

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/202471 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2019/014680

(22) 国際出願日:

2019年4月2日(02.04.2019)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人: 日立化成株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 花野 真之 (HANANO Masayuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 寿登 (TAKAHASHI Hisato); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 瀧澤 寿夫 (TAKIZAWA Toshio); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

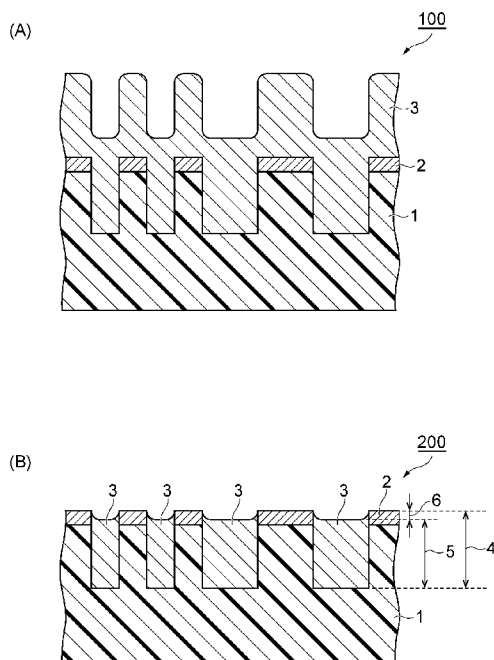
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: POLISHING SOLUTION, POLISHING SOLUTION SET, POLISHING METHOD, AND DEFECT SUPPRESSING METHOD

(54) 発明の名称: 研磨液、研磨液セット、研磨方法及び欠陥抑制方法

[図2]



(57) Abstract: Provided is a polishing solution containing abrasive grains, a first nitrogen-containing compound, a second nitrogen-containing compound, and water, wherein the first nitrogen-containing compound comprises at least one selected from the group consisting of: (I) a compound including an aromatic ring having one nitrogen atom in the ring, and a hydroxyl group; (II) a compound including an aromatic ring having one nitrogen atom in the ring, and a functional group including a nitrogen atom; (III) a compound including a six-membered ring having two nitrogen atoms in the ring; (IV) a compound including a benzene ring and a ring including a nitrogen atom in the ring; and (V) a compound including a benzene ring to which two or more functional groups having a nitrogen atom are attached. The second nitrogen-containing compound has an HLB value of more than or equal to 7.



ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：砥粒と、第1の含窒素化合物と、第2の含窒素化合物と、水と、を含有し、前記第1の含窒素化合物が、(I) 1個の窒素原子を環内に含む芳香環と、水酸基と、を有する化合物、(II) 1個の窒素原子を環内に含む芳香環と、窒素原子を含む官能基と、を有する化合物、(III) 2個の窒素原子を環内に含む6員環を有する化合物、(IV) ベンゼン環と、窒素原子を環内に含む環と、を有する化合物、及び、(V) 窒素原子を含む2個以上の官能基が結合したベンゼン環を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、前記第2の含窒素化合物のHLB値が7以上である、研磨液。

明 細 書

発明の名称：研磨液、研磨液セット、研磨方法及び欠陥抑制方法 技術分野

[0001] 本発明は、研磨液、研磨液セット、並びに、前記研磨液又は前記研磨液セットを用いた研磨方法及び欠陥抑制方法に関する。より詳細には、本発明は、半導体素子の製造技術である基体表面の平坦化工程（特に、層間絶縁膜、BPSG膜（ボロン及びリンをドーブした二酸化珪素膜）等の平坦化工程、シャロートレンチ分離（STI：シャロー・トレンチ・アイソレーション）形成工程など）において使用可能な研磨液、研磨液セット、並びに、前記研磨液又は前記研磨液セットを用いた研磨方法及び欠陥抑制方法に関する。

背景技術

[0002] 現在のULSI半導体素子の製造工程では、半導体素子の高密度化・微細化のための加工技術が研究開発されている。その加工技術の一つである、CMP（ケミカルメカニカルポリッシング：化学機械研磨）による平坦化技術は、半導体素子の製造工程において、層間絶縁膜等の平坦化工程、STI形成工程、プラグ形成工程、埋め込み金属配線形成工程（ダマシン工程）等を行う際に必須の技術となってきた。CMP工程（CMP技術を用いた平坦化工程）は、一般に、研磨パッド（研磨布）と基体の被研磨材料との間にCMP用研磨液を供給しながら被研磨材料を研磨することによって行われる。

[0003] CMP工程においては、ストッパ（ストッパ材料を含む研磨停止層）を用いて絶縁材料を選択的に研磨することがある。その場合、被研磨材料である絶縁材料を研磨し、ストッパが露出した時に、ストッパを研磨せずに停止させることが要求される。ストッパ材料としては、ポリシリコン、アモルファスシリコン、単結晶シリコン等が検討されている。この場合、CMP用研磨液に対しては、ストッパ材料の研磨速度を極力抑制し、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨速度比（研磨選択性：絶縁材料の研磨速度／ストッパ材料

の研磨速度)が高いことが要求される(例えば、下記特許文献1参照)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4 8 7 2 9 1 9号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ストップ材料は、例えば、半導体デバイス(トランジスタのゲート等)の導電性素材として用いられる場合がある。この場合、CMP工程後において、化学的作用に基づきストップに欠陥(例えば、穴等の凹み欠陥)が発生すると、半導体デバイスの信頼性に大きな影響を与えるため、ストップに欠陥が発生することを極力抑制することが要求される。しかしながら、半導体素子の更なる高密度化・微細化に伴い、ストップに極少量でも欠陥が発生すると、半導体デバイスの性能を著しく低下させてしまう。これに対し、従来の技術では、ストップに欠陥が発生することを抑制することは容易ではなく、特に、ポリシリコン、アモルファスシリコン、単結晶シリコン等のシリコン材料(酸化珪素を除く)を含むストップに欠陥が発生することを抑制することは容易ではない。

[0006] 本発明の一側面は、前記課題を解決しようとするものであり、シリコン材料(酸化珪素を除く)を含む被研磨面の研磨において欠陥の発生を抑制可能な研磨液及び研磨液セットを提供することを目的とする。また、本発明の他の一側面は、前記研磨液又は前記研磨液セットを用いた研磨方法及び欠陥抑制方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決すべく、研磨液の構成成分について鋭意検討を重ねた。その結果、本発明者らは、特定の二種の含窒素化合物を用いることで、シリコン材料(酸化珪素を除く)を含む被研磨面の研磨において欠陥の発生を抑制可能であることを見出した。

[0008] 本発明の一側面は、砥粒と、第1の含窒素化合物と、第2の含窒素化合物と、水と、を含有し、前記第1の含窒素化合物が、(I) 1個の窒素原子を環内に含む芳香環と、水酸基と、を有する化合物、(II) 1個の窒素原子を環内に含む芳香環と、窒素原子を含む官能基と、を有する化合物、(III) 2個の窒素原子を環内に含む6員環を有する化合物、(IV) ベンゼン環と、窒素原子を環内に含む環と、を有する化合物、及び、(V) 窒素原子を含む2個以上の官能基が結合したベンゼン環を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、前記第2の含窒素化合物のHLB値が7以上である、研磨液を提供する。

[0009] このような研磨液によれば、シリコン材料（酸化珪素を除く）を含む被研磨面の研磨において欠陥の発生を抑制することが可能であり、特に、化学的作用に基づく欠陥の発生を抑制することができる。

[0010] 本発明の他の一側面は、上述の研磨液の構成成分が第1の液と第2の液とに分けて保存され、前記第1の液が前記砥粒及び水を含み、前記第2の液が前記第1の含窒素化合物、前記第2の含窒素化合物及び水を含む、研磨液セットを提供する。

[0011] 本発明の他の一側面は、上述の研磨液、又は、上述の研磨液セットにおける前記第1の液と前記第2の液とを混合して得られる研磨液を用いて被研磨面を研磨する工程を備える、研磨方法を提供する。

[0012] 本発明の他の一側面は、ストッパ材料を含む被研磨面の研磨において欠陥が生じることを抑制する欠陥抑制方法であって、上述の研磨液、又は、上述の研磨液セットにおける前記第1の液と前記第2の液とを混合して得られる研磨液を用いて被研磨面を研磨する工程を備える、欠陥抑制方法を提供する。

発明の効果

[0013] 本発明の一側面によれば、シリコン材料（酸化珪素を除く）を含む被研磨面の研磨において欠陥の発生を抑制可能な研磨液及び研磨液セットを提供することができる。また、本発明の他の一側面によれば、前記研磨液又は前記

研磨液セットを用いた研磨方法及び欠陥抑制方法を提供することができる。
本発明の他の一側面によれば、シリコン材料（酸化珪素を除く）を含む被研磨面の研磨において欠陥が生じることを抑制する欠陥抑制方法への研磨液又は研磨液セットの応用を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]欠陥の一例を示す図面である。

[図2]本発明の一実施形態に係る研磨方法を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0016] <定義>

本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせ用いることができる。組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「研磨速度（Polishing Rate）」とは、単位時間あたりに材料が除去される速度（除去速度＝Removal Rate）を意味する。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。数値範囲の「A以上」とは、A、及び、Aを超える範囲を意味する。数値範囲の「A以下」とは、A、及び、A未満の範囲を意味する。

[0017] 本明細書において重量平均分子量は、下記の方法により「Mw」として得

られる値を読み取ることで測定できる。

[測定方法]

使用機器（検出器）：株式会社日立製作所製、「L-3300型」液体クロマトグラフ用示差屈折率計

ポンプ：株式会社日立製作所製、液体クロマトグラフ用「L-7100」

デガス装置：なし

データ処理：株式会社日立製作所製、GPCインテグレーター「D-2520」

カラム：昭和電気株式会社製、「Shodex Asahipak GF-710HQ」、内径7.6mm×300mm

溶離液：50mM-Na₂HPO₄水溶液／アセトニトリル=90／10（v／v）

測定温度：25℃

流量：0.6mL／分（Lはリットルを表す。以下同じ）

測定時間：30分

試料：樹脂分濃度2質量%になるように溶離液と同じ組成の溶液で濃度を調整し、0.45μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターでろ過して調製した試料

注入量：0.4μL

標準物質：Polymer Laboratories製、狭分子量ポリアクリル酸ナトリウム

[0018] <研磨液>

本実施形態に係る研磨液（研磨用組成物）は、砥粒と、第1の含窒素化合物と、第2の含窒素化合物と、水と、を含有する。本実施形態に係る研磨液は、砥粒及び水以外の添加剤として、少なくとも第1の含窒素化合物及び第2の含窒素化合物を含有する。本実施形態に係る研磨液は、CMP用研磨液として用いることができる。

[0019] 本実施形態に係る研磨液によれば、シリコン材料（シリコンを含有する材

料。酸化珪素を除く。以下同様）を含む被研磨面の研磨において欠陥の発生を抑制可能であり、特に、凹み欠陥の発生を抑制することができる。凹み欠陥は、例えば、図1に示すように、研磨後の被研磨面に生じる穴等の凹み（例えば、図1中、円で表示した部分）であり、化学的作用に基づき発生する。シリコン材料としては、ポリシリコン（多結晶シリコン）、アモルファスシリコン（非晶質シリコン）、単結晶シリコン等が挙げられる。

[0020] ところで、研磨液の構成成分が研磨液中に十分に分散及び混和せずに液層分離が発生すると、研磨液の安定した特性が得られ難い。これに対し、本実施形態に係る研磨液によれば、研磨液の構成成分（例えば第2の含窒素化合物）の液層分離が発生することを抑制しつつ、シリコン材料を含む被研磨面の研磨において欠陥の発生を抑制できる。

[0021] 本実施形態に係る研磨液は、ストッパ材料としてシリコン材料を用いる研磨に用いることができる。本実施形態に係る研磨液は、例えば、ポリシリコン、アモルファスシリコン、及び、単結晶シリコンからなる群より選ばれる少なくとも一種の研磨を抑止するために使用することができる。

[0022] 被研磨面は、シリコン材料に加えて他の被研磨材料（絶縁材料、シリコン材料以外の金属材料、塗布型の有機材料等）を含んでいてもよい。絶縁材料としては、例えば、層間絶縁膜、BPSG膜、STI膜等に用いられる絶縁材料が挙げられる。本実施形態に係る研磨液は、絶縁材料を研磨するために用いられてもよく、例えば、絶縁材料の少なくとも一部をCMPによって除去して、シリコン材料を含むストッパを露出させる研磨に用いられてもよい。本実施形態に係る研磨液によれば、絶縁材料を研磨してストッパが露出した時に研磨を停止させる研磨工程において欠陥が発生することを抑制できる。

[0023] ところで、ストッパ上に絶縁材料が残存すると、半導体デバイスの信頼性が低下する場合がある。これに対し、本実施形態に係る研磨液は、ストッパを露出させた後に更に研磨する研磨工程において用いられてもよく、ストッパを露出させた後に更に研磨することにより、ストッパにおける絶縁材料に

被覆されていた部分の全体を露出させる研磨工程において用いられてもよい。本実施形態に係る研磨液によれば、これらの研磨工程に用いられる場合であっても欠陥が発生することを抑制できる。

[0024] (砥粒)

本実施形態に係る研磨液は、砥粒（研磨粒子）を含有する。砥粒の構成成分としては、例えば、セリウム化合物、シリカ（酸化珪素）、アルミナ（酸化アルミニウム）、ジルコニア、チタニア、ゲルマニア、酸化マンガン、酸化マグネシウム、樹脂、ダイヤモンド、炭化珪素、立方晶窒化ホウ素及びこれらの変性物からなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。前記変性物を含む粒子は、粒子の表面をアルキル基で変性したもの；粒子の表面にその他の粒子を付着させた複合粒子などであってもよい。アルミナを含む粒子としては、コロイダルアルミナを用いることができる。砥粒は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0025] 砥粒は、絶縁材料の良好な研磨速度が得られやすい観点から、セリウム化合物を含むことが好ましい。セリウム化合物としては、酸化セリウム（セリア）、セリウム水酸化物、硝酸アンモニウムセリウム、酢酸セリウム、硫酸セリウム水和物、臭素酸セリウム、臭化セリウム、塩化セリウム、シュウ酸セリウム、硝酸セリウム、炭酸セリウム等が挙げられる。砥粒は、絶縁材料の研磨速度が安定する観点から、酸化セリウム及びセリウム水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましく、酸化セリウムを含むことがより好ましい。セリウム化合物を含む砥粒としては、酸化セリウム粒子（酸化セリウムを含む粒子）、セリウム水酸化物粒子（セリウム水酸化物を含む粒子）等を用いることができる。酸化セリウム粒子としては、コロイダルセリアを用いることもできる。

[0026] 酸化セリウム粒子を使用する場合、酸化セリウム粒子の結晶子径（結晶子の直径）が大きく、且つ、結晶歪みが少ないほど、高速研磨が可能であるが、被研磨材料に研磨傷が入りやすい傾向がある。前記の観点から、好ましい酸化セリウム粒子としては、2個以上の結晶子から構成され、結晶粒界を有

する粒子等が挙げられる。また、別の好ましい酸化セリウム粒子としては、例えば、結晶子径が5～300nmであるコロイダルセリア粒子（例えば、Rhodia社製のコロイダルセリア）が挙げられる。

[0027] 砥粒が酸化セリウムを含む場合、砥粒における酸化セリウムの含有量は、絶縁材料の良好な研磨速度が得られやすい観点から、砥粒の全体（研磨液に含まれる砥粒の全体。以下同様）を基準として、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、95質量%以上が特に好ましく、97質量%以上が極めて好ましく、99質量%以上が非常に好ましい。酸化セリウムを含む砥粒は、実質的に酸化セリウムからなる態様（実質的に砥粒の100質量%が酸化セリウムである態様）であってもよい。

[0028] 砥粒は、どのような製造方法によって得られたものであってもよい。例えば、酸化物の製造方法としては、焼成等を用いる固相法；沈殿法、ゾルゲル法、水熱合成法等の液相法；スパッタ法、レーザ法、熱プラズマ法等の気相法などを用いることができる。

[0029] 酸化セリウム粒子は、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩等のセリウム塩を酸化して得ることが好ましい。酸化の方法としては、セリウム塩を600～900℃程度で焼成する焼成法、過酸化水素等の酸化剤を用いてセリウム塩を酸化する化学的酸化法などが挙げられる。酸化セリウム粒子の製造方法としては、絶縁材料の高い研磨速度が得られやすい観点からは、焼成法が好ましく、研磨後の被研磨面に研磨傷が発生し難い観点からは、化学的酸化法が好ましい。

[0030] 砥粒が凝集している場合、凝集した砥粒を機械的に粉砕してもよい。粉砕方法としては、例えば、ジェットミル等による乾式粉砕方法、及び、遊星ビーズミル等による湿式粉砕方法が好ましい。ジェットミルには、例えば、「化学工学論文集」、第6巻、第5号、（1980）、527～532頁に説明されている方法を適用することができる。

[0031] 分散媒である水に砥粒を分散させて研磨液を得ることができる。分散方法

としては、例えば、通常の攪拌機による分散処理のほか、ホモジナイザ、超音波分散機、湿式ボールミル等を用いた方法が挙げられる。分散方法及び粒径制御方法については、例えば、「分散技術大全集」〔株式会社情報機構、2005年7月〕第三章「各種分散機の最新開発動向と選定基準」に記述されている方法を用いることができる。また、砥粒を含有する分散液の電気伝導度を下げる（例えば、500 mS/m以下）ことによっても砥粒の分散性を高めることができる。分散液の電気伝導度を下げる方法としては、砥粒と分散媒とを分けるために遠心分離等で固液分離を行い、上澄み液（分散媒）を捨てた後、電気伝導度の低い分散媒を加えて再分散させる方法；限外ろ過、イオン交換樹脂等を用いた方法などが挙げられる。

[0032] 前記の方法により分散された砥粒は、更に微粒子化されてもよい。微粒子化の方法としては、例えば、沈降分級法（砥粒を遠心分離機で遠心分離した後、強制沈降させ、上澄み液のみを取り出す方法）が挙げられる。その他、分散媒中の砥粒同士を高圧で衝突させる高圧ホモジナイザを用いてもよい。

[0033] 砥粒の平均粒径は、絶縁材料の良好な研磨速度が得られやすい観点から、10 nm以上が好ましく、20 nm以上がより好ましく、50 nm以上が更に好ましく、90 nm以上が特に好ましく、90 nmを超えることが極めて好ましく、100 nm以上が非常に好ましく、130 nm以上がより一層好ましく、150 nm以上が更に好ましい。砥粒の平均粒径は、被研磨材料に傷がつきにくい観点から、500 nm以下が好ましく、400 nm以下がより好ましく、300 nm以下が更に好ましく、200 nm以下が特に好ましい。これらの観点から、砥粒の平均粒径は、10～500 nmが好ましく、20～400 nmがより好ましく、50～300 nmが更に好ましく、90～300 nmが特に好ましく、90 nmを超え300 nm以下が極めて好ましく、100～300 nmが非常に好ましく、130～300 nmがより一層好ましく、150～200 nmが更に好ましい。

[0034] 砥粒の平均粒径は、例えば、レーザ回折式粒度分布計（株式会社堀場製作所製、商品名：LA-920、屈折率：1.93、光源：He-Neレーザ

、吸収0)を用いて測定される測定サンプルのD50(平均二次粒径、体積分布のメジアン径、累積中央値)の値を意味する。平均粒径の測定には、適切な含有量(例えば、He-Neレーザに対する測定時透過率(H)が60~70%となる含有量)の測定サンプルを用いることができる。また、砥粒を含有する研磨液が、砥粒を水に分散させたスラリーと、添加剤を含有する添加液とに分けて保存されている場合は、スラリーを適切な含有量に希釈して測定することができる。

[0035] 砥粒の含有量は、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であることが好ましい。砥粒の含有量は、絶縁材料の十分な研磨速度が確保されやすい観点から、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、0.2質量%以上が特に好ましく、0.4質量%以上が極めて好ましく、0.5質量%以上が非常に好ましい。砥粒の含有量は、砥粒の凝集を抑制しやすい観点から、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましく、3質量%以下が特に好ましく、1質量%以下が極めて好ましい。これらの観点から、砥粒の含有量は、0.01~20質量%が好ましく、0.05~10質量%がより好ましく、0.1~5質量%が更に好ましく、0.2~3質量%が特に好ましく、0.2~1質量%が極めて好ましく、0.4~1質量%が非常に好ましく、0.5~1質量%がより一層好ましい。

[0036] (添加剤)

[第1の含窒素化合物]

本実施形態に係る研磨液は、第1の含窒素化合物を含有する。第1の含窒素化合物は、欠陥抑制剤として作用することができる。第1の含窒素化合物は、(I)1個の窒素原子を環内に含む芳香環と、水酸基と、を有する化合物(以下、「化合物(I)」という)、(II)1個の窒素原子を環内に含む芳香環と、窒素原子を含む官能基と、を有する化合物(化合物(I)に該当する化合物を除く。以下、「化合物(II)」という)、(III)2個の窒素原子を環内に含む6員環を有する化合物(化合物(I)又は化合物(

(I I) に該当する化合物を除く。以下、「化合物 (I I I)」という)、(I V) ベンゼン環と、窒素原子を環内に含む環と、を有する化合物 (化合物 (I)、化合物 (I I) 又は化合物 (I I I) に該当する化合物を除く。以下、「化合物 (I V)」という)、及び、(V) 窒素原子を含む 2 個以上の官能基が結合したベンゼン環を有する化合物 (化合物 (I)、化合物 (I I)、化合物 (I I I) 又は化合物 (I V) に該当する化合物を除く。以下、「化合物 (V)」という) からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む。第 1 の含窒素化合物の分子量は、例えば 200 未満であってよい。第 1 の含窒素化合物は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0037] 第 1 の含窒素化合物の 1 分子中における窒素原子の数は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、1～4 個が好ましく、1～3 個がより好ましい。前記窒素原子の数は、2 個以上であってもよい。

[0038] 化合物 (I) は、1 個の窒素原子を環内に含む芳香環と、水酸基と、を有する化合物である。化合物 (I) における環内の窒素原子の空軌道とシリコン材料における水酸基の酸素原子の非共有電子対とが配位結合し、また、化合物 (I) の水酸基とシリコン材料の水酸基とが水素結合することにより、シリコン材料の表面が好適に保護されると推察される。なお、化合物 (I) の前記水酸基には、カルボキシル基 (COOH 基) の OH は包含されないものとする。カルボキシル基の OH の水素結合性は水酸基と比較して低いと推察される。

[0039] 芳香環としては、3 員環、4 員環、5 員環、6 員環等が挙げられ、欠陥の発生を更に抑制する観点から、6 員環が好ましい。芳香環は、例えば複素芳香環である。1 個の窒素原子を環内に含む芳香環としては、アゾール環、ピリジン環、オキサゾール環、チアゾール環、チアジン環等が挙げられ、欠陥の発生を更に抑制する観点から、ピリジン環が好ましい。

[0040] 化合物 (I) の前記水酸基は、芳香環に直接結合する水酸基であってもよく、芳香環に直接結合しない水酸基であってもよい。化合物 (I) は、欠陥

の発生を更に抑制する観点から、芳香環に直接結合する水酸基を有することが好ましい。水酸基の数は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、1～3個が好ましく、1～2個がより好ましく、1個が更に好ましい。水酸基は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、芳香環に含まれる窒素原子に隣接した炭素原子に結合していることが好ましい。

[0041] 化合物(Ⅰ)としては、欠陥の発生を更に抑制する観点から、ヒドロキシピリジンが好ましい。ヒドロキシピリジンとしては、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン等が挙げられる。

[0042] 化合物(ⅠⅠ)は、1個の窒素原子を環内に含む芳香環と、窒素原子を含む官能基と、を有する化合物である。化合物(ⅠⅠ)における環内の窒素原子の空軌道とシリコン材料における水酸基の酸素原子の非共有電子対とが配位結合し、また、化合物(ⅠⅠ)の窒素原子を含む官能基とシリコン材料の水酸基とが水素結合することにより、シリコン材料の表面が好適に保護されると推察される。

[0043] 芳香環としては、3員環、4員環、5員環、6員環等が挙げられ、欠陥の発生を更に抑制する観点から、6員環が好ましい。芳香環は、例えば複素芳香環である。1個の窒素原子を環内に含む芳香環としては、アゾール環、ピリジン環、オキサゾール環、チアゾール環、チアジン環等が挙げられ、欠陥の発生を更に抑制する観点から、ピリジン環が好ましい。

[0044] 窒素原子を含む官能基としては、アミノ基、アミド基、スルホンアミド基等が挙げられ、欠陥の発生を更に抑制する観点から、アミノ基及びアミド基からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。窒素原子を含む官能基は、芳香環に直接結合する官能基であってもよく、芳香環に直接結合しない官能基であってもよい。化合物(ⅠⅠ)は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、窒素原子を含む官能基として、芳香環に直接結合する官能基を有することが好ましい。窒素原子を含む官能基の数は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、1～3個が好ましく、1～2個がより好ましく、1個が更に好ましい。窒素原子を含む官能基は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、芳香

環に含まれる1位の窒素原子に対して2位又は3位に位置する炭素原子に結合していることが好ましい。

[0045] 化合物(11)としては、欠陥の発生を更に抑制する観点から、アミノピリジン、ピコリンアミド及びニコチンアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。アミノピリジンとしては、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン等が挙げられる。

[0046] 化合物(111)は、2個の窒素原子を環内に含む6員環を有する化合物である。化合物(111)における環内の窒素原子の空軌道とシリコン材料における水酸基の酸素原子の非共有電子対とが2か所で配位結合することにより、シリコン材料の表面が好適に保護されると推察される。5員環を有する化合物(ピラゾール等)では、空軌道を有する窒素原子と、非共有電子対を有する窒素原子とが混在すると共に近接しているため、配位結合性と水素結合性とが弱いと推察される。6員環が3個以上の窒素原子を環内に含む場合についても、空軌道を有する窒素原子と、非共有電子対を有する窒素原子とが混在すると共に近接しているため、配位結合性と水素結合性とが弱いと推察される。

[0047] 6員環としては、芳香環、非芳香環等が挙げられ、欠陥の発生を更に抑制する観点から、芳香環が好ましい。芳香環は、例えば複素芳香環である。2個の窒素原子を環内に含む6員環としては、ピラジン環が好ましい。

[0048] 化合物(111)において、窒素原子を含む官能基の数は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、1個以下であることが好ましい。窒素原子を含む官能基としては、アミノ基、アミド基、スルホンアミド基等が挙げられる。窒素原子を含む官能基には、2個の窒素原子を環内に含む6員環は包含されないものとする。

[0049] 化合物(111)としては、ピラジン、ピラジンアミド、2,5-ジメチルピラジン、2,3-ジメチルピラジン、2,3-ジエチルピラジン、2,3,5,6-テトラメチルピラジン等が挙げられ、欠陥の発生を更に抑制する観点から、ピラジン、ピラジンアミド、2,5-ジメチルピラジン、2,

3-ジメチルピラジン、及び、2, 3, 5, 6-テトラメチルピラジンからなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

[0050] 化合物 (I V) は、ベンゼン環と、窒素原子を環内に含む環と、を有する化合物である。化合物 (I V) におけるベンゼン環の電子吸引力により、化合物 (I V) における環内の窒素原子の空軌道とシリコン材料における水酸基の酸素原子の非共有電子対との配位結合性が増強されることにより、シリコン材料の表面が好適に保護されると推察される。

[0051] 窒素原子を環内に含む環としては、3員環、4員環、5員環、6員環等が挙げられ、欠陥の発生を更に抑制する観点から、5員環が好ましい。窒素原子を環内に含む環は、芳香環であってもよく、非芳香環であってもよい。窒素原子を環内に含む環としては、ピリジン環、アゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラジン環、チアジン環、アゼピン環、ピロリジン環、ペペリジン環、イミダゾリン環、モルホリン環、ピラゾリン環、ピラゾロン環等が挙げられ、欠陥の発生を更に抑制する観点から、トリアゾール環及びピラゾロン環からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。窒素原子を環内に含む環における窒素原子の数は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、2個以上が好ましい。窒素原子を環内に含む環における窒素原子の数は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、4個以下が好ましく、3個以下がより好ましい。ベンゼン環と、窒素原子を環内に含む環とは、環を構成する炭素原子を共有していてもよく、炭素原子を共有していなくてもよい。

[0052] 化合物 (I V) としては、欠陥の発生を更に抑制する観点から、ベンゾトリアゾール及び1-フェニル-3-ピラゾリドンからなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

[0053] 化合物 (V) は、窒素原子を含む2個以上の官能基が結合したベンゼン環を有する化合物である。化合物 (V) の窒素原子を含む官能基とシリコン材料の水酸基とが水素結合すると共に、化合物 (V) におけるベンゼン環の電子吸引力によって前記水素結合が増強されることにより、シリコン材料の表

面が好適に保護されると推察される。窒素原子を含む官能基が1個である場合、ベンゼン環の電子吸引力によって水素結合が十分に増強されないと推察される。

[0054] 窒素原子を含む2個以上の官能基は、置換基としてベンゼン環に直接結合している。窒素原子を含む官能基としては、欠陥の発生を更に抑制する観点から、アミノ基、アミド基及びスルホンアミド基からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。窒素原子を含む官能基の数は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、2～4個が好ましく、2～3個がより好ましく、2個が更に好ましい。窒素原子を含む官能基の配置について、欠陥の発生を更に抑制する観点から、一の官能基に対して他の官能基がベンゼン環のパラ位に位置していることが好ましい。

[0055] 化合物(V)としては、欠陥の発生を更に抑制する観点から、スルファニルアミド及びp-アミノ安息香酸アミドからなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。化合物(V)は、スルホンアミド基を有さない化合物を含んでよい。化合物(V)は、スルホンアミド基を有する化合物を含まなくてよい。

[0056] 第1の含窒素化合物は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、化合物(ⅠⅠ)、化合物(ⅠⅠⅠ)及び化合物(ⅠⅤ)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましく、化合物(ⅠⅠ)及び化合物(ⅠⅠⅠ)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことがより好ましく、ニコチンアミド、アミノピリジン及びピラジンアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが更に好ましい。第1の含窒素化合物は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、化合物(ⅠⅠ)を含む態様、化合物(ⅠⅠⅠ)を含む態様、又は、化合物(ⅠⅤ)を含む態様が好ましく、化合物(ⅠⅠ)を含む態様、又は、化合物(ⅠⅠⅠ)を含む態様がより好ましく、ニコチンアミドを含む態様、アミノピリジンを含む態様、又は、ピラジンアミドを含む態様が更に好ましい。

[0057] 第1の含窒素化合物の含有量は、研磨液の全質量を基準として下記の範囲

であることが好ましい。第1の含窒素化合物の含有量は、欠陥抑制効果が十分に得られやすい観点から、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、0.03質量%以上が特に好ましく、0.05質量%以上が極めて好ましく、0.07質量%以上が非常に好ましく、0.1質量%以上がより一層好ましい。第1の含窒素化合物の含有量は、絶縁材料の十分な研磨速度を確保しやすい観点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましく、1質量%以下が特に好ましく、0.5質量%以下が極めて好ましく、0.3質量%以下が非常に好ましく、0.2質量%以下がより一層好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。これらの観点から、第1の含窒素化合物の含有量は、0.001～10質量%が好ましい。

[0058] [第2の含窒素化合物]

本実施形態に係る研磨液は、第2の含窒素化合物（第1の含窒素化合物に該当する化合物を除く）を含有する。第2の含窒素化合物のHLB値は、欠陥抑制効果が十分に得られる観点から、7以上である。第2の含窒素化合物は、第1の含窒素化合物のみでは抑制し切れない欠陥を抑制する欠陥抑制剤として作用することができる。また、第2の含窒素化合物は、欠陥を抑制する効果に加え、ストッパ材料の研磨速度を抑制する効果も有してよい。第2の含窒素化合物は、含窒素高分子化合物を含んでいてよい。第2の含窒素化合物の分子量（例えば重量平均分子量）は、例えば200以上であってよい。

[0059] 本実施形態に係る研磨液によれば、第1の含窒素化合物及び第2の含窒素化合物を用いることにより、シリコン材料を含む被研磨面の研磨において欠陥の発生を抑制することが可能であり、特に、化学的作用に基づく欠陥の発生を抑制することができる。このような効果を奏する詳細な理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは、理由の一例を以下のように推察している。すなわち、ポリシリコン、アモルファスシリコン、単結晶シリコン等のシリコン材料の表面には、水酸基が存在している。この場合、第1の含窒素化

合物として、シリコン材料の少なくとも2個以上の水酸基と水素結合又は配位結合を形成することが可能な化合物、又は、シリコン材料の水酸基との水素結合又は配位結合を増強することが可能な化合物を用いることにより、シリコン材料の表面が好適に保護される。また、このような作用は、研磨液中に分散及び混和しやすい第2の含窒素化合物の存在下において第1の含窒素化合物を用いることにより充分に発現するため、欠陥の発生が抑制されると推察される。

[0060] 第2の含窒素化合物のHLB値は、第2の含窒素化合物が研磨液中に分散及び混和しやすいことから、安定した特性が得られやすい観点から、8以上が好ましく、8.5以上がより好ましく、9以上が更に好ましく、9.5以上が特に好ましく、10以上が極めて好ましい。第2の含窒素化合物のHLB値は、11以上、11.5以上、12以上、12.5以上、又は、13以上であってよい。第2の含窒素化合物のHLB値は、20以下、19以下、18以下、17以下、16以下、15以下、14.5以下、14以下、又は、13.5以下であってよい。第2の含窒素化合物のHLB値は、7～20であってよい。

[0061] 第2の含窒素化合物は、欠陥抑制効果が充分に得られやすい観点から、窒素原子に結合する炭化水素基を有することが好ましい。炭化水素基としては、飽和炭化水素基（アルキル基）、不飽和炭化水素基等が挙げられる。炭化水素基の炭素数は、欠陥抑制効果が充分に得られやすい観点から、3以上が好ましく、6以上がより好ましく、9以上が更に好ましく、10以上が特に好ましく、12以上が極めて好ましい。炭化水素基の炭素数は、砥粒の凝集を抑制しやすい観点から、30以下が好ましく、24以下がより好ましく、21以下が更に好ましく、18以下が特に好ましい。これらの観点から、炭化水素基の炭素数は、3～30が好ましい。炭化水素基の炭素数は、15以上又は18以上であってよい。

[0062] 第2の含窒素化合物は、欠陥抑制効果が充分に得られやすい観点から、アミンを含むことが好ましく、ポリエーテルアミンを含むことがより好ましい。

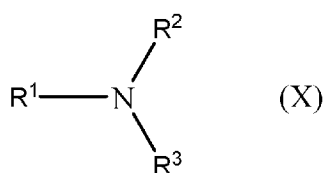
。アミンは、欠陥抑制効果が十分に得られやすい観点から、ポリオキシアルキレン基を有することが好ましい。ポリオキシアルキレン基としては、欠陥抑制効果が十分に得られやすい観点から、ポリオキシエチレン基が好ましい。第2の含窒素化合物は、欠陥抑制効果が十分に得られやすい観点から、窒素原子（同一の窒素原子）に結合する1つ又は2つのポリオキシアルキレン基を有する化合物を含むことが好ましく、窒素原子（同一の窒素原子）に結合する1つ又は2つのポリオキシエチレン基を有する化合物を含むことがより好ましい。

[0063] ポリエーテルアミンとしては、ポリオキシエチレンアルキルアミン（ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキル（ヤシ）アミン等）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミンなどが挙げられる。第2の含窒素化合物は、欠陥抑制効果が十分に得られやすい観点から、ポリオキシエチレンアルキルアミン及びポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましく、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン、及び、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことがより好ましい。

[0064] 第2の含窒素化合物は、アルカノールアミド化合物（アルカン骨格にヒドロキシ基とアミド基を有する化合物）を含んでよい。アルカノールアミド化合物は、アルカノールアミド・アルキレンオキサイド付加物（例えば、アルカノールアミド・エチレンオキサイド付加物）を含んでよく、アミド基を構成する窒素原子に結合したポリオキシアルキレン基（例えばポリオキシエチレン基）を有するアルカノールアミド・アルキレンオキサイド付加物を含んでよい。

[0065] 第2の含窒素化合物は、欠陥抑制効果が十分に得られやすい観点から、下記一般式(X)で表される化合物を含むことが好ましい。第2の含窒素化合物は、欠陥抑制効果が十分に得られやすい観点から、一般式(X)においてR¹、R²及びR³のうちの1つ又は2つがポリオキシアルキレン基である化合物を含むことが好ましく、一般式(X)においてR¹、R²及びR³のうちの1つ又は2つがポリオキシエチレン基である化合物を含むことがより好ましい。

[0066] [化1]



[式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、ポリオキシアルキレン基、又は、置換基を有してよい炭化水素基を示す。]

[0067] ポリオキシアルキレン基としては、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等が挙げられる。ポリオキシアルキレン基としては、欠陥抑制効果が十分に得られやすい観点から、ポリオキシエチレン基が好ましい。

[0068] 炭化水素基としては、飽和炭化水素基（アルキル基）、不飽和炭化水素基等が挙げられる。炭化水素基の炭素数としては、欠陥抑制効果が十分に得られやすい観点から、窒素原子に結合する炭化水素基に関して上述した炭素数が好ましい。炭化水素基の置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、置換アミノ基等が挙げられる。置換アミノ基は、第2級アミノ基又は第3級アミノ基であってよい。置換アミノ基の置換基としては、炭化水素基（例えばアルキル基）、ポリオキシアルキレン基（例えばポリオキシエチレン基）等が挙げられる。置換アミノ基としては、アミノ基を構成する窒素原子に1つの炭化水素基（例えばアルキル基）及び1つのポリオキシアルキレン基（例えばポリオキシエチレン基）が結合した基、アミノ基を構成する窒素原子に2つのポリオキシアルキレン基（例えばポリオキシエチレン基）が結合した基等が挙げられる。

[0069] 第2の含窒素化合物の含有量は、欠陥抑制効果が十分に得られやすい観点から、0.0001質量%以上が好ましく、0.0003質量%以上がより好ましく、0.0005質量%以上が更に好ましく、0.0008質量%以上が特に好ましく、0.001質量%以上が極めて好ましく、0.002質量%以上が非常に好ましく、0.003質量%以上がより一層好ましく、0.004質量%以上が更に好ましく、0.005質量%以上が特に好ましく、0.008質量%以上が極めて好ましく、0.01質量%以上が非常に好ましい。第2の含窒素化合物の含有量は、砥粒の凝集を抑制しやすい観点から、1.0質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましく、0.05質量%以下が特に好ましく、0.03質量%以下が極めて好ましく、0.01質量%以下が非常に好ましい。これらの観点から、第2の含窒素化合物の含有量は、0.0001～1.0質量%が好ましい。第2の含窒素化合物の含有量は、0.01質量%未満、0.008質量%以下、0.005質量%以下、0.005質量%未満、0.003質量%以下、又は、0.001質量%以下であってよい。

[0070] [高分子化合物（A）]

本実施形態に係る研磨液は、カルボン酸基及びカルボン酸塩基からなる群より選ばれる少なくとも一種を有する高分子化合物（A）（第1の含窒素化合物又は第2の含窒素化合物に該当する化合物を除く）を含有することができる。高分子化合物（A）を用いることにより、ディッシングを抑制することができる。

[0071] 高分子化合物（A）は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。高分子化合物（A）は、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む単量体を重合させて得られる重合体又はその塩（以下、これらを「（メタ）アクリル酸系重合体」と総称する）を含むことが好ましい。単量体は、アクリル酸又はメタクリル酸と共重合可能な他の単量体（アクリル酸及びメタクリル酸を除く）を含んでいてもよい。

[0072] 高分子化合物（A）としては、アクリル酸の単独重合体（ポリアクリル酸

）、メタクリル酸の単独重合体（ポリメタクリル酸）、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、アクリル酸又はメタクリル酸と他の単量体との共重合体、アクリル酸及びメタクリル酸と他の単量体との共重合体、並びに、これらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種であってもよい。中でも、（メタ）アクリル酸系重合体としては、ストッパ材料への吸着が良好である観点から、アクリル酸の単独重合体（ポリアクリル酸）及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。重合体の塩（カルボン酸塩基を有する重合体）としては、アンモニウム塩等が挙げられる。アンモニウム塩としては、ポリアクリル酸アンモニウム等が挙げられる。（メタ）アクリル酸系重合体は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0073] 他の単量体（アクリル酸又はメタクリル酸と共重合可能な他の単量体）としては、例えば、クロトン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸等の不飽和カルボン酸；エチレン、プロピレン、スチレン等のビニル化合物が挙げられる。

[0074] 高分子化合物（A）の重量平均分子量は、下記の範囲が好ましい。高分子化合物（A）の重量平均分子量は、絶縁材料（酸化珪素等）を研磨するとき的良好な研磨速度が得られやすくなる傾向がある観点から、100以上が好ましく、1000以上がより好ましく、2000以上が更に好ましく、2500以上が特に好ましい。高分子化合物（A）の重量平均分子量は、研磨液の保管安定性が低下し難い傾向がある観点から、150000以下が好ましく、80000以下がより好ましく、10000以下が更に好ましく、7000以下が特に好ましく、5000以下が極めて好ましい。これらの観点から、高分子化合物（A）の重量平均分子量は、100～150000が好ましく、1000～80000がより好ましく、1000～10000が更に好ましく、2000～7000が特に好ましく、2500～5000が極めて好ましい。

[0075] 高分子化合物（A）の含有量は、研磨液の全質量を基準として下記の範囲が好ましい。高分子化合物（A）の含有量は、ディッシング量等が低減されやすく、表面平坦性を十分に確保しやすい観点から、0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。高分子化合物（A）の含有量は、砥粒の保管安定性が低下して砥粒の凝集等が発生しやすくなることを抑制しやすい観点から、2質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましく、0.3質量%以下が特に好ましい。これらの観点から、高分子化合物（A）の含有量は、0.001～2質量%が好ましく、0.01～1質量%がより好ましく、0.1～0.5質量%が更に好ましく、0.1～0.3質量%が特に好ましい。

[0076] [高分子化合物（B）：非イオン性の高分子化合物]

本実施形態に係る研磨液は、非イオン性の高分子化合物（B）（第1の含窒素化合物、第2の含窒素化合物又は高分子化合物（A）に該当する化合物を除く）を含有してもよい。高分子化合物（B）は、ストッパ材料の研磨を抑制するストッパ材料の研磨抑制剤として機能することができる。高分子化合物（B）を用いることにより、ストッパ材料に対する絶縁材料の優れた研磨速度比を得ることができる。

[0077] 高分子化合物（B）として、ポリアルキレングリコール；ポリオキシアルキレン誘導体；ポリグリセリン；ビニルアルコール重合体；ポリビニルピロリドン、及び、ビニルピロリドンに由来する構造単位を有する共重合体；その他の水溶性の非イオン性化合物等が挙げられる。高分子化合物（B）は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0078] ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

[0079] ポリオキシアルキレン誘導体としては、ポリアルキレングリコールに官能基及び／又は置換基を導入した化合物、有機化合物にポリアルキレンオキシドを付加した化合物等が挙げられる。前記官能基及び置換基としては、アル

キルエーテル、アルキルフェニルエーテル、フェニルエーテル、スチレン化フェニルエーテル、脂肪酸エステル、グリコールエステル、ポリグリセリルエーテル、ジグリセリルエーテル、糖エーテル、糖エステル等が挙げられる。

[0080] ポリオキシアルキレン誘導体としては、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル（例えば、第1工業製薬株式会社製、ノイゲン（登録商標）E Aシリーズ）；ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば、花王株式会社製、エマルゲン（登録商標）シリーズ）；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えば、第1工業製薬株式会社製、エマルジット（登録商標）シリーズ）；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（例えば、第1工業製薬株式会社製、ソルゲン（登録商標）TWシリーズ）；ポリオキシエチレン脂肪酸エステル（例えば、花王株式会社製、エマノーン（登録商標）シリーズ）；ポリオキシプロピレンソルビトール（例えば、日油株式会社製、ユニオール（登録商標）HS-1600D）；ポリオキシエチレンジグリセリルエーテル（例えば、阪本薬品工業株式会社製、SC-Eシリーズ）、ポリオキシプロピレンジグリセリルエーテル（例えば、阪本薬品工業株式会社製、SY-DPシリーズ）等のポリオキシアルキレンジグリセリルエーテル；ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル（例えば、第1工業製薬株式会社製、エパン）等のポリオキシアルキレンポリグリセリルエーテル；ポリアルキレンオキシドを付加した化合物（例えば、エアープロダクツジャパン社製、サーフィノール（登録商標）465；日本乳化剤株式会社製、TMPシリーズ）などが挙げられる。

[0081] 前記ビニルアルコールは、単体では安定な化合物として存在しない傾向があるため、ビニルアルコール重合体は、酢酸ビニルモノマー等のカルボン酸ビニルモノマーを重合してポリカルボン酸ビニルを得た後にこれをケン化（加水分解）して得られている。そのため、例えば、原料として酢酸ビニルモ

ノマーを使用して得られたビニルアルコール重合体は、 $-OCH_3$ と、加水分解された $-OH$ とを分子中に官能基として有しており、 $-OH$ となっている割合がケン化度として定義される。つまり、ケン化度が100%ではないビニルアルコール重合体は、実質的に酢酸ビニルとビニルアルコールとの共重合体のような構造を有している。また、ビニルアルコール重合体は、酢酸ビニルモノマー等のカルボン酸ビニルモノマーと、その他のビニル基含有モノマー（例えばエチレン、プロピレン、スチレン、塩化ビニル）とを共重合させた後、カルボン酸ビニルモノマーに由来する部分の全部又は一部をケン化したものであってもよい。このようなビニルアルコール重合体としては、具体的には、株式会社クラレ製PVA-403、日本酢ビ・ポバール株式会社製JC-25等が挙げられる。本明細書では、これらを総称して「ビニルアルコール重合体」と定義する。

[0082] ビニルアルコール重合体は、ビニルアルコールの単独重合体（すなわちケン化度100%の重合体）の誘導体、ビニルアルコールモノマーと他のビニル基含有モノマー（例えばエチレン、プロピレン、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル）との共重合体の誘導体等であってもよい。このような誘導体としては、水酸基の少なくとも一部がアミノ基、カルボキシル基、エステル基等で置換された化合物、水酸基の少なくとも一部が変性された化合物等が挙げられ、具体的には、反応型ポリビニルアルコール（例えば、日本合成化学工業株式会社製、ゴーセファイマー（登録商標）Z）、カチオン化ポリビニルアルコール（例えば、日本合成化学工業株式会社製、ゴーセファイマー（登録商標）K）、アニオン化ポリビニルアルコール（例えば、日本合成化学工業株式会社製、ゴーセラン（登録商標）L、ゴーセナール（登録商標）T）、親水基変性ポリビニルアルコール（例えば、日本合成化学工業株式会社製、エコマティ（登録商標））等が挙げられる。

[0083] その他の水溶性の非イオン性化合物としては、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオ

キシエチレン硬化ヒマシ油等が挙げられる。

[0084] 高分子化合物（B）の重量平均分子量は、下記の範囲が好ましい。高分子化合物（B）の重量平均分子量は、絶縁材料（酸化珪素等）を研磨するときに良好な平坦性が得られやすくなる傾向がある観点から、100以上が好ましく、300以上がより好ましく、500以上が更に好ましい。高分子化合物（B）の重量平均分子量は、絶縁材料（酸化珪素等）を研磨するときに良好な研磨速度が得られやすくなる傾向がある観点から、10000以下が好ましく、7000以下がより好ましく、5000以下が更に好ましい。これらの観点から、高分子化合物（B）の重量平均分子量は、100～10000が好ましく、300～7000がより好ましく、500～5000が更に好ましい。

[0085] 高分子化合物（B）の含有量は、研磨液の全質量を基準として下記の範囲が好ましい。高分子化合物（B）の含有量は、ストッパ材料の研磨の抑制効果が十分に確保されやすい観点から、0.005質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、0.015質量%以上が更に好ましく、0.02質量%以上が特に好ましく、0.03質量%以上が極めて好ましく、0.04質量%以上が非常に好ましい。高分子化合物（B）の含有量は、絶縁材料の十分な研磨速度が確保されやすい観点から、2質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましく、0.5質量%以下が特に好ましく、0.1質量%以下が極めて好ましく、0.05質量%以下が非常に好ましい。これらの観点から、高分子化合物（B）の含有量は、0.005～2質量%が好ましく、0.01～1.5質量%がより好ましく、0.015～1質量%が更に好ましく、0.02～0.5質量%が特に好ましく、0.03～0.1質量%が極めて好ましく、0.04～0.05質量%が非常に好ましい。

[0086] [pH調整剤]

本実施形態に係る研磨液は、pH調整剤（第1の含窒素化合物、第2の含窒素化合物、高分子化合物（A）又は高分子化合物（B）に該当する化合物

を除く)を含有することができる。pH調整剤により所望のpHに調整することができる。pH調整剤としては、特に制限はないが、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の塩基性化合物；有機酸成分、無機酸成分等の酸成分が挙げられる。無機酸成分としては、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。pH調整剤は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。研磨液が半導体研磨に使用される場合には、アンモニア又は酸成分を好適に使用することができる。

[0087] pH調整剤としては、絶縁材料の良好な研磨速度が得られやすい観点から、塩基性化合物が好ましく、アンモニアがより好ましい。塩基性化合物は凹み欠陥の原因になり得ることから、塩基性化合物の含有量はできるだけ少ないことが好ましい。塩基性化合物の含有量は、欠陥の発生を更に抑制する観点から、研磨液の全量を基準として、 0.04 mol/kg 以下が好ましく、 0.035 mol/kg 以下がより好ましく、 0.03 mol/kg 以下が更に好ましい。塩基性化合物の含有量は、研磨液の全量を基準として、 0.01 mol/kg 以上であってよく、 0.015 mol/kg 以上であってよい。

[0088] [その他の添加剤]

本実施形態に係る研磨液は、第1の含窒素化合物、第2の含窒素化合物、高分子化合物(A)、高分子化合物(B)及びpH調整剤とは別の添加剤を含有することができる。このような添加剤としては、水溶性高分子化合物等が挙げられる。研磨液を、スラリーと添加液とに分けて保管する場合、これらのその他の添加剤は、添加液に含まれることが好ましい。水溶性高分子化合物としては、アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン、プルラン等の多糖類などが挙げられる。これらの添加剤は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。これらの添加剤の含有量は、研磨液の全質量を基準として $0.01 \sim 5 \text{ 質量\%}$ が好ましい。

[0089] 本実施形態に係る研磨液における酸化剤（例えば過酸化水素）の含有量は、0.1質量%未満、0.07質量%未満、0.05質量%未満、又は、0.01質量%未満であってよい。本実施形態に係る研磨液は、酸化剤（例えば過酸化水素）を含有しなくてよい。本実施形態に係る研磨液は、芳香族カルボン酸を含有しなくてよい。本実施形態に係る研磨液におけるスルホン酸の含有量は、0.01質量%未満であってよい。本実施形態に係る研磨液は、スルホン酸を含有しなくてよい。本実施形態に係る研磨液は、ジアジン化合物を含有しなくてよい。

[0090] （水）

水としては、特に制限されないが、脱イオン水、イオン交換水、超純水等が好ましい。水の含有量は、前記各成分の含有量の残部でよく、研磨液中に含有されていれば特に限定されない。なお、研磨液は、必要に応じて水以外の溶媒、例えばエタノール、アセトン等の極性溶媒を更に含有してもよい。

[0091] （pH）

本実施形態に係る研磨液のpHは、絶縁材料の優れた研磨速度が得られやすい観点、及び、砥粒の十分な保管安定性が得られやすく、砥粒の凝集等の発生を抑制しやすい観点から、3.0以上が好ましく、3.5以上がより好ましく、3.5を超えることが更に好ましく、4.0以上が特に好ましく、4.0を超えることが極めて好ましく、4.5以上が非常に好ましく、5.0以上がより一層好ましく、5.5以上が更に好ましく、6.0以上が特に好ましく、6.0を超えることが極めて好ましい。本実施形態に係る研磨液のpHは、欠陥（凹み欠陥等）の発生を抑制しやすい観点、及び、研磨後の表面平坦性を確保しやすい（ディッシング等を抑制しやすい）観点から、8.0以下が好ましく、8.0未満がより好ましく、7.5以下が更に好ましく、7.0以下が特に好ましく、6.5以下が極めて好ましい。これらの観点から、本実施形態に係る研磨液のpHは、3.0～8.0が好ましく、3.5以上8.0未満がより好ましく、3.5を超え7.5以下が更に好ましく、4.0～7.5が特に好ましく、4.0を超え7.5以下が極めて好ま

しく、4.5～7.0が非常に好ましく、5.0～6.5がより一層好ましく、5.5～6.5が更に好ましく、6.0～6.5が特に好ましく、6.0を超え6.5以下が極めて好ましい。研磨液のpHは、25℃における研磨液のpHである。

[0092] 研磨液のpHは、pHメータ（例えば、横河電機株式会社製の商品名：Model PH81）を用いて測定することができる。例えば、標準緩衝液（フタル酸塩pH緩衝液、pH：4.01（25℃）、及び、中性リン酸塩pH緩衝液、pH：6.86（25℃））を用いて2点校正した後、電極を研磨液に入れ、25℃で2分以上経過して安定した後の値をpHとして測定することができる。

[0093] ＜研磨液の製造方法＞

本実施形態に係る研磨液の製造方法は、少なくとも、砥粒と、第1の含窒素化合物と、第2の含窒素化合物と、水と、を混合して研磨液を得る研磨液製造工程を備える。研磨液製造工程において、各成分が同時に混合されてもよく、各成分が順次混合されてもよい。本実施形態に係る研磨液の製造方法は、研磨液製造工程の前に、砥粒（例えば、セリウムを含む砥粒）を得る工程と、添加剤（例えば、高分子化合物（A）及び／又は高分子化合物（B））を得る工程と、を備えていてもよい。

[0094] 本実施形態に係る研磨液の製造方法は、砥粒を水中に分散させる分散工程を備えていてよい。分散工程は、例えば、砥粒と分散剤とを混合する工程である。この場合、分散剤は、スラリーを得る工程で添加されることが好ましい。すなわち、スラリーが分散剤を含むことが好ましい。分散工程では、例えば、砥粒と、分散剤と、水とを混合し、砥粒を水中に分散させてスラリーを得る。

[0095] ＜研磨液セット＞

本実施形態に係る研磨液は、複数液式（例えば二液式）の研磨液セット（例えばCMP用研磨液セット）として、スラリー（第1の液）と添加液（第2の液）とを混合して前記研磨液となるように前記研磨液の構成成分がスラ

リーと添加液とに分けて保存されてもよい。スラリーは、例えば、少なくとも砥粒及び水を含む。添加液は、例えば、少なくとも添加剤（例えば、第1の含窒素化合物及び第2の含窒素化合物）並びに水を含む。pH調整剤は、スラリーに含まれる砥粒の電位の極性が変わらない限り、スラリーに含有させてもよい。前記研磨液の構成成分は、スラリー及び添加液の二液に分けて保存されてもよく、三液以上に分けて保存されてもよい。

[0096] 前記研磨液セットにおいては、研磨直前又は研磨時に、スラリー及び添加液が混合されて研磨液が調製される。複数液式の研磨液セットは、水の含有量を減じたスラリー用貯蔵液及び添加液用貯蔵液として保存されると共に、研磨直前又は研磨時に水で希釈して用いられてもよい。

[0097] <研磨方法>

本実施形態に係る研磨方法は、本実施形態に係る研磨液、又は、本実施形態に係る研磨液セットにおけるスラリーと添加液とを混合して得られる研磨液を用いて被研磨面を研磨する研磨工程を備える。被研磨面は、例えば、シリコン材料を含むことができる。被研磨面は、ポリシリコン、アモルファスシリコン、及び、単結晶シリコンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでいてよく、アモルファスシリコンを含んでいてよい。

[0098] 本実施形態に係る研磨方法は、例えば、シリコン材料を含む被研磨面を有する基体の研磨方法である。研磨工程は、シリコン材料（ストッパ材料）に対して絶縁材料を選択的に（優先的に）研磨する工程であってもよい。研磨工程は、シリコン材料（ポリシリコン、アモルファスシリコン等）に対して酸化珪素を選択的に（優先的に）研磨する工程であってもよい。研磨工程は、シリコン材料（ポリシリコン、アモルファスシリコン等）をストッパ材料として用いて酸化珪素を研磨する工程であってもよい。ストッパ材料としては、単結晶シリコン、ポリシリコン、アモルファスシリコン等が挙げられる。

[0099] 本実施形態に係る研磨方法は、シリコン材料を含む第1部材と、絶縁材料を含むと共に第1部材上に配置された第2部材と、を有する基体の研磨方法

であってよい。研磨工程は、本実施形態に係る研磨液、又は、本実施形態に係る研磨液セットにおけるスラリーと添加液とを混合して得られる研磨液を用いて、第1部材が露出するまで第2部材を研磨する工程を有してよい。研磨工程は、第1部材が露出した後に、本実施形態に係る研磨液、又は、本実施形態に係る研磨液セットにおけるスラリーと添加液とを混合して得られる研磨液を用いて、第1部材及び第2部材を研磨する工程を有してよい。

[0100] 絶縁材料としては、無機絶縁材料、有機絶縁材料等が挙げられる。無機絶縁材料としては、シリコン系絶縁材料等が挙げられる。シリコン系絶縁材料としては、酸化珪素、窒化珪素、フルオロシリケートガラス、オルガノシリケートガラス、水素化シルセスキオキサン等のシリカ系材料；シリコンカーバイド；シリコンナイトライド；炭素含有酸化珪素などが挙げられる。酸化珪素は、炭素含有酸化珪素、窒素含有酸化珪素、窒素炭素含有酸化珪素等であってもよい。有機絶縁材料としては、例えば、全芳香族系低誘電率絶縁材料が挙げられる。絶縁材料（酸化珪素等）は、リン、ホウ素等の元素がドーピングされていてもよい。

[0101] 研磨工程は、本実施形態に係る研磨液を用いて、絶縁部材（絶縁材料を含有する部材）の少なくとも一部をCMPによって除去してストッパを露出させる工程であってもよい。例えば、本実施形態に係る研磨方法は、表面に絶縁部材を有する基体を研磨する研磨方法であってもよい。本実施形態に係る研磨方法は、例えば、基体準備工程と基体配置工程と研磨工程とを備えている。基体準備工程では、例えば、ストッパと、ストッパ上に配置された絶縁部材と、を有する基体を用意する。基体配置工程では、例えば、絶縁部材が研磨パッドに対向するように基体を配置する。研磨工程では、例えば、絶縁部材の少なくとも一部を除去する。研磨工程では、例えば、絶縁部材を有する基体の当該絶縁部材を研磨定盤の研磨パッドに押圧した状態で、研磨パッドと絶縁部材との間に研磨液を供給して、基体と研磨定盤とを相対的に動かして絶縁部材の少なくとも一部を研磨して除去する。絶縁部材の形状は、特

に限定されず、例えば膜状（絶縁膜）である。ストッパの形状は、特に限定されず、例えば膜状（ストッパ膜：例えば、ポリシリコン膜又はアモルファスシリコン膜）である。

[0102] 基体としては、例えば、半導体素子製造に係る基板（回路素子及び配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等）上に絶縁部材が形成された基体が挙げられる。

[0103] 本実施形態に係る研磨液を用いて、半導体基板上に形成された絶縁材料を研磨することによって、絶縁材料の表面の凹凸を解消し、基体の全面にわたって平滑な面を得ることができる。本実施形態に係る研磨方法は、例えば、層間絶縁膜、BPSG膜等の平坦化工程、STI形成工程などに使用できる。

[0104] 図2は、研磨方法の一例を示す模式断面図である。まず、図2（A）に示すように、凹部（トレンチ部）及び凸部（アクティブ部）により構成される凹凸が表面に形成されたウエハ1と、ウエハ1の凸部上に形成されたストッパ（例えば、ポリシリコン膜又はアモルファスシリコン膜）2と、ウエハ1の表面の凹凸を埋めるようにウエハ1及びストッパ2上に形成された絶縁部材（例えば、酸化珪素膜）3と、を備える基体100を準備する。絶縁部材3は、例えば、プラズマTEOS法等によって堆積して形成することができる。

[0105] そして、本実施形態に係る研磨液を用いて、ウエハ1の凸部上のストッパ2が露出するまで絶縁部材3を研磨して除去することにより、図2（B）に示すように基体200を得る。研磨終了後の基体200においては、トレンチ部の深さ4からトレンチ部内の絶縁部材3の厚さ5を引いた値であるディッシング量6が小さいことが好ましい。また、基体200では、ストッパ2の凹み欠陥の数が少ないことが好ましい。

[0106] 研磨装置としては、例えば、APPLIED MATERIALS社製の研磨装置（商品名：Mirra-3400、Reflexion LK）、及び、株式会社荏原製作所製の研磨装置（商品名：F-RX300）が挙

げられる。

[0107] 研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡体、非発泡体等が使用できる。研磨パッドの材質としては、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリエステル、アクリルエステル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ4-メチルペンテン、セルロース、セルロースエステル、ポリアミド（例えば、ナイロン（商標名）及びアラミド）、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリシロキサン共重合体、オキシラン化合物、フェノール樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂等の樹脂が使用できる。研磨パッドの材質としては、特に、更に優れた研磨速度及び平坦性を得る観点から、発泡ポリウレタン及び非発泡ポリウレタンが好ましい。研磨パッドには、研磨液がたまるような溝加工が施されていてもよい。

[0108] 研磨条件に制限はないが、研磨定盤の回転速度は、基体が飛び出さないように 200 min^{-1} (rpm) 以下が好ましく、基体にかかる研磨圧力（加工荷重）は、研磨傷が発生することを十分に抑制する観点から、 100 kPa 以下が好ましい。研磨している間、ポンプ等で連続的に研磨液を研磨パッドに供給することが好ましい。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。

[0109] 研磨終了後の基体は、基体を流水中でよく洗浄して、基体に付着した粒子を除去することが好ましい。洗浄には、純水以外に希フッ酸又はアンモニア水を用いてもよく、洗浄効率を高めるためにブラシを用いてもよい。また、洗浄後は、基体に付着した水滴を、スピンドライヤ等を用いて払い落としてから基体を乾燥させることが好ましい。

[0110] 本実施形態に係る研磨方法において研磨される基体としては、例えば、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体；DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）、SRAM（スタティック・ランダム・アクセス・メモリー）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリー）、EEPROM（エレ

クトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、フラッシュメモリー等の記憶素子；マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論回路素子；MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子；混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子等の光電変換素子などを有する基体を適用することができる。

[0111] 本実施形態に係る研磨液は、上述した実施形態で述べたような、半導体基板上に形成された絶縁部材等の研磨に限られず、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁材料；Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、TaN等を主として含有する材料の研磨に適用することができる。

[0112] 本実施形態に係る研磨方法で研磨された基体を備える電子部品としては、種々のものが挙げられる。電子部品としては、半導体素子だけでなく、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス；ITO等の無機導電膜；ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路；光スイッチング素子；光導波路；光ファイバーの端面；シンチレータ等の光学用単結晶；固体レーザ単結晶；青色レーザLED用サファイヤ基板；SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶；磁気ディスク用ガラス基板；磁気ヘッドなどが挙げられる。これらの電子部品では、本実施形態に係る研磨液によって各層を研磨することにより、高集積化が図られると共に、優れた特性を発揮することができる。

[0113] <欠陥抑制方法>

本実施形態に係る欠陥抑制方法は、ストッパ材料を含む被研磨面の研磨において欠陥が生じることを抑制する欠陥抑制方法である。本実施形態に係る欠陥抑制方法は、本実施形態に係る研磨液、又は、本実施形態に係る研磨液セットにおけるスラリーと添加液とを混合して得られる研磨液を用いて被研磨面を研磨する研磨工程を備える。本実施形態に係る欠陥抑制方法では、欠陥抑制剤として作用する第1の含窒素化合物及び第2の含窒素化合物を用いることにより、ストッパ材料を含む被研磨面の研磨において欠陥が生じるこ

とを抑制することが可能であり、特に、化学的作用に基づき欠陥が生じること
を抑制することができる。本実施形態に係る欠陥抑制方法は、例えば、研
磨工程の後に、被研磨面に生じた欠陥を観察する観察工程を更に備えている
。ストッパ材料は、ポリシリコン、アモルファスシリコン、及び、単結晶シ
リコンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでいてもよく、アモル
ファスシリコンを含んでいてもよい。

実施例

[0114] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定
されるものではない。

[0115] <CMP用研磨液の構成成分の準備>

(砥粒：酸化セリウム粒子)

市販の炭酸セリウム水和物40kgをアルミナ製容器に入れ、830℃、
空气中で2時間焼成することにより黄白色の粉末を20kg得た。この粉末
の相同定をX線回折法で行ったところ、酸化セリウムであることを確認した
。得られた酸化セリウム粉末20kgを、ジェットミルを用いて乾式粉碎し
、酸化セリウム粒子を含む酸化セリウム粉末を得た。

[0116] 砥粒の平均粒径(D50)を測定するため、He-Neレーザに対する測
定時透過率(H)が60～70%になるように砥粒と水とを混合して測定サ
ンプルを得た。レーザ回折式粒度分布計(株式会社堀場製作所製、商品名：
LA-920、屈折率：1.93、光源：He-Neレーザ、吸収0)で測
定サンプルのD50を測定したところ、D50の値は150nmであった。

[0117] (添加剤)

添加剤として下記の化合物を準備した。

[0118] [第1の含窒素化合物]

3-アミノピリジン、ピラジンアミド、ニコチンアミド及びベンゾトリア
ゾール

[0119] [第2の含窒素化合物]

ポリオキシエチレンラウリルアミン(HLB値=13)、ポリオキシエチ

レンステアリルアミン（HLB値＝15）、ポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン（HLB値＝17）、ポリオキシエチレンオレイルアミン（HLB値＝9）及びポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミン（HLB値＝11）

[0120] [他の含窒素化合物]

ポリオキシエチレンラウリルアミン（HLB値＝6）

[0121] [高分子化合物（A）]

重量平均分子量2500（ポリアクリル酸ナトリウム換算値）のポリアクリル酸

[0122] [高分子化合物（B）]

重量平均分子量1200のポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル

[0123] [pH調整剤]

25質量%のアンモニア水

[0124] <CMP用研磨液の作製>

上述のとおり準備した構成成分を表1又は表2の含有量となるように水に分散又は溶解させてCMP用研磨液を得た。表中、pH調整剤の含有量は、水分を含まないアンモニアの含有量を示す。CMP用研磨液のpHは、pH調整剤によって調整されており、横河電機株式会社製の商品名：Model PH81により測定した。

[0125] <第2の含窒素化合物の液層分離>

CMP用研磨液を目視にて確認することにより、CMP用研磨液における第2の含窒素化合物の液層分離の有無を確認した。表1及び表2に結果を示す。

[0126] <欠陥評価>

欠陥数のCMP評価用試験ウエハとして、アモルファスシリコン膜をシリコン基板上に有するウエハを準備した。

[0127] CMP評価用試験ウエハの研磨には、研磨装置（APPLIED MAT

ERIALS社製のReflexion LK)を用いた。基体取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにCMP評価用試験ウエハをセットした。研磨装置の研磨定盤に、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッド(ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製、型番IC1010)を貼り付けた。アモルファスシリコン膜が配置された面を下にして前記ホルダーを研磨定盤上に載せ、加工荷重を3.0psi(約21kPa)に設定した。

[0128] 前記研磨定盤上に前記CMP用研磨液(比較例4及び5を除く)を250mL/minの速度で滴下しながら、研磨定盤とCMP評価用試験ウエハとをそれぞれ93min⁻¹、87min⁻¹で回転させ、180秒間研磨した。研磨後のウエハは純水でよく洗浄し、乾燥させた。

[0129] 光学顕微鏡(オリンパス株式会社製、商品名:DSX-510)を用いて、対物レンズ:20倍、及び、拡大倍率:1.5倍の条件でアモルファスシリコン膜の中央部を5箇所観察し、凹み欠陥の数(凹み欠陥数)をカウントした。1視野の面積は0.5mm²であった。5箇所の平均値を欠陥数として取得し、欠陥数が0~4個を「A」、5~9個を「B」、10個以上を「C」と評価した。表1及び表2に結果を示す。表1及び表2から、実施例では、欠陥の発生を抑制できることが明らかになった。比較例4及び5については、第2の含窒素化合物の液層分離が確認されることからCMP用研磨液として好適でないため、欠陥評価を行わなかった。

[0130]

[表1]

			HLB値	単位	実施例								
					1	2	3	4	5	6	7	8	9
砥粒				質量%	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
第1の 含窒素化合物	3-アミノピリジン				0.1	—	—	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ピラジンアミド				—	0.1	—	—	—	—	—	—	—
	ニコチンアミド				—	—	0.1	—	—	—	—	—	—
	ベンゾトリアゾール				—	—	—	0.1	—	—	—	—	—
第2の 含窒素化合物	ポリオキシエチレン ラウリルアミン	13	0.0005		0.0005	0.0005	0.0005	0.01	—	—	—	—	—
	ポリオキシエチレン ステアリルアミン	15	—		—	—	—	—	0.005	—	—	—	—
	ポリオキシエチレン 牛脂アルキルアミン	17	—		—	—	—	—	—	0.005	—	—	—
	ポリオキシエチレン オレイルアミン	9	—		—	—	—	—	—	—	0.005	—	—
	ポリオキシエチレン アルキルプロピレンジアミン	11	—		—	—	—	—	—	—	—	—	0.005
ポリアクリル酸			0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル			0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	
pH調整剤			mol/kg	0.021	0.026	0.026	0.026	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	
pH			—	6.2	6.3	6.3	6.3	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	
第2の含窒素化合物の液層分離				—	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
欠陥評価	凹み欠陥数			個/0.5mm ²	2	2	2	2	0	2	2	2	2
	凹み欠陥評価			—	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0131] [表2]

		HLB値	単位	比較例				
				1	2	3	4	5
砥粒				0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
第1の 含窒素化合物	3-アミノピリジン		質量%	—	0.1	—	—	0.1
第2の 含窒素化合物	ポリオキシエチレン ラウリルアミン	13		—	—	0.01	—	—
他の 含窒素化合物	ポリオキシエチレン ラウリルアミン	6		—	—	—	0.01	0.01
ポリアクリル酸				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル				0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
pH調整剤			mol/kg	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
pH			—	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2
第2の含窒素化合物の液層分離			—	なし	なし	なし	あり	あり
欠陥評価	凹み欠陥数		個/0.5mm ²	200	5	50	未評価	未評価
	凹み欠陥評価		—	C	C	B	—	—

符号の説明

[0132] 1…ウエハ、2…ストッパ、3…絶縁部材、4…深さ、5…厚さ、6…デ
ィッシング量、100、200…基体。

請求の範囲

〔請求項1〕 砥粒と、第1の含窒素化合物と、第2の含窒素化合物と、水と、を含有し、

前記第1の含窒素化合物が、(I) 1個の窒素原子を環内に含む芳香環と、水酸基と、を有する化合物、(II) 1個の窒素原子を環内に含む芳香環と、窒素原子を含む官能基と、を有する化合物、(III) 2個の窒素原子を環内に含む6員環を有する化合物、(IV) ベンゼン環と、窒素原子を環内に含む環と、を有する化合物、及び、(V) 窒素原子を含む2個以上の官能基が結合したベンゼン環を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、

前記第2の含窒素化合物のHLB値が7以上である、研磨液。

〔請求項2〕 前記第1の含窒素化合物が前記化合物(II)を含む、請求項1に記載の研磨液。

〔請求項3〕 前記第1の含窒素化合物が前記化合物(III)を含む、請求項1又は2に記載の研磨液。

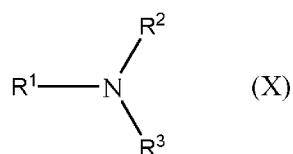
〔請求項4〕 前記第1の含窒素化合物がニコチンアミドを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨液。

〔請求項5〕 前記第1の含窒素化合物がアミノピリジンを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の研磨液。

〔請求項6〕 前記第1の含窒素化合物がピラジンアミドを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨液。

〔請求項7〕 前記第2の含窒素化合物が、下記一般式(X)で示される化合物を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の研磨液。

〔化1〕



〔式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、ポリオキシアルキレ

ン基、又は、置換基を有してよい炭化水素基を示す。]

- [請求項8] 前記第2の含窒素化合物が、前記一般式(X)において R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの1つ又は2つがポリオキシエチレン基である化合物を含む、請求項7に記載の研磨液。
- [請求項9] 前記第2の含窒素化合物が、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレン牛脂アルキルアミン、及び、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の研磨液。
- [請求項10] カルボン酸基及びカルボン酸塩基からなる群より選ばれる少なくとも一種を有する高分子化合物(A)を更に含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の研磨液。
- [請求項11] 非イオン性の高分子化合物(B)を更に含有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の研磨液。
- [請求項12] 塩基性化合物を更に含有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の研磨液。
- [請求項13] 前記塩基性化合物の含有量が 0.04 mol/kg 以下である、請求項12に記載の研磨液。
- [請求項14] 前記砥粒がセリウム化合物を含む、請求項1～13のいずれか一項に記載の研磨液。
- [請求項15] 前記砥粒が酸化セリウムを含む、請求項1～14のいずれか一項に記載の研磨液。
- [請求項16] 前記砥粒の含有量が $0.01 \sim 20$ 質量%である、請求項1～15のいずれか一項に記載の研磨液。
- [請求項17] pH が 4.0 を超える、請求項1～16のいずれか一項に記載の研磨液。
- [請求項18] 請求項1～17のいずれか一項に記載の研磨液の構成成分が第1の液と第2の液とに分けて保存され、

前記第 1 の液が前記砥粒及び水を含み、

前記第 2 の液が前記第 1 の含窒素化合物、前記第 2 の含窒素化合物及び水を含む、研磨液セット。

[請求項19] 請求項 1 ～ 1 7 のいずれか一項に記載の研磨液、又は、請求項 1 8 に記載の研磨液セットにおける前記第 1 の液と前記第 2 の液とを混合して得られる研磨液を用いて被研磨面を研磨する工程を備える、研磨方法。

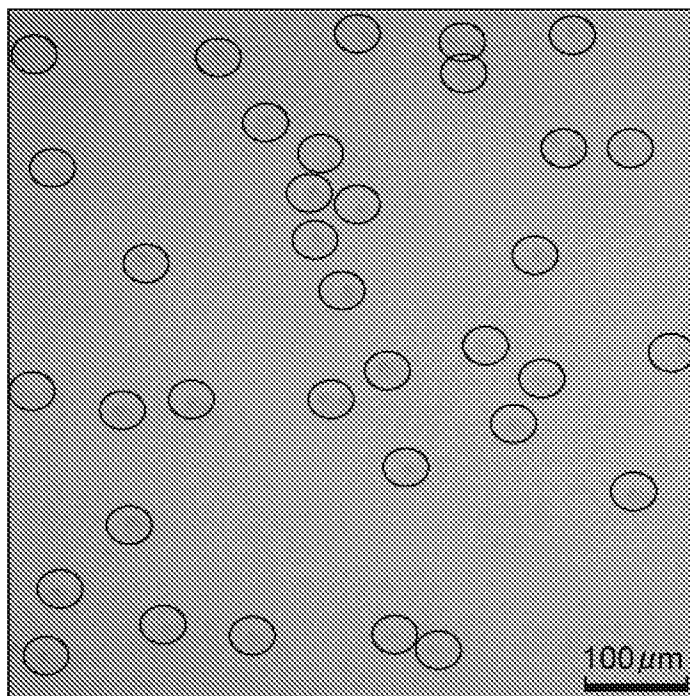
[請求項20] 前記被研磨面が、ポリシリコン、アモルファスシリコン、及び、単結晶シリコンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項 1 9 に記載の研磨方法。

[請求項21] ストップパ材料を含む被研磨面の研磨において欠陥が生じることを抑制する欠陥抑制方法であって、

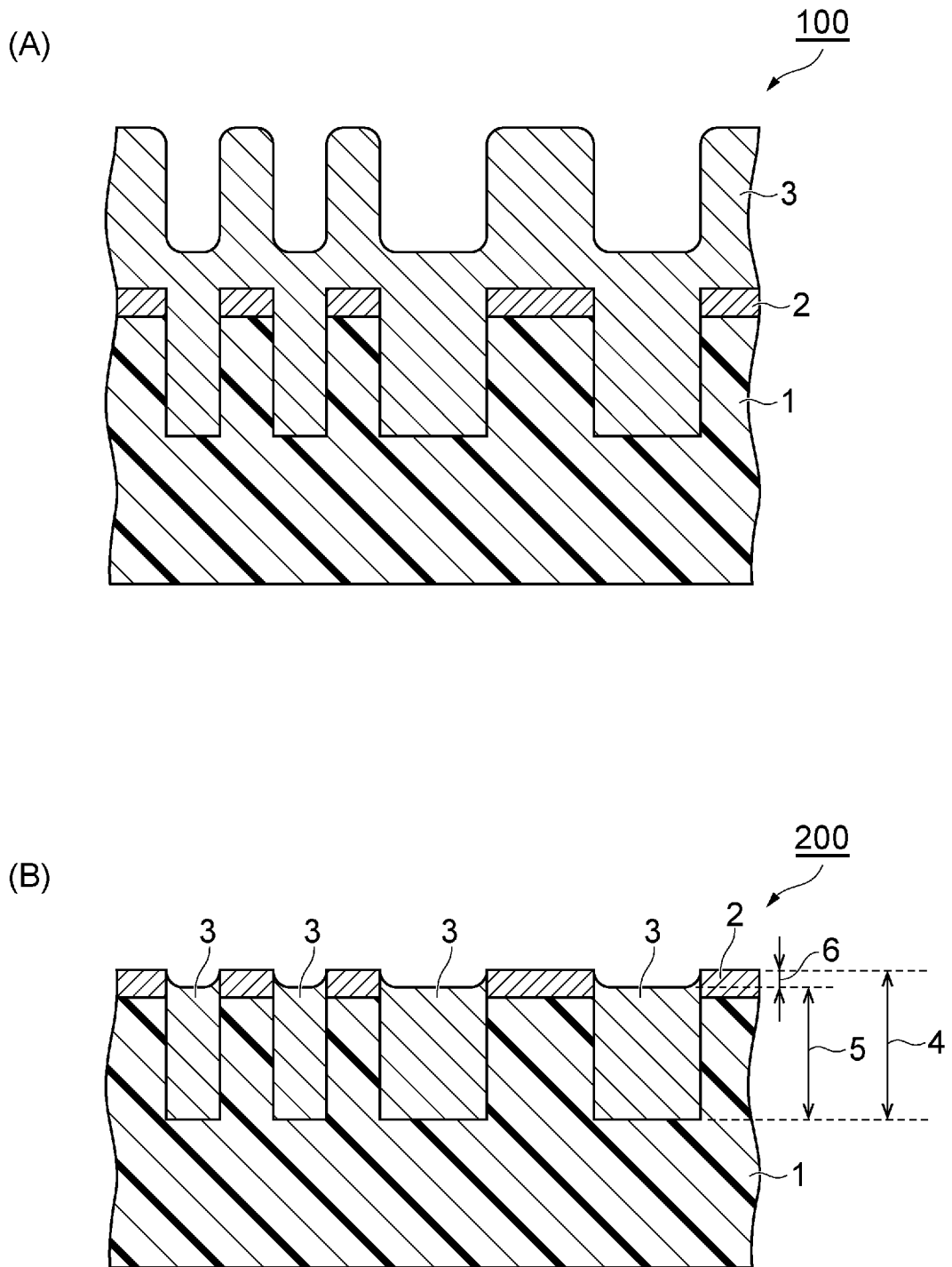
請求項 1 ～ 1 7 のいずれか一項に記載の研磨液、又は、請求項 1 8 に記載の研磨液セットにおける前記第 1 の液と前記第 2 の液とを混合して得られる研磨液を用いて被研磨面を研磨する工程を備える、欠陥抑制方法。

[請求項22] 前記ストップパ材料が、ポリシリコン、アモルファスシリコン、及び、単結晶シリコンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項 2 1 に記載の欠陥抑制方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/014680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L21/304 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-530166 A (CABOT MICROELECTRONICS CORP.) 15 December 2011, claims 1, 3, 6, 7, paragraphs [0011], [0014], [0019], [0040]-[0042], [0058] & US 2010/0029181 A1, claims 1, 3, 6, 7, paragraphs [0016], [0019], [0024], [0045]-[0047], [0060] & WO 2010/014180 A2 & CN 102149783 A & KR 10-2011-0053438 A	1-22
Y	WO 2015/037311 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 19 March 2015, paragraph [0102] & US 2016/0222252 A1, paragraph [0126] & CN 105518833 A & KR 10-2016-0054466 A	1-22
Y	JP 2001-007061 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 12 January 2001, paragraph [0009] (Family: none)	1-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21.05.2019

Date of mailing of the international search report
04.06.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/014680

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-034264 A (FUJIMI INC.) 09 February 2017, paragraphs [0020]-[0036], [0049] & US 2013/0183826 A1, paragraphs [0020]-[0040], [0054] & WO 2012/039390 A1 & KR 10-2013-0111558 A	1-22
A	JP 58-069267 A (RICOH CO., LTD.) 25 April 1983, entire text, all drawings & US 4508570 A, entire text, all drawings & DE 3239026 A1	7-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-530166 A (キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション) 2011.12.15, 請求項 1, 3, 6, 7, [0011], [0014], [0019], [0040]-[0042], [0058]段落 & US 2010/0029181 A1, 請求項 1, 3, 6, 7, [0016], [0019], [0024], [0045]-[0047], [0060]段落 & WO 2010/014180 A2 & CN 102149783 A & KR 10-2011-0053438 A	1-22

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.05.2019

国際調査報告の発送日

04.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山口 大志

50

4053

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/037311 A1 (日立化成株式会社) 2015.03.19, [0102]段落 & US 2016/0222252 A1, [0126]段落 & CN 105518833 A & KR 10-2016-0054466 A	1-22
Y	JP 2001-007061 A (日立化成工業株式会社) 2001.01.12, [0009]段落 (ファミリーなし)	1-22
Y	JP 2017-034264 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2017.02.09, [0020]-[0036], [0049]段落 & US 2013/0183826 A1, [0020]-[0040], [0054]段落 & WO 2012/039390 A1 & KR 10-2013-0111558 A	1-22
A	JP 58-069267 A (株式会社リコー) 1983.04.25, 全文、全図 & US 4508570 A, 全文、全図 & DE 3239026 A1	7-9