압력: 2psi(약 28kPa)
- [0119] (4) 정반 회전수: 100rpm
- [0120] (5) 캐리어 회전수: 100rpm
- [0121] (6) 연마용 조성물의 유량: 100ml/min
- [0122] (7) 연마 시간: 1분
- [0123] 연마 속도는, 이하의 식에 의해 계산하였다.
- [0124] 연마 속도[A/min]=1분간 연마하였을 때의 막 두께의 변화량
- [0125] 직경 200mm의 산화규소막 블랭킷 웨이퍼를, 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4의 각 연마용 조성물을 사용하여 상기 연마 조건에 기재된 조건에서 1분간 연마하였을 때의 산화규소의 연마 속도를 표 1의 산화규소의 연마 속도의 란에 나타낸다. 산화규소의 연마 속도의 값은, 광간섭식 막 두께 측정 장치를 사용하여 측정되는 연마 전후의 각 웨이퍼의 두께의 차를 연마 시간으로 제산함으로써 구하였다.
- [0126] 직경 200mm의 질화규소막 블랭킷 웨이퍼를, 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4의 각 연마용 조성물을 사용하여

여 상기 연마 조건에 기재된 조건에서 1분간 연마하였을 때의 질화규소의 연마 속도를 표 1의 질화규소의 연마 속도의 란에 나타낸다. 질화규소의 연마 속도의 값은, 광간섭식 막 두께 측정 장치를 사용하여 측정되는 연마 전후의 각 웨이퍼의 두께의 차를 연마 시간으로 제산함으로써 구하였다.

[0127] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4의 각 연마용 조성물에 대하여 상기한 바와 같이 하여 구해지는 산화규소의 연마 속도 및 동일한 연마용 조성물에 의한 질화규소의 연마 속도의 값을 표 1에 나타낸다.

[0128] 또한, 실시예의 연마용 조성물의 pH 영역(2 내지 4)에 있어서 질화규소의 제타 전위는 양이었다.

표 1

실시예/비교예	지립 A				지립 B				A/B		연마 레이트		전량비 TEOS/SiN	평가	
	2차 입자 직경 [nm]	1차 입자 직경 [nm]	회합도 [-]	양 [%]	2차 입자 직경 [nm]	1차 입자 직경 [nm]	회합도 [-]	양 [%]	2차 입자 직경비 [-]	함유량비 [-]	pH	TEOS [A/min]			SiN [A/min]
실시예 1	70	35	2.0	10	5	3	1.7	0.05	14.0	200	2.0	530	330	1.61	○
실시예 2	70	35	2.0	10	10	6	1.7	0.05	7.0	200	2.0	530	360	1.53	○
실시예 3	70	35	2.0	10	15	10	1.5	0.05	4.7	200	2.0	530	385	1.38	○
실시예 4	70	35	2.0	10	10	6	1.7	0.05	7.0	200	4.0	300	150	2.00	◎
실시예 5	40	15	2.7	10	10	6	1.7	0.05	4.0	200	2.0	400	200	2.00	◎
실시예 6	70	35	2.0	5	10	6	1.7	0.05	7.0	100	2.0	220	150	1.47	○
실시예 7	70	35	2.0	10	10	8	1.7	0.1	7.0	100	2.0	500	320	1.56	○
실시예 8	70	35	2.0	10	10	8	1.7	0.5	7.0	20	2.0	500	320	1.56	○
비교예 1	70	35	2.0	10	~	~	~	~	~	~	2.0	500	500	1.00	×
비교예 2	70	35	2.0	10	20	8	2.5	0.05	3.5	200	2.0	525	490	1.07	×
비교예 3	70	35	2.0	10	10	6	1.7	0.05	7.0	200	7.0	100	100	1.00	×
비교예 4	70	35	2.0	0	10	6	1.7	0.05	7.0	0	2.0	10	80	0.13	×

[0129] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 내지 8의 연마용 조성물을 사용한 경우에는, 지립 (B)를 첨가하지 않은 비교예 1의 조성에 비하여 질화규소의 연마 속도를 저감할 목적으로 만족하게 사용할 수 있는 레벨의 결과가 얻어졌다.

[0131] 보다 상세하게 고찰하면, 실시예 1 내지 3에 따르면, 지립 (B)의 2차 입자 직경이 작아짐으로써, SiN 표면에 보다 빨리 흡착되기 쉬워지기 때문에 SiN 연마 레이트 저감 효과가 커짐이 시사된다. 한편으로, 실시예 4에 따르면, pH를 높임으로써, 지립과 TEOS간의 상호 작용(반데르발스힘)이 떨어지기 때문에 TEOS 연마 레이트가 떨어지지만, SiN은 제타 전위가 제로에 가까워짐으로써 지립과 SiN의 전기적 인력이 떨어지기 때문에 SiN 연마 레이트

가 떨어지고, SiN 연마 레이트의 억제도가 보다 높기 때문에, 결과로서 높은 선택비를 실현할 수 있다. 한편으로, 실시예 5에 따르면, 지립 (B)의 2차 입자 직경을 작게 하면, 2차 입자 직경이 작고, TEOS에 대한 메커니컬 작용이 작기 때문에 TEOS 연마 레이트가 떨어지고, 마찬가지로 이유로 SiN 연마 레이트가 떨어지고, SiN 연마 레이트의 억제도가 보다 높기 때문에, 결과로서 높은 선택비를 실현할 수 있음이 시사된다. 실시예 6에서는, 지립 (A)의 함유량이 적고 기계적 작용이 작기 때문에, TEOS, SiN 연마 레이트가 떨어짐이 시사된다. 또한, 실시예 7 내지 8에 따르면, 지립 (B)의 첨가량을 많게 해도 SiN 연마 레이트를 억제함이 시사되어 있다.

[0132] 이에 반해, 지립 (B)의 평균 2차 입자 직경이 15nm를 초과한 비교예 2는 질화규소의 연마 속도가 저감되지 못하였다.

[0133] 또한, 연마용 조성물의 pH가 6을 초과한 비교예 3은 질화규소의 연마 속도뿐만 아니라 산화규소의 연마 속도도 크게 저감되었고, 산화규소의 연마 속도를 유지하면서도 질화규소의 연마 속도를 저감할 목적으로 만족하게 사용할 수 있는 레벨의 결과가 얻어지지 않았다.

[0134] 또한, 본 출원은 2014년 3월 20일에 출원된 일본 특허 출원 제2014-057480호에 기초하고 있으며, 그 개시 내용은 참조에 의해 전체로서 인용되어 있다.