

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/143579 A1

(43) 国際公開日

2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)
B24B 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059436
- (22) 国際出願日: 2010年6月3日(03.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-138124 2009年6月9日(09.06.2009) JP
特願 2009-236488 2009年10月13日(13.10.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 龍崎 大介 (RYUZAKI, Daisuke) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 星 陽介 (HOSHI, Yousuke) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 野部 茂 (NOBE, Shigeru) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会

社内 Ibaraki (JP). 榎本 和宏 (ENOMOTO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: ABRASIVE SLURRY, ABRASIVE SET, AND METHOD FOR GRINDING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 研磨剤、研磨剤セット及び基板の研磨方法

【図1】

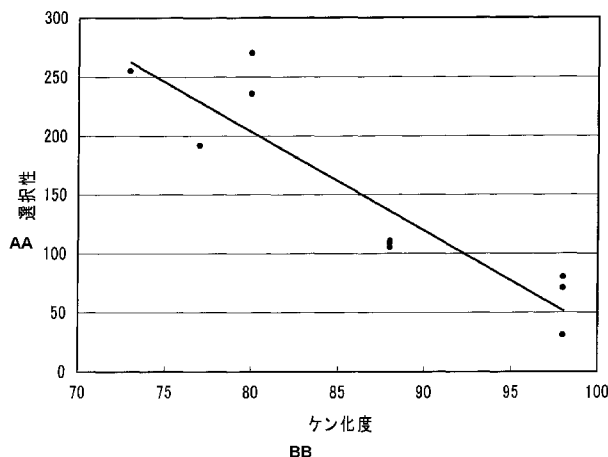


FIG. 1:
AA SELECTIVITY
BB DEGREE OF SAPONIFICATION

(57) Abstract: Provided is an abrasive slurry comprising water, abrasive grains, and one or more additives, wherein the abrasive grains comprise particles of the hydroxide of a tetravalent metal and at least one of the additives is polyvinyl alcohol having a degree of saponification of 95 mol% or lower. Also provided are: an abrasive set that comprises portions of the abrasive slurry, one of which is a slurry containing particles and the other of which is an additive liquid containing an additive, the portions being separately stored; and a method for grinding a substrate, wherein a film to be ground is ground using the abrasive slurry. With the abrasive slurry, the abrasive set, and the substrate-grinding method, it is possible to rapidly grind an insulating film, e.g., a silicon oxide film, while minimizing scratches, in the CMP technique for making STI dielectric films, pre-metal dielectric films, interlayer dielectrics, etc. planar. The abrasive slurry has a high insulating film/polysilicon film grinding rate ratio.

(57) 要約: 本発明は、水、砥粒及び添加剤を含有する研磨剤であって、前記砥粒は4価の金属水酸化物粒子を含有し、前記添加剤のうちの少なくとも1成分が、ケン化度95%モル以下のポリビニルアルコールである研磨剤に関する。また、この研磨剤を粒子を含むスラリーと添加剤を含む添加液とに分けて保管す

る研磨剤セット、並びに前記の研磨剤を用いて被研磨膜を研磨する基板の研磨方法に関する。これにより、STI絶縁膜、プリメタル絶縁膜、層間絶縁膜等を平坦化するCMP技術において、酸化珪素膜等の絶縁膜を高速かつ低研磨傷で研磨でき、前記絶縁膜とポリシリコン膜との高い研磨速度比を有する研磨剤、研磨剤セット及び基板の研磨方法を提供する。

WO 2010/143579 A1

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:
SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 研磨剤、研磨剤セット及び基板の研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子製造技術である、基板表面の平坦化工程、特に、S T I絶縁膜、プリメタル絶縁膜、層間絶縁膜等の平坦化工程において使用される研磨剤、この研磨剤を保管する研磨剤セット並びに研磨剤を用いた基板の研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の半導体素子製造工程では、高密度化・微細化のための加工技術の重要性がますます増している。その一つであるCMP（ケミカル・メカニカル・ポリッシング：化学機械研磨）技術は、半導体素子の製造工程において、シャロー・トレンチ・アイソレーションの形成、プリメタル絶縁膜や層間絶縁膜の平坦化、プラグ及び埋め込み金属配線の形成に必須の技術となっている。

[0003] CMP用の研磨剤として最も多用されているのは、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ等のシリカ（酸化珪素）砥粒を含む研磨剤である。シリカ系研磨剤は汎用性が高いことが特徴であり、砥粒濃度、pH、添加剤等を適切に選択することで、絶縁膜や導電膜を問わず幅広い種類の膜を研磨することができる。

[0004] 一方で、主に酸化珪素膜等の絶縁膜を対象とした、セリウム化合物砥粒を含む研磨剤の需要も拡大している。例えば、酸化セリウム（セリア）粒子を砥粒として含む酸化セリウム系研磨剤は、シリカ系研磨剤よりも低い砥粒濃度でも高速に酸化珪素膜を研磨できるのが特徴である。

[0005] また、酸化セリウム系研磨剤に適当な添加剤を加えることで、平坦性や研磨選択性を改善できることが知られている。例えば、S T I（シャロー・トレンチ・アイソレーション）を形成する工程では、酸化珪素膜の下層に、研磨停止層としての窒化珪素膜を備えるのが一般的である。ここで、酸化珪素

膜を研磨する際に、研磨剤に添加する添加剤を適当に選択することで、酸化珪素膜の窒化珪素膜に対する研磨速度の比（研磨選択性）を高めることができる。

[0006] その結果、窒化珪素膜が露出したときに研磨を停止するのが容易になり、研磨が過剰に進行するのを防止することができる。CMP工程に用いる酸化セリウム系研磨剤は、例えば、特許文献1や特許文献2に開示されている。

[0007] 近年、半導体素子製造工程は更に微細化が進行しており、研磨時に発生する研磨傷に対する要求がより厳格となってきた。この課題に対し、前記のような酸化セリウムを用いた研磨剤の、酸化セリウム粒子の平均粒径を小さくする試みがなされている。しかし、平均粒径を小さくすると機械的作用が低下するため、研磨速度が低下してしまう問題がある。

[0008] この問題に対し、4価の金属水酸化物粒子を用いた研磨剤が検討されており、この技術は特許文献3に開示されている。この技術は、4価の金属水酸化物粒子の化学的作用を活かし、かつ機械的作用を極力小さくし、それによって粒子による研磨傷の低減と、研磨速度の向上とを両立させたものである。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特開平10-106994号公報

特許文献2：日本国特開平08-022970号公報

特許文献3：国際公開第02/067309号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 近年、例えば、STIを形成する工程において、研磨停止層としてポリシリコン膜の利用もなされている。この場合、酸化珪素膜のポリシリコン膜に対する研磨選択性を高める必要があった。

[0011] 本発明は、STI絶縁膜、プリメタル絶縁膜、層間絶縁膜等を平坦化する

CMP技術において、酸化珪素膜等の絶縁膜を高速かつ低研磨傷で研磨でき、前記絶縁膜のポリシリコン膜に対する高い研磨選択性を有する研磨剤を提供することを目的とする。更に、この研磨剤を保管する研磨剤セット及びこの研磨剤を用いた基板の研磨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

- [0012] 本発明の研磨剤は、4価の金属水酸化物粒子を含有する砥粒、及び添加剤として、ケン化度95モル%以下のポリビニルアルコールを含むことを特徴とする。これにより絶縁膜の、ポリシリコン膜に対する高い研磨速度比を得ることができる。前記絶縁膜として酸化珪素膜を用いる場合を例に説明すると、前記構成を取ることによって、酸化珪素膜をポリシリコンより優先して研磨することができる。
- [0013] 本発明は、(1) 水、砥粒及び添加剤を含有する研磨剤であって、前記砥粒は、4価の金属水酸化物粒子を含有してなり、前記添加剤のうちの少なくとも1成分が、ケン化度95モル%以下のポリビニルアルコールである研磨剤に関する。
- [0014] また、本発明は、(2) 前記砥粒の平均粒径が、1nm以上400nm以下である上記(1)の研磨剤に関する。
- [0015] また、本発明は、(3) 研磨剤のpHが3.0以上12.0以下である上記(1)又は(2)の研磨剤に関する。
- [0016] また、本発明は、(4) 前記砥粒の含有量が、研磨剤100質量部に対して0.01質量部以上5質量部以下である上記(1)~(3)のいずれかの研磨剤に関する。
- [0017] また、本発明は、(5) 前記砥粒の研磨剤中でのゼータ電位が、-20mV以上+20mV以下である上記(1)~(4)のいずれかの研磨剤に関する。
- [0018] また、本発明は、(6) 前記ポリビニルアルコールの含有量が、研磨剤100質量部に対して0.01質量部以上である上記(1)~(5)のいずれかの研磨剤に関する。

- [0019] また、本発明は、(7) 少なくとも表面に酸化珪素を含む被研磨面を研磨するために使用される上記(1)～(6)のいずれかの研磨剤に関する。
- [0020] また、本発明は、(8) 4価の金属水酸化物が、希土類金属水酸化物及び水酸化ジルコニウムの少なくとも一方である上記(1)～(7)のいずれかの研磨剤に関する。
- [0021] また、本発明は、(9) 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨パッドに押しあて加圧し、上記(1)～(8)のいずれかの研磨剤を被研磨膜と研磨パッドとの間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法に関する。
- [0022] また、本発明は、(10) 研磨パッドのショアD硬度が、70以上である上記(9)の基板の研磨方法に関する。
- [0023] さらに、本発明は、(11) スラリと、添加液とに分けて保存され、研磨直前又は研磨時に混合されて上記(1)～(8)のいずれかの研磨剤とされる研磨剤セットであって、スラリは砥粒と水を含み、添加液は添加剤と水を含む研磨剤セットに関する。
- [0024] 本発明の開示は、2009年6月9日に出願された特願2009-138124、及び2009年10月13日に出願された特願2009-236488に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

発明の効果

- [0025] 本発明は、STI絶縁膜、プリメタル絶縁膜、層間絶縁膜等を平坦化するCMP技術において、酸化珪素膜等の絶縁膜を高速かつ低研磨傷で研磨でき、前記絶縁膜とポリシリコン膜との高い研磨速度比を有する研磨剤、この研磨剤を保管する研磨剤セット及びこの研磨剤を用いた基板の研磨方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]図1は、本願の実施例におけるポリビニルアルコールのケン化度と、絶縁膜のポリシリコン膜に対する研磨選択性との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0027] 本発明において、「絶縁膜のポリシリコン膜に対する高い選択性」とは、絶縁膜の研磨速度が、ポリシリコン膜の研磨速度と比較して高いことを意味する。「絶縁膜の」を省略し、単に「ポリシリコン膜に対する高い選択性」ということもある。以下、特に断りがない限り、絶縁膜として酸化珪素膜を適用した場合を例にとって説明し、例えば、「ポリシリコン膜に対する選択性が優れる」とは、酸化珪素膜のポリシリコン膜に対する選択性が高いことを意味する。
- [0028] このような効果が得られることの作用機構は必ずしも明確ではないが、本発明者らは次のように推定している。すなわち、前記ポリビニルアルコールは、4価の金属水酸化物粒子等の砥粒及び被研磨膜、又はいずれか一方に作用するものと考えられる。特に、酸化珪素膜－ポリビニルアルコール間の相互作用と、ポリシリコン膜－ポリビニルアルコールとの相互作用の程度の差により、ポリシリコン膜に対する高い研磨速度比をもたらすものと推定される。より具体的には、ポリシリコン膜－ポリビニルアルコールとの相互作用が強まるものと考えられる。すなわち、ポリビニルアルコールが、疎水性のポリシリコン膜に効果的に吸着し、保護膜となって研磨を阻害するため、結果として研磨速度に差が生じるものと推測される。
- [0029] この理由は、次のように考えられる。すなわち、ビニルアルコールのモノマーは理論的に合成することができないため、ポリビニルアルコールは、一般的に、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、これをケン化（加水分解）して得られている。
- [0030] 従って、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ポリビニルアルコールは、分子中に官能基として $-OCOCH_3$ と加水分解された $-OH$ とを有しており、 $-OH$ となっている割合をケン化度として定義される。ケン化度が95モル%以下となることで $-OH$ よりも疎水性の $-OCOCH_3$ が効果的に疎水性のポリシリコン膜に吸着し、保護膜となって研磨を阻害するため、結果として研磨速度に差が生じるものと推測される。

[0031] 本発明において研磨剤とは、研磨時に被研磨膜に触れさせる組成物のことであり、具体的態様としては、水、砥粒及び添加剤を含有する。以下、各成分及び任意に添加できる成分について、順に説明する。

[0032] (砥粒)

本発明の研磨剤の具体的態様の一つは、前記砥粒として4価の金属水酸化物粒子を含むものである。前記4価の金属水酸化物粒子は、シリカ、酸化セリウム等の従来の砥粒と比較して、酸化珪素との反応性が高く、高研磨速度である点で好ましい。本発明の研磨剤において用いることのできる他の砥粒としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化セリウム等を挙げることができる。

[0033] 前記砥粒において、前記4価の金属水酸化物粒子の含有量は、砥粒全体を基準として80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、98質量%以上であることが特に好ましく、99質量%以上であることが極めて好ましい。研磨剤の調整が容易で、研磨特性にも優れる点で、前記砥粒が前記4価の金属水酸化物粒子からなる(砥粒の100質量%が前記4価の金属水酸化物粒子である)ことが最も好ましい。

[0034] 4価の金属水酸化物粒子としては、希土類金属水酸化物及び水酸化ジルコニウムの少なくとも一方を使用するのが好ましいが、希土類金属水酸化物及び水酸化ジルコニウムから二種以上を選択して使用しても差し支えない。中でも、希土類金属水酸化物として、水酸化セリウム $\text{Ce}(\text{OH})_4$ を使用することが、高研磨速度である点で好ましい。

[0035] 4価の金属水酸化物粒子を作製する方法として、4価の金属塩とアルカリ液とを混合する手法が使用できる。この方法は、例えば、「希土類の科学」〔足立吟也編、株式会社化学同人、1999年〕304～305頁に説明されている。

[0036] 4価の金属塩としては、例えば、 $\text{M}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{M}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 、 $\text{M}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4$ (Mは希土類元素を示す。)、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot$

4 H₂O等を挙げることができる。前記のように、Mとしては、化学的に活性なセリウム（Ce）がより好ましい。

[0037] 前記アルカリ液としては、例えば、アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が使用でき、中でもアンモニア水が好ましい。前記方法で合成された4価の金属水酸化物粒子は、洗浄して金属不純物を除去できる。金属水酸化物の洗浄は、遠心分離等で固液分離を数回繰り返す方法などが使用できる。

[0038] 前記で得られた4価の金属水酸化物粒子が凝集している場合、適切な方法で水中に分散させることが好ましい。4価の金属水酸化物粒子を主な分散媒である水に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザ、超音波分散機、湿式ボールミル等を用いることができる。分散方法、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3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。

[0039] 研磨剤中の砥粒の平均粒径は、研磨速度が低くなりすぎることを避ける点で、下限としては、1 nm以上であることが好ましく、2 nm以上であることがより好ましく、10 nm以上であることが更に好ましい。

[0040] また、砥粒の平均粒径の上限としては、研磨する膜に傷がつきにくくなる点で、400 nm以下であることが好ましく、300 nm以下であることがより好ましく、250 nm以下であることが更に好ましい。

[0041] 本発明において、砥粒の平均粒径とは、動的光散乱法を用い、キュムラント解析で得られるZ-average Sizeをいう。測定には、例えば、マルバーン社製、商品名：ゼータサイザーナノSを使用できる。

[0042] より具体的な例としては、砥粒の濃度が0.1質量部となるように、研磨剤を水で希釈して測定サンプルを調整する。得られた測定サンプルを、1 cm角のセルに約1 mL入れ、ゼータサイザーナノSに設置する。分散媒の屈折率を1.33、粘度を0.887とし、25°Cにおいて測定を行い、Z-average Sizeとして表示される値を読み取る。

[0043] また、前記砥粒の比表面積は、被研磨膜と化学的作用を増大させて研磨速度を向上させる観点から、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。粒子の比表面積はBET法によって測定できる。

[0044] 前記BET法による比表面積の測定方法としては、例えば、研磨剤を 150°C で3時間乾燥して、さらに 150°C で1時間真空脱気乾燥して、測定サンプルを得る。これを、QUANTACHROME社製ガス吸着量測定装置AUTOSORB-1MP型を用いて、窒素吸着法（相対圧に対する吸着量を測定し、そのデータを多分子吸着理論に基づくBET法で解析、相対圧 0.1 と 0.2 と 0.3 とのデータを用いるBET3点法）により求めることができる。

[0045] 砥粒の濃度は、好適な研磨速度を得ることができる点で、下限としては、研磨剤 100 質量部に対して 0.01 質量部以上であることが好ましく、 0.03 質量部以上であることがより好ましく、 0.05 質量部以上であることが更に好ましい。また、上限としては、研磨剤の保存安定性を高くできる点で、 5 質量部以下が好ましく、 3 質量部以下がより好ましく、 2 質量部以下が更に好ましく、 1 質量部以下が特に好ましい。

[0046] （添加剤）

本発明の研磨剤は、添加剤を含む。ここで添加剤とは、砥粒の分散性、研磨特性、保存安定性等を調整するために、水、砥粒以外に含まれる物質を指す。

[0047] （ポリビニルアルコール）

本発明の研磨剤の具体的態様の一つは、前記添加剤として、ポリビニルアルコールを含むことを特徴とする。ポリビニルアルコールは、研磨剤の安定性を向上させる効果がある。ポリビニルアルコールの水酸基が砥粒と相互作用することにより、凝集を抑制し、研磨剤の粒径変化を抑制して安定性を向上できる。

[0048] これまで述べたように、ビニルアルコールのモノマーは理論的に合成することができないため、ポリビニルアルコールは、一般的に、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、これをケン化（加水分解）して得られている。従って、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ポリビニルアルコールは、分子中に官能基として $-OCOCH_3$ と加水分解された $-OH$ とを有している。本発明において、ポリビニルアルコールとは、ビニルアルコールのホモポリマー（ケン化度100%）だけではなく、カルボン酸ビニルとビニルアルコールの共重合体も含むものと定義される。

[0049] また、ポリビニルアルコールに官能基を導入した、ポリビニルアルコール誘導体も利用することができ、本発明において、このようなポリビニルアルコール誘導体もポリビニルアルコールとして定義する。

[0050] ポリビニルアルコール誘導体としては、例えば、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等）、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等）、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等）、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）などが挙げられる。

[0051] 本発明の研磨剤においてポリビニルアルコールとして定義される前記の各化合物は、選択性や平坦性を調整する目的で、それぞれ単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。また後述するケン化度、重合度等が異なる、複数のポリビニルアルコールを組み合わせ使用することもできる。

[0052] （ケン化度）

これまで述べたように、一般的に、ポリビニルアルコールは、分子中に官能基として $-OCOCH_3$ と加水分解された $-OH$ とを有しており、 $-OH$ となっている割合をケン化度として定義される。ケン化度が所定の値以下となることで、 $-OH$ よりも疎水性の $-OCOCH_3$ が効果的に疎水性のポリシリ

コン膜に吸着し、保護膜となって研磨を阻害するため、結果として研磨速度に差が生じるものと推測される。これにより、酸化珪素膜のポリシリコン膜に対する研磨速度比（以下、選択性ともいう）が高められる傾向がある。この観点で、ポリビニルアルコールのケン化度としては、上限値は、95モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好ましく、88モル%以下が更に好ましく、85モル%以下が特に好ましく、83モル%以下が非常に好ましく、80モル%以下が極めて好ましい。

[0053] また、ケン化度の下限値に特に制限はないが、水への溶解性の観点から、50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、70モル%以上が更に好ましい。なお、ポリビニルアルコールのケン化度は、J I S K 6726（日本工業規格、ポリビニルアルコール試験方法）に準拠して測定することができる。

[0054] また、ケン化度が異なる複数のポリビニルアルコールを使用する場合、少なくとも1種のポリビニルアルコールのケン化度が95モル%以下であればよく、選択性を向上できる観点から、それぞれのケン化度及び配合比から算出した平均のケン化度が95モル%以下であればより好ましい。

[0055] （重合度）

また、ポリビニルアルコールの平均重合度は、特に制限はないが、上限としては、酸化珪素膜の研磨速度が高められる観点から、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が最も好ましい。

[0056] また、選択性が高められる観点から、下限としては、50以上が好ましく、100以上がより好ましく、150以上が更に好ましい。なお、ポリビニルアルコールの平均重合度は、上述のJ I S K 6726（ポリビニルアルコール試験方法）に準拠して測定することができる。

[0057] 添加剤として用いる、ケン化度95モル%以下のポリビニルアルコールの合計濃度は、選択性を向上できる観点から、下限としては、研磨剤100質量部に対して0.001質量部以上が好ましく、0.01質量部以上がより好ましく、0.1質量部以上が更に好ましい。

[0058] また、酸化珪素膜の研磨速度が高められる観点から、上限としては、研磨剤100質量部に対して10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましく、3質量部以下が更に好ましい。

[0059] (第二の添加剤)

本発明の研磨剤は、研磨特性を調整する目的で、前記ポリビニルアルコールの他に、更に別の添加剤（以下、「第二の添加剤」ともいう）を含んでもよい。このような添加剤としては、具体的には例えば、カルボン酸、アミノ酸、両性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤等が挙げられ、これらは単独で又は二種類以上組み合わせて使用することができる。中でも、砥粒の分散性と研磨特性のバランスの観点から、カルボン酸、アミノ酸及び両性界面活性剤が好ましい。

[0060] 前記のうち、カルボン酸は、pHを安定化させる効果があり、具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、乳酸等が挙げられる。

[0061] アミノ酸は、前記4価の金属水酸化物粒子等の砥粒の分散性を向上させ、研磨速度を向上させる効果があり、具体的には例えば、アルギニン、リシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、ヒスチジン、プロリン、チロシン、トリプトファン、セリン、トレオニン、グリシン、アラニン、 β -アラニン、メチオニン、システイン、フェニルアラニン、ロイシン、バリン、イソロイシン等が挙げられる。

[0062] 両性界面活性剤は、前記4価の金属水酸化物粒子等の砥粒の分散性を向上させ、研磨速度を向上させる効果があり、具体的には、例えば、ベタイン、 β -アラニンベタイン、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン等が挙げられる。中でも、分散性安定性が向上する観点から、ベタイン、 β -アラニンベタイン、ラウリン酸アミドプロピルベタインが更に好ま

しい。

- [0063] 陰イオン性界面活性剤は、研磨終了後における被研磨面の平坦性や面内均一性を調整する効果があり、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、特殊ポリカルボン酸型高分子分散剤等が挙げられる。
- [0064] 非イオン性界面活性剤は、研磨終了後における被研磨面の平坦性や面内均一性を調整する効果があり、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導體、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、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アルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アルキルアルカノールアミド等が挙げられる。
- [0065] 陽イオン性界面活性剤は、研磨終了後における被研磨面の平坦性や面内均一性を調整する効果があり、例えば、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられる。
- [0066] これら第二の添加剤を使用する場合、その添加量は、砥粒の沈降を抑制しつつ添加剤の添加効果が得られる点で、研磨剤100質量部に対して、0.01質量部以上、10質量部以下の範囲であることが好ましい。
- [0067] (水溶性高分子)

また、本発明の研磨剤は、研磨特性の平坦性や面内均一性を調整する目的で、ポリビニルアルコール以外の水溶性高分子を含んでいてもよい。ここで水溶性高分子とは、水100gに対して、0.1g以上溶解する高分子として定義する。

[0068] 前記水溶性高分子の具体例としては、特に制限はなく、例えば、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；

ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ（p-スチレンカルボン酸）、ポリアミド酸、ポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；

ポリビニルピロリドン、ポリアクロレイン等のビニル系ポリマ；

ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド等のアクリル系ポリマ；

ポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物、エチレンジアミンのポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックポリマーなどが挙げられる。前記ポリカルボン酸は共重合体でもよい。またその塩としては、例えば、アンモニウム塩、ナトリウム塩等が挙げられる。

[0069] これら水溶性高分子を使用する場合、砥粒の沈降を抑制しつつ水溶性高分子の添加効果が得られる点で、添加量は、研磨剤100質量部に対して、0.01質量部以上5質量部以下であることが好ましい。

[0070] (研磨剤の特性)

(pH)

本発明の研磨剤のpHは、研磨剤の保存安定性や研磨速度に優れる点で3.0以上、12.0以下の範囲にあることが好ましい。pHの下限は主に研磨速度に影響し、3.0以上であることが好ましく、4.0以上であることがより好ましく、5.0以上であることが更に好ましい。また、上限も主に研磨速度に影響し、12.0以下であることが好ましく、11.0以下であ

ることがより好ましく、10.0以下であることが更に好ましい。

[0071] pHは、無機酸、有機酸等の酸成分、アンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、イミダゾール等のアルカリ成分などの添加によって調整可能である。また、pHを安定化させるため、緩衝液を添加してもよい。このような緩衝液としては、例えば、酢酸塩緩衝液、フタル酸塩緩衝液等が挙げられる。

[0072] 本発明の研磨剤のpHは、pHメータ（例えば、横河電機株式会社製のModel PH81）で測定することができる。具体的には、例えば、フタル酸塩pH緩衝液（pH4.01）と中性リン酸塩pH緩衝液（pH6.86）を標準緩衝液として用いてpHメータを2点校正した後、pHメータの電極を研磨剤に入れて、2分以上経過して安定した後の値を測定する。このとき、標準緩衝液と研磨剤の液温は共に25℃とする。

[0073] （ゼータ電位）

研磨剤中の砥粒のゼータ電位は、ポリシリコンに対する選択性を高められる観点から、-20mV~+20mVであることが好ましく、0mV~+20mVがより好ましい。なお、ゼータ電位測定には、例えば、マルバーン社製、商品名：ゼータサイザー3000HSが使用でき、例えば、研磨剤をゼータサイザー3000HSの推奨される散乱光量となるように水で希釈して測定することができる。

[0074] 本発明の研磨剤は、前記砥粒と、前記添加剤と、水とを含む一液式研磨剤として保存してもよく、少なくとも砥粒と水を含むスラリと、少なくとも添加剤と水を含む添加液とを分けた二液式の研磨剤セットとして保存してもよい。

[0075] 前記ポリビニルアルコール及び水溶性高分子は、二液のうち添加液に含まれるのが好ましい。また、前記緩衝液は二液のうち、添加液に含まれるのが好ましい。

[0076] 前記研磨剤セットは、研磨直前又は研磨時に混合されて研磨剤とされる。また、いずれの場合においても、水の含有量を減じた濃縮スラリ、濃縮添加

液、濃縮研磨剤として保存し、研磨時に水で希釈して用いてもよい。

[0077] スラリと添加液とを分けた二液式研磨剤として保存する場合、これら二液の配合を任意に変えられることにより研磨速度の調整が可能となる。二液式研磨剤で研磨する場合、研磨定盤上への研磨剤の供給方法としては、下記に示す方法がある。例えば、スラリと添加液とを別々の配管で送液し、これらの配管を合流、混合させて供給する方法、濃縮スラリ、濃縮添加液、水を別々の配管で送液し、これらを合流、混合させて供給する方法、あらかじめスラリ、添加液を混合しておき供給する方法、あらかじめ濃縮スラリ、濃縮添加液、水を混合しておき供給する方法等を用いることができる。

[0078] 砥粒、添加剤、水を含んだ一液式研磨剤の場合、研磨定盤上への研磨剤の供給方法としては、例えば、研磨剤を直接送液して供給する方法、濃縮研磨剤、水を別々の配管で送液し、これらを合流、混合させて供給する方法、あらかじめ濃縮研磨剤、水を混合しておき供給する方法等を用いることができる。

[0079] 本発明の研磨方法は、被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨パッドに押し当て加圧し、前記本発明の研磨剤を被研磨膜と研磨パッドとの間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨することを特徴とする。

[0080] 基板として、半導体素子製造に係る基板、例えば、STIパターン、ゲートパターン、配線パターン等が形成された半導体基板上に絶縁膜が形成された基板が挙げられる。そして、被研磨膜は、これらのパターンの上に形成された絶縁膜、例えば、酸化珪素膜、ポリシリコン膜等が挙げられる。本発明において、被研磨膜は単一の膜であっても良く、複数の膜であっても良い。複数の膜が基板表面に露出している場合、それらを被研磨膜と見なすことができる。

[0081] このような半導体基板上に形成された酸化珪素膜やポリシリコン膜を前記研磨剤で研磨することによって、酸化珪素膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面とすることができる。このように、本発明の研

磨剤は、少なくとも表面に酸化珪素を含む被研磨面を研磨するために使用されるのが好ましい。

[0082] 被研磨膜の少なくとも表面に酸化珪素を含み、更にその下層に研磨停止層が備えられている場合、研磨停止層は、ポリシリコン膜、窒化珪素膜等であるのが好ましい。酸化珪素よりも研磨速度が低い研磨停止層が露出した時に研磨が停止することにより、被研磨膜である酸化珪素膜が過剰に研磨されることを防止でき、被研磨膜の研磨後の平坦性を向上させることができる。

[0083] また、本発明の磨剤は、STI（シャロー・トレンチ・アイソレーション）にも好適に使用できる。STIに使用するためには、酸化珪素膜の前記研磨停止層に対する選択性が100以上であることが好ましい。前記選択性が100未満では、酸化珪素膜研磨速度とポリシリコン膜研磨速度の差が小さく、STIをする際、所定の位置で研磨を停止しにくくなるためである。前記選択性が100以上であれば研磨の停止が容易になり、STIにより好適である。

[0084] 更に、プリメタル絶縁膜の研磨にも使用できる。プリメタル絶縁膜として、酸化珪素の他、例えば、リン-シリケートガラスやボロン-リン-シリケートガラスが使用され、更に、シリコンオキシフロリド、フッ化アモルファスカーボン等も使用できる。

[0085] 以下、絶縁膜が形成された半導体基板の場合を例に挙げて研磨方法を説明する。

[0086] 本発明の研磨方法において、研磨する装置としては、半導体基板等の被研磨膜を有する基板を保持可能なホルダーと、研磨パッドを貼り付け可能な研磨定盤とを有する一般的な研磨装置が使用できる。

[0087] 前記ホルダーと前記研磨定盤には、それぞれに回転数が変更可能なモータ等が取り付けられている。例えば、株式会社荏原製作所製の研磨装置：型番EP0-111が使用できる。

[0088] 前記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、材質としてはポリウレタン、アクリル、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、ナイロン（商標名）、アラミド等のポリアミド、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、エポキシ樹脂などの樹脂が使用できる。

[0089] 特に、研磨速度や平坦性の観点から、発泡ポリウレタン、非発泡ポリウレタンが好ましい。

[0090] また、研磨パッドのショアD硬度は、平坦性を向上させる観点から、70以上が好ましく、75以上がより好ましく、80以上が更に好ましい。ショアD硬度はショアD硬度計〔例えば高分子計器株式会社アスカーゴム硬度計形式D〕で測定できる。

[0091] また、研磨パッドには研磨剤がたまるような溝加工を施すことが好ましい。研磨条件に制限はないが、定盤の回転速度は半導体基板が飛び出さないように 200 min^{-1} 以下が好ましく、半導体基板にかける圧力（加工荷重）は研磨傷が発生しないように 100 kPa 以下が好ましい。研磨している間、研磨パッドには研磨剤をポンプ等で連続的に供給する。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剤で覆われていることが好ましい。

[0092] 研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄して基板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やアンモニア水を併用してもよく、洗浄効率を高めるためにブラシを併用してもよい。

[0093] また、洗浄後はスピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

[0094] 本発明の研磨剤が使用される絶縁膜の作製方法として、低圧CVD法、準常圧CVD法、プラズマCVD法等に代表されるCVD法や、回転する基板に液体原料を塗布する回転塗布法などが挙げられる。

[0095] 低圧CVD法による酸化珪素膜は、例えば、モノシラン（ SiH_4 ）と酸素（ O_2 ）を熱反応させることにより得られる。

[0096] また、準常圧CVD法による酸化珪素膜は、例えば、テトラエトキシシラ

ン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) とオゾン (O_3) を熱反応させることにより得られる。

[0097] その他の例として、テトラエトキシシランと酸素をプラズマ反応させても同様に酸化珪素膜が得られる。

[0098] 回転塗布法による酸化珪素膜は、例えば、無機ポリシラザン、無機シロキサン等を含む液体原料を基板上に塗布し、炉体等で熱硬化反応させることにより得られる。

[0099] ポリシリコン膜の製膜方法としては、例えば、モノシランを熱反応させる低圧CVD法、モノシランをプラズマ反応させるプラズマCVD法等が挙げられる。

[0100] 以上のような方法で得られた酸化珪素膜、ポリシリコン膜等の膜質を安定化させるために、必要に応じて200～1000℃の温度で熱処理をしてもよい。

[0101] また、以上のような方法で得られた酸化珪素膜には、埋込み性を高めるために微量のホウ素 (B)、リン (P)、炭素 (C) 等が含まれていてもよい。

[0102] 本発明の研磨剤及び研磨方法は、酸化珪素膜のような絶縁膜以外の膜にも適用できる。例えば、Hf系、Ti系、Ta系酸化物等の高誘電率膜、シリコン、アモルファスシリコン、SiC、SiGe、Ge、GaN、GaP、GaAs、有機半導体等の半導体膜、GeSbTe等の相変化膜、ITO等の無機導電膜、ポリイミド系、ポリベンゾオキサゾール系、アクリル系、エポキシ系、フェノール系等のポリマ樹脂膜などが挙げられる。

[0103] また、本発明の研磨剤及び研磨方法は、膜状の材料だけでなく、ガラス、シリコン、SiC、SiGe、Ge、GaN、GaP、GaAs、サファイヤ、プラスチック等の各種基板材料にも適用できる。

[0104] 更に、本発明の研磨剤及び研磨方法によれば、半導体素子の製造だけでなく、TFET、有機EL等の画像表示装置、フォトマスク、レンズ、プリズム、光ファイバー、単結晶シンチレータ等の光学部品、光スイッチング素子、

光導波路等の光学素子、固体レーザー、青色レーザーLED等の発光素子、磁気ディスク、磁気ヘッド等の磁気記憶装置の製造に用いることができる。

実施例

[0105] (4価の金属水酸化物の合成)

430gの $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ を7300gの純水に溶解し、次いで、この溶液を攪拌しながら、240gのアンモニア水(25質量%水溶液)を滴下して、160gの水酸化セリウムを含む分散液(黄白色)を得た。

[0106] 得られた水酸化セリウムの分散液を遠心分離(4000min^{-1} 、5分間)によって、固液分離を施した。液体を除去し、新たに純水を加えて、再び前記条件で遠心分離を行った。このような操作を4回繰り返して、洗浄を行った。得られた粒子を前記BET法によって比表面積を測定したところ、 $200\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0107] また、得られた粒子10gと水990gを混合し、超音波洗浄機を用いて分散させ、濃縮水酸化セリウムスラリー(水酸化セリウム濃度1質量%)を調製した。

[0108] この濃縮水酸化セリウムスラリーを水で希釈し、マルバーン社製、商品名ゼータサイザーナノSを用いて平均粒径(Z-average Size)を測定したところ、115nmであった。測定法としては、4価の金属水酸化物粒子の濃度を、0.1質量部となるように水で希釈し、1cm角のセルに約1mL入れ、ゼータサイザーナノSに設置する。分散媒の屈折率を1.33、粘度を0.887とし、25°Cにおいて測定を行い、Z-average Sizeとして表示される値を読み取った。

[0109] また、濃縮水酸化セリウムスラリー中の粒子のゼータ電位を測定するため、適当な濃度に水で希釈した後、マルバーン社製、商品名ゼータサイザー3000HSを用いて測定したところ、+43mVであった。なお、測定は濃縮水酸化セリウムスラリーをゼータサイザー3000HSの推奨される散乱光量となるように水で希釈して、25°Cで行った。

[0110] (実施例1)

ポリビニルアルコール〔株式会社クラレ製PVA-203、平均重合度300、ケン化度88モル%〕5質量%、酢酸0.4質量%、イミダゾール0.66質量%及び水93.94質量%を含有する濃縮添加液100g、前記で得た濃縮水酸化セリウムスラリー100g並びに水800gを混合し、水酸化セリウム濃度0.1質量%及びポリビニルアルコール濃度0.5質量%を含む研磨剤を調製した。研磨剤のpHは6.6、平均粒径は140nm、ゼータ電位は+6mVであった。なお、平均粒径及びゼータ電位は、前記と同様に測定した。

[0111] (実施例2)

濃縮添加液に用いるポリビニルアルコールとして株式会社クラレ製PVA-403、平均重合度300、ケン化度80モル%を5質量%用いた以外は、実施例1と同様にして、水酸化セリウム濃度0.1質量%及びポリビニルアルコール濃度0.5質量%を含む研磨剤を調製した。

[0112] (実施例3)

濃縮添加液に用いるポリビニルアルコールとして株式会社クラレ製PVA-205、平均重合度500、ケン化度88モル%を5質量%用いた以外は実施例1と同様にして、水酸化セリウム濃度0.1質量%及びポリビニルアルコール濃度0.5質量%を含む研磨剤を調製した。

[0113] (実施例4)

濃縮添加液に用いるポリビニルアルコールとして株式会社クラレ製PVA-405、平均重合度500、ケン化度80モル%を5質量%用いた以外は実施例1と同様にして、水酸化セリウム濃度0.1質量%及びポリビニルアルコール濃度0.5質量%を含む研磨剤を調製した。

[0114] (実施例5)

濃縮添加液に用いるポリビニルアルコールとして株式会社クラレ製PVA-505、平均重合度500、ケン化度73モル%を5質量%用いた以外は実施例1と同様にして、水酸化セリウム濃度0.1質量%及びポリビニルアルコール濃度0.5質量%を含む研磨剤を調製した。

[0115] (実施例 6)

ポリビニルアルコール（株式会社クラレ製PVA-217、平均重合度1700、ケン化度88モル%）2質量%、酢酸0.4質量%、イミダゾール0.66質量%及び水96.94質量%を含有する濃縮添加液100g、前記で得た濃縮水酸化セリウムスラリー200g並びに水700gを混合し、水酸化セリウム濃度0.2質量%、ポリビニルアルコール濃度0.2質量%を含む研磨剤を調製した。

[0116] (実施例 7)

ポリビニルアルコール（株式会社クラレ製C-506、カチオン変性、平均重合度600、ケン化度77モル%）10質量%、酢酸0.4質量%、イミダゾール0.66質量%及び水88.94質量%を含有する濃縮添加液100g、前記で得た濃縮水酸化セリウムスラリー200g並びに水700gを混合し、水酸化セリウム濃度0.2質量%、ポリビニルアルコール濃度1質量%を含む研磨剤を調製した。

[0117] (比較例 1)

前記濃縮水酸化セリウムスラリー100gと水900gを混合し、5質量%のイミダゾール水溶液を、pHが6.6になるまで加えて研磨剤を調製した。

[0118] (比較例 2)

濃縮添加液に用いるポリビニルアルコールとして株式会社クラレ製PVA-103、平均重合度300、ケン化度98モル%を5質量%用いた以外は実施例1と同様にして、水酸化セリウム濃度0.1質量%及びポリビニルアルコール濃度0.5質量%を含む研磨剤を調製した。

[0119] (比較例 3)

濃縮添加液に用いるポリビニルアルコールとして株式会社クラレ製PVA-105、平均重合度500、ケン化度98モル%を5質量%用いた以外は実施例1と同様にして、水酸化セリウム濃度0.1質量%及びポリビニルアルコール濃度0.5質量%を含む研磨剤を調製した。

[0120] (比較例 4)

酸化セリウム粒子 1 kg、市販のポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液 (40 質量%) 23 g 及び脱イオン水 8977 g を混合し、攪拌しながら超音波分散を行った。

[0121] 1 ミクロンフィルターでろ過をし、更に脱イオン水を加えることにより酸化セリウム 5 質量%の濃縮酸化セリウムスラリーを得た。

[0122] 前記の濃縮酸化セリウムスラリー 100 g と水 900 g を混合し、pH が 4.2 になるまで 1 N 硝酸を加え、研磨剤 (酸化セリウム粒子濃度 : 0.5 質量%) を調製した。

[0123] (比較例 5)

ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製 PVA-117、平均重合度 1700、ケン化度 98 モル%) 2 質量%、酢酸 0.4 質量%、イミダゾール 0.66 質量% 及び水 96.94 質量% を含有する濃縮添加液 100 g、前記で得た濃縮水酸化セリウムスラリー 200 g 並びに水 700 g を混合し、水酸化セリウム濃度 0.2 質量%、ポリビニルアルコール濃度 0.2 質量% を含む研磨剤を調製した。

[0124] 実施例 2~6 及び比較例 1~5 の各研磨剤の pH、平均粒径及びゼータ電位を実施例 1 と同様に測定した。

[0125] (絶縁膜の研磨)

研磨装置 [株式会社荏原製作所製の型番 EPO-111] の基板ホルダーに、直径 200 mm のシリコン (Si) 基板上に膜厚 1000 nm の酸化珪素 (SiO₂) を全面に形成した評価用ウエハ 1 を固定した。また、直径 600 mm の研磨定盤に、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッド IC-1000 (ロデール社製型番、溝形状 : パーフォレート) を貼り付けた。

[0126] 前記評価用ウエハ 1 の酸化珪素膜が研磨パッドと接するように、研磨パッドに基板ホルダーを押し付け、加工荷重を 30 kPa に設定した。研磨パッド上に前記で調製した研磨剤を 200 mL/分の速度で滴下しながら、研磨定盤と基板ホルダーとをそれぞれ 50 min⁻¹ で作動させて評価用ウエハを

60秒間研磨した。

[0127] 研磨後の評価用ウエハ1を、純水で良く洗浄し、乾燥した。その後、光干渉式膜厚装置（ナノメトリクス社製、商品名：Nanospec AFT-5100）を用いて、酸化珪素の残膜厚を測定した。ここで、（酸化珪素膜の減少量）／（研磨時間）より、1分あたりの酸化珪素研磨速度〔RR（SiO₂）〕を求めた。

[0128] また、直径200mmのシリコン（Si）基板上に膜厚250nmのポリシリコン（poly-Si）を全面に形成した評価用ウエハ2を用意し、前記と同様の方法で60秒間研磨した。研磨後の評価用ウエハ2を、純水で良く洗浄し、乾燥した。その後、前記と同様にポリシリコンの残膜厚を測定して、1分あたりのポリシリコン研磨速度〔RR（poly-Si）〕を求めた。

[0129] 得られた値から、酸化珪素膜とポリシリコンの選択性を、RR（SiO₂）／RR（poly-Si）より算出した。

[0130] また、直径200mmのシリコン（Si）基板上に膜厚1000nmの酸化珪素（SiO₂）を全面に形成した評価用ウエハ3を用意し、前記と同様の方法で60秒間研磨した。研磨後の評価用ウエハ3を、純水、フッ酸、アンモニア水で良く洗浄した後、乾燥し、走査型電子顕微鏡式欠陥検査装置で研磨傷数をカウントした。比較例4の研磨傷数を1として相対研磨傷数を算出した。

[0131] 前記の各実施例及び各比較例の結果を表1にまとめて示す。

[表1]

	研磨粒子 及び濃度 (質量%)	ポリビニルアルコールの 種類と添加量			pH	平均 粒径 (nm)	ゼータ 電位 (mV)	RR (SiO ₂) (nm/min)	RR (poly-Si) (nm/min)	選択性	相対 研磨傷
		平均 重合度	ケン化度 (モル%)	添加量 (質量%)							
実施例1	水酸化セリウム 0.1	300	88	0.5	6.6	140	6	335	3.1	108	<0.1
実施例2	水酸化セリウム 0.1	300	80	0.5	6.6	140	5	270	1	270	<0.1
実施例3	水酸化セリウム 0.1	500	88	0.5	6.6	140	6	300	2.7	111	<0.1
実施例4	水酸化セリウム 0.1	500	80	0.5	6.6	140	5	260	1.1	236	<0.1
実施例5	水酸化セリウム 0.1	500	73	0.5	6.6	140	6	255	1	255	<0.1
実施例6	水酸化セリウム 0.2	1700	88	0.2	6.6	145	9	220	2.1	105	<0.1
実施例7	水酸化セリウム 0.2	600	77	1	6.6	145	4	250	1.3	192	<0.1
比較例1	水酸化セリウム 0.1	-	-	-	6.6	115	43	280	95	3	<0.1
比較例2	水酸化セリウム 0.1	300	98	0.5	6.6	140	6	295	3.7	80	<0.1
比較例3	水酸化セリウム 0.1	500	98	0.5	6.6	140	5	250	3.5	71	<0.1
比較例4	酸化セリウム 0.5	-	-	-	4.2	120	-54	218	73	3	1
比較例5	水酸化セリウム 0.2	1700	98	0.2	6.6	145	9	230	7.5	31	<0.1

[0132] 表 1 から明らかなように、水酸化セリウムとケン化度 95 モル%以下のポリビニルアルコールを含む実施例 1 ~ 6 の研磨剤は、酸化珪素膜の研磨速度、ポリシリコンに対する選択性に優れることがわかる。前記ポリビニルアルコールを含まない比較例 1 及び 4 は、ポリシリコンに対する選択性に劣る。また比較例 4 との対比で明らかなように、水酸化セリウム粒子を使用することで、研磨傷を大きく減らすことが可能となる。

[0133] また、各実施例及び比較例 2、3、5 におけるポリビニルアルコールのケン化度を横軸に、選択性を縦軸にとったグラフを図 1 に示す。この図から、ポリビニルアルコールのケン化度が小さくなるにしたがって、選択性が上昇する傾向にあることも読み取ることができ、ポリビニルアルコールのケン化度が選択性に重要な因子であることがわかる。

産業上の利用の可能性

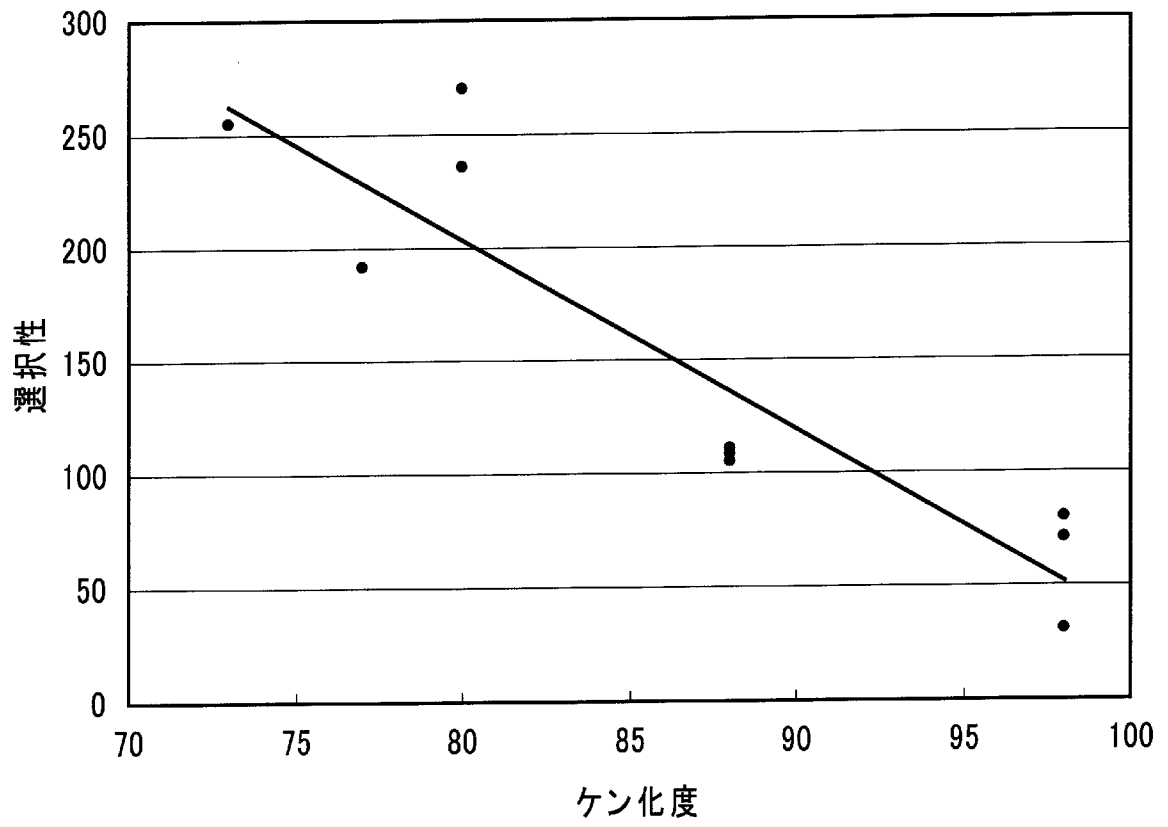
[0134] 本発明は、STI 絶縁膜、プリメタル絶縁膜、層間絶縁膜等を平坦化する CMP 技術において、酸化珪素膜等の絶縁膜を高速かつ低研磨傷で研磨でき、前記絶縁膜とポリシリコン膜との高い研磨速度比を有する研磨剤、この研磨剤を保管する研磨剤セット及びこの研磨剤を用いた基板の研磨方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 水、砥粒及び添加剤を含有する研磨剤であって、
前記砥粒は、4価の金属水酸化物粒子を含有してなり、
前記添加剤のうちの少なくとも1成分が、ケン化度95モル%以下のポリビニルアルコールである研磨剤。
- [請求項2] 前記砥粒の平均粒径が、1nm以上400nm以下である請求項1記載の研磨剤。
- [請求項3] 研磨剤のpHが3.0以上12.0以下である請求項1又は2記載の研磨剤。
- [請求項4] 前記砥粒の含有量が、研磨剤100質量部に対して0.01質量部以上5質量部以下である請求項1～3のいずれかに記載の研磨剤。
- [請求項5] 前記砥粒の研磨剤中でのゼータ電位が、-20mV以上+20mV以下である請求項1～4のいずれかに記載の研磨剤。
- [請求項6] 前記ポリビニルアルコールの含有量が、研磨剤100質量部に対して0.01質量部以上である請求項1～5のいずれかに記載の研磨剤。
- [請求項7] 少なくとも表面に酸化珪素を含む被研磨面を研磨するために使用される請求項1～6のいずれかに記載の研磨剤。
- [請求項8] 4価の金属水酸化物が、希土類金属水酸化物及び水酸化ジルコニウムの少なくとも一方である請求項1～7のいずれかに記載の研磨剤。
- [請求項9] 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨パッドに押しあて加圧し、請求項1～8のいずれかに記載の研磨剤を被研磨膜と研磨パッドとの間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。
- [請求項10] 研磨パッドのショアD硬度が、70以上である請求項9記載の基板の研磨方法。
- [請求項11] スラリと、添加液とに分けて保存され、研磨直前又は研磨時に混合されて請求項1～8のいずれかに記載の研磨剤とされる研磨剤セット

であって、スラリは砥粒と水を含み、添加液は添加剤と水を含む研磨剤セット。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2006.01)i, C09K3/14(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)

H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2009-10402 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), entire text & US 2004/0065022 A1 & EP 1369906 A1 & WO 2002/067309 A1 & TW 571361 B & CN 1457506 A & CN 1746255 A	1-11
Y	JP 2008-53414 A (Fujimi Inc.), 06 March 2008 (06.03.2008), paragraph [0017] & US 2008/0053001 A1 & GB 2441222 A & GB 716357 D0 & DE 102007039911 A & CN 101130667 A & KR 10-2008-0018822 A	1-11

 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
23 August, 2010 (23.08.10)Date of mailing of the international search report
31 August, 2010 (31.08.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059436

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 2003-327954 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 19 November 2003 (19.11.2003), claims (Family: none)	1-11
Y	JP 2008-85058 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), paragraph [0026] (Family: none)	11
Y	JP 2005-167271 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 June 2005 (23.06.2005), paragraph [0024] & JP 2004-247748 A & JP 3649279 B & JP 2005-123650 A & US 2004/0147206 A1 & US 6783434 B1 & US 2005/0118820 A1 & US 2005/0269295 A1 & US 2006/0186372 A1 & US 2006/0197054 A1 & EP 1566421 A2 & EP 1148538 A1 & WO 2000/039843 A1 & TW 492095 B & KR 10-2007-00	11

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, B24B37/00(2006.01)i, C09K3/14(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, B24B37/00, C09K3/14

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 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 2009-10402 A (日立化成工業株式会社) 2009.01.15, 文献全体 & US 2004/0065022 A1 & EP 1369906 A1 & WO 2002/067309 A1 & TW 571361 B & CN 1457506 A & CN 1746255 A	1-11
Y	JP 2008-53414 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2008.03.06, 段落0017 & US 2008/0053001 A1 & GB 2441222 A & GB 716357 D0 & DE 102007039911 A & CN 101130667 A & KR 10-2008-0018822 A	1-11

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 23.08.2010	国際調査報告の発送日 31.08.2010
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) 馬場 進吾 電話番号 03-3581-1101 内線 3364

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	JP 2003-327954 A (住友ベークライト株式会社) 2003. 11. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2008-85058 A (日立化成工業株式会社) 2008. 04. 10, 段落 0 0 2 6 (ファミリーなし)	11
Y	JP 2005-167271 A (日立化成工業株式会社) 2005. 06. 23, 段落 0 0 2 4 & JP 2004-247748 A & JP 3649279 B & JP 2005-123650 A & US 2004/0147206 A1 & US 6783434 B1 & US 2005/0118820 A1 & US 2005/0269295 A1 & US 2006/0186372 A1 & US 2006/0197054 A1 & EP 1566421 A2 & EP 1148538 A1 & WO 2000/039843 A1 & TW 492095 B & KR 10-2007-00	11