

(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
2015年12月3日(03.12.2015)



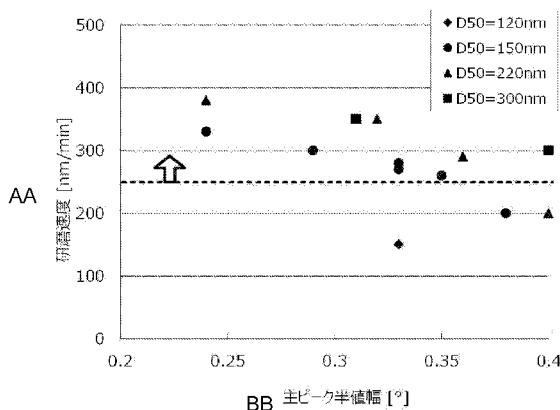
(10) 国際公開番号
WO 2015/182756 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065602
- (22) 国際出願日: 2015年5月29日(29.05.2015)
- (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 2014-112855 2014年5月30日(30.05.2014) JP
- (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: 吉川 茂(YOSHIKAWA, Shigeru); 〒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). 太田 宗宏(OOTA, Munehiro); 〒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). 田中 孝明(TANAKA, Takaaki); 〒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). 篠田 隆(SHINODA, Takashi); 〒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: 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLISHING LIQUID FOR CMP, POLISHING LIQUID SET FOR CMP, AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: CMP用研磨液、CMP用研磨液セット、及び研磨方法

[図1]



AA Polishing rate [nm/min]
BB Main peak half-value width [°]

(57) Abstract: One embodiment of the present invention relates to a polishing liquid for CMP containing cerium oxide particles and water, wherein the polishing liquid for CMP has a half-value width of the main peak appearing in the $2\theta = 27.000\text{--}29.980^\circ$ range on the powder x-ray diffraction chart of these cerium oxide particles of $0.26\text{--}0.36^\circ$, the average particle size of these cerium oxide particles is from 130 nm to less than 175 nm, and the number of cerium oxide particles having a size of $1.15\text{ }\mu\text{m}$ or greater is $5000 \times 10^3/\text{mL}$ or less.

(57) 要約: 本発明の一実施形態は、酸化セリウム粒子及び水を含むCMP用研磨液であって、前記酸化セリウム粒子の粉末X線回折チャートにおいて、 $2\theta = 27.000 \sim 29.980^\circ$ の範囲に現われる主ピークの半値幅が $0.26 \sim 0.36^\circ$ であり、前記酸化セリウム粒子の平均粒径が130 nm以上175 nm未満であり、 $1.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する酸化セリウム粒子の数が $5,000 \times 10^3$ 個/mL以下であるCMP用研磨液に関する。

明 細 書

発明の名称：

CMP用研磨液、CMP用研磨液セット、及び研磨方法

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、CMP用研磨液、CMP用研磨液セット、及び研磨方法に関する。

背景技術

[0002] CMP（化学機械研磨（ケミカルメカニカルポリッシング））に用いるCMP用研磨液は、種々のものが知られている。CMP用研磨液に含まれる砥粒（研磨粒子）によって分類すると、砥粒として酸化セリウム（セリア）粒子を含む酸化セリウムCMP用研磨液、砥粒として酸化ケイ素（シリカ）粒子を含む酸化ケイ素CMP用研磨液、砥粒として酸化アルミニウム（アルミナ）粒子を含む酸化アルミニウムCMP用研磨液、砥粒として有機樹脂粒子を含む樹脂粒子系CMP用研磨液等が知られている。

[0003] 半導体素子製造工程は複数の平坦化工程を必要とし、各工程において研磨対象（除去対象）物質が異なる。そして、研磨対象に応じて異なるCMP用研磨液が用いられる。半導体素子製造工程の一つに酸化ケイ素等の絶縁材料を研磨して、平坦化する工程がある。STI（シャロートレンチアイソレーション）形成工程、層間絶縁膜平坦化工程等がそれにあたる。絶縁材料を研磨するためのCMP用研磨液としては、酸化ケイ素CMP用研磨液が知られているが、近年は、無機絶縁材料に対する研磨速度がより速い点で、酸化セリウムCMP用研磨液が注目されている。

[0004] 特許文献1には、絶縁材料の研磨に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、また、結晶歪みが少ない程、即ち結晶性がよい程、高速研磨が可能であるが、一方で、被研磨膜に研磨傷が入りやすい傾向があることが記載されている。特許文献2には、酸化セリウムの結晶性を適切な範囲に調整した酸化セリウムを研磨材として

用いることで、高い研磨速度を維持しつつ研磨傷を低減できること、また、粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の酸化セリウム粒子の含有量を質量比で固体中の 500 ppm 以下とすることで、研磨傷を低減できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第WO98／14987号

特許文献2：特開2008－270341号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 半導体素子のデザインルールの微細化の進展に伴い、上記のような酸化セリウムCMP用研磨液に対して更なる研磨傷の低減が求められている。例えば、STIにおいては、ライン&スペースが 40 nm ピッチ以下である部分を有する基板等が用いられている。一般に、パターンが形成された基板は、溝が形成されたTrench部（凹部、ライン部）と、ストップ膜でマスクされたActive部（凸部、スペース部）とが交互に並んだパターンを有している。例えば、「ライン&スペースが 40 nm ピッチ」とは、ライン部とスペース部との幅の合計が、 80 nm であることを意味する。このような、より細かいパターンを形成する場合に、研磨傷に対する要求はより厳しさを増している。

[0007] 一般的に、研磨傷を減らすためには、CMP用研磨液に含まれる砥粒の粒子径を小さくすることが有効であるが、同時に、研磨速度が低下する傾向がある。また、単に粒子径を小さくするだけでは、CMP用研磨液の保管中に砥粒が凝集して大きな粒子が生成し、これが研磨傷の原因になることがある。半導体素子製造工程の生産性向上の観点から、研磨速度を維持しつつ研磨傷を低減することが求められているが、従来の酸化セリウム粒子を使用したCMP用研磨液は、この観点で必ずしも充分であったとはいえない。

[0008] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、絶縁材料に対する高い

研磨速度と少ない研磨傷との両立が可能なCMP用研磨液、CMP用研磨液セット、及び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

[0009] 本発明の実施形態は、酸化セリウム粒子及び水を含有するCMP用研磨液であって、前記酸化セリウム粒子の粉末X線回折チャートにおいて、 $2\theta = 27.000 \sim 29.980^\circ$ の範囲に現われる主ピークの半値幅が $0.26 \sim 0.36^\circ$ であり、前記酸化セリウム粒子の平均粒径が 130 nm 以上 175 nm 未満であり、 $1.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する酸化セリウム粒子の数が $5,000 \times 10^3$ 個/mL以下であるCMP用研磨液に関する。

なお、本明細書において、「L」は「リットル」を示す。

[0010] 前記CMP用研磨液は、更に水溶性高分子を含有してもよい。

なお、本明細書において、水溶性とは、水 100 g に対して 25°C において 0.1 g 以上溶解するものとして定義される。

[0011] また、本発明の実施形態は、前記CMP用研磨液を得るためのCMP用研磨液セットであって、酸化セリウム粒子及び水を含有する第一の液と、水溶性高分子及び水を含有する第二の液とを備えたCMP用研磨液セットに関する。

[0012] また、本発明の実施形態は、絶縁材料が形成された基板を研磨する方法であって、前記CMP用研磨液、又は、前記CMP用研磨液セットにより得られたCMP用研磨液を用いて、前記絶縁材料の不要部を除去する基板の研磨方法に関する。

本発明は、2014年5月30日に出願された特願2014-112855号に記載の主題と関連しており、その開示内容は、参照によりここに援用される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、絶縁材料を研磨するCMP技術において、高い研磨速度と少ない研磨傷との両立が可能なCMP用研磨液、CMP用研磨液セット、及び基板の研磨方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例及び比較例で得られたCMP用研磨液について、酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅と研磨速度との関係を示すグラフである。

[図2]実施例及び比較例で得られたCMP用研磨液について、酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅と研磨傷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

[0015] 本発明者らは、結晶性の指標として、粉末X線回折チャートにおいて $2\theta = 27.000 \sim 29.980^\circ$ に観測される主ピークの半値幅（本明細書において「主ピーク半値幅」という。）を用い、酸化セリウム粒子の結晶性を所定範囲とし、酸化セリウム粒子の平均粒径を所定範囲とし、且つ、所定の粒径以上の酸化セリウム粒子数を低減することにより、絶縁材料に対する高い研磨速度と少ない研磨傷とを両立可能なCMP用研磨液を提供できることを見いだした。

[0016] なお、本明細書において「半値幅」は、ピークの極大値の $1/2$ 強度の2点間の間隔（いわゆる、半値全幅（FWHM=Full Width at Half Maximum））として定義される。

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0018] （CMP用研磨液）

本発明の実施形態であるCMP用研磨液は、酸化セリウム粒子と、水とを含有する。以下、CMP用研磨液に含まれる各成分について詳細に説明する。

[0019] （酸化セリウム粒子）

酸化セリウム粒子は、例えば、セリウム化合物を酸化することによって得られる。セリウム化合物としては、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、しゅう酸塩等のセリウム塩などが挙げられ、中でも炭酸セリウム（セリウムの炭酸塩）が好ましい。

[0020] セリウム化合物を酸化する方法としては、焼成法、過酸化水素等による酸化法などが挙げられ、焼成法が好ましい。

[0021] 酸化セリウム粒子としては、酸化セリウム粒子の粉末X線回折チャートにおいて、 $2\theta = 27.000 \sim 29.980^\circ$ の範囲に現われる主ピークの半値幅（主ピーク半値幅）が $0.26 \sim 0.36^\circ$ のものを用いる。酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅が 0.36° 以下であることにより、絶縁材料に対する高い研磨速度が得られる。同様の観点で、主ピーク半値幅は 0.35° 以下が好ましく、 0.34° 以下が更に好ましい。また、酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅が 0.26° 以上であることにより、研磨傷を低減できる。同様の観点で、主ピーク半値幅は 0.27° 以上が好ましく、 0.28° 以上が更に好ましい。

[0022] これらの傾向は、絶縁材料がシリコン系絶縁材料である場合に顕著である。また、絶縁材料が酸化ケイ素である場合により顕著であり、TEOS-CVD法（テトラエトキシシラン—化学気相成長法）等で形成された酸化ケイ素である場合に更に顕著である。また、詳細な理由は不明であるが、酸化セリウム粒子の平均粒径が、後述する所定範囲にある場合により顕著である。

[0023] ここで、酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅は、X線回折装置（例えば、株式会社リガク製「RINT2100」、測定角度： $2\theta = 27.000 \sim 29.980^\circ$ 、電圧： 40 kV 、電流： 20 mA ）で測定した時に得られるチャートにおける、主ピークの半値幅の値を意味する。主ピークとは、 $2\theta = 27.000 \sim 29.980^\circ$ の測定角度におけるピーク強度が最も大きいピークを意味する。主ピーク半値幅の測定には、乾燥させた酸化セリウム粒子を、溝付ガラス板に固定したサンプルを用いる。乾燥により酸化セリウム粒子が焼結している場合は、解粒した後に溝付ガラス板に固定する。解粒する方法としては、例えば、酸化セリウム粒子の焼結体に対し、めのう乳鉢を用いて十数回転のすりつぶしを行う方法がある。また、測定値に平滑化及びBG（バックグラウンド）除去の処理をして測定結果とする。

[0024] 主ピーク半値幅は、酸化セリウム粒子の結晶性の指標である。半値幅が大きいと、結晶性が低く、一次粒子径（結晶子サイズ）が小さい傾向がある。逆に半値幅が小さいと、結晶性が高く、一次粒子径（結晶子サイズ）が大き

い傾向がある。

[0025] 酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅を制御する方法としては、例えば、焼成法において温度を変更する方法、プラズマを用いて酸化セリウムを気化及び再結晶させる方法、粉砕により歪みを生じさせる方法等が挙げられる。より具体的には、焼成法において温度を変更する方法の場合、温度を下げることで主ピーク半値幅は大きくなり、温度を上げることで主ピーク半値幅は小さくなる。また、プラズマを用いる方法の場合、冷却ガスを用い急冷することにより主ピーク半値幅は大きくなり、冷却ガス量を低減しプラズマ照射時間を長くすることにより主ピーク半値幅は小さくなる。また、粉砕により歪みを生じさせる方法の場合、粉砕圧力を大きくすることにより主ピーク半値幅は大きくなり、粉砕圧力を小さくすることにより主ピーク半値幅は小さくなる。また、遠心分離、沈降分級等の公知の分級方法によっても酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅を制御できる。

[0026] 酸化セリウム粒子の平均粒径は、130nm以上175nm未満である。酸化セリウム粒子の平均粒径が130nm以上であれば、絶縁材料に対する研磨速度を高くできる。同様の観点で、酸化セリウム粒子の平均粒径は、135nm以上が好ましく、140nm以上がより好ましく、145nm以上が更に好ましい。また、平均粒径が175nm未満であれば、研磨傷を低減できる。同様の観点で、酸化セリウム粒子の平均粒径は、170nm未満が好ましく、165nm未満がより好ましく、155nm未満が更に好ましい。

[0027] 酸化セリウム粒子の平均粒径を調整する方法としては、粉砕、分級、ろ過等が挙げられる。これらの方法は、酸化セリウム粒子に対して行ってもよく、原料（例えばセリウム化合物）に対して行ってもよい。

[0028] ここで、酸化セリウム粒子の平均粒径は、三本のレーザを用いたレーザ回折式粒度分布計で測定したD50の値（体積分布のメジアン径、累積中央値）を意味する。このような粒度分布計としては、例えば、日機装株式会社製「Microtrac MT3000II」（光源：半導体レーザ）が挙

げられ、粒子屈折率を2.20として測定できる。

[0029] 酸化セリウム粒子の粒度分布及びD50の値は計測器によって大きく異なる。例えばマルバーン社製「MasterSizer Micro Plus」、株式会社堀場製作所製「LA-920」等が計測器として知られているが、三本のレーザを用いたレーザ回折式粒度分布計である前記「Microtrac MT3000II」とはD50値及びD99値が異なることがある。本発明では、三本のレーザを用いたレーザ回折式粒度分布計を用いて平均粒径を測定する。

[0030] 平均粒径D50の測定には、適切な酸化セリウム粒子含有量（例えば、Microtracの場合、DV（Diffraction Volume）値が0.0010～0.0150となる含有量）になるまで、CMP用研磨液を水で希釈したサンプルを用いることができる。また、CMP用研磨液が、例えば酸化セリウム粒子、添加剤及び水を含有し、後述するように酸化セリウム粒子を水に分散させた酸化セリウムスラリと、添加剤を水に溶解させた添加液とに分けて保存されている場合は、適切な酸化セリウム粒子含有量になるまで、酸化セリウムスラリを水で希釈して測定できる。DV値は検出器で受光したサンプルからの散乱光総量を利用した濃度指数であり、サンプル中の酸化セリウム粒子含有量が高くなると大きくなる。

[0031] CMP用研磨液は、 $1.15\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する酸化セリウム粒子数が $5,000\times 10^3$ 個/mL以下である。 $1.15\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する酸化セリウム粒子数が $5,000\times 10^3$ 個/mL以下であれば研磨傷を低減できる。 $1.15\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する酸化セリウム粒子数は、好ましくは $4,000\times 10^3$ 個/mL以下であり、より好ましくは $3,500\times 10^3$ 個/mL以下である。酸化セリウム粒子数は、CMP用研磨液を、必要に応じて希釈又は濃縮することにより、水50mL中の酸化セリウム粒子の含有量が $4\mu\text{g}$ に調整された測定用のサンプルを使用して得られる値である。

[0032] ここで、 $1.15\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する酸化セリウム粒子数は、大粒子測定装置（個数カウント方式の粒度分布計。例えば、Particle S

izing Systems社製「AccuSizer 780 AD」)で測定した1.15 μm 以上の粒径を有する酸化セリウム粒子の個数(個/mL)を意味する。1.15 μm 以上の粒径を有する酸化セリウム粒子数の測定には、例えば、適切な酸化セリウム粒子含有量(水50 mL中に酸化セリウム粒子が4 μg となる含有量)になるまで、CMP用研磨液を水で希釈したサンプルを用いる。また、酸化セリウムCMP用研磨液が、例えば酸化セリウム粒子、添加剤及び水を含む、後述するように酸化セリウム粒子を水に分散させた酸化セリウムスラリーと、添加剤を水に溶解させた添加液とに分けて保存されている場合は、適切な酸化セリウム粒子含有量になるまで、酸化セリウムスラリーを水で希釈して測定できる。大粒子測定装置は、レーザー光が照射された測定セル部を通過する粒子個数をカウントすることにより測定を実施する。粒子の大きさによって散乱強度が変わるため、例えば、光遮断方式と光散乱方式の組合せでワイドレンジでの大粒子測定を行うことができる。

[0033] 1.15 μm 以上の粒径を有する酸化セリウム粒子数を低減する方法としては、粉碎する方法、分級する方法、ろ過する方法等が挙げられる。これらの方法は、酸化セリウム粒子に対して行ってもよく、原料(例えばセリウム化合物)に対して行ってもよい。

[0034] 酸化セリウム粒子の含有量は、良好な研磨速度が得られる観点から、CMP用研磨液全質量基準で、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、0.3質量%以上が更に好ましい。また、粒子の凝集が抑制されて被研磨部に傷がつきにくくなる観点から、CMP用研磨液全質量基準で、20質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましく、2.0質量%以下が更に好ましい。

[0035] (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、各含有成分の含有量の残部でよく、CMP用研磨液中に含有されていれば特に限定されない。なお、CMP用研磨液は、必

要に応じて水以外の溶媒を更に含有してもよい。水以外の溶媒としては、例えば、エタノール、アセトン等の極性溶媒などが挙げられる。

[0036] (添加剤)

本発明のCMP用研磨液は、更に添加剤を含有してもよい。添加剤としては、水溶性高分子、有機酸等が挙げられる。

[0037] <水溶性高分子>

CMP用研磨液には、水溶性高分子を使用できる。水溶性高分子としては、例えば、多糖類、ビニル系ポリマ、アクリル酸系ポリマ等が挙げられる。これにより、研磨終了後の被研磨部（例えば酸化ケイ素部）の平坦性を向上させることができる。より詳細には、凹凸を有する被研磨部を研磨した場合に、一部が過剰に研磨されて皿のように凹む現象、いわゆるディッシングが生じることを抑制できる。この効果は、水溶性高分子と、酸化セリウム粒子とを併用することにより、より効率的に得られる。水溶性高分子は一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせ使用できる。前記水溶性高分子の中でも、アクリル酸系ポリマが好ましい。

[0038] 多糖類としては、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、プルラン等が挙げられる。ビニル系ポリマとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクロレイン等が挙げられる。

[0039] 前記アクリル酸系ポリマは、重合成分として $C=C-COOH$ 骨格を含む原料を重合又は共重合させて得られる構造を有するポリマとして定義される。前記アクリル酸系ポリマを得るための前記重合成分としては、具体的には例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、チグリン酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルコン酸等のカルボン酸類；アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類；カルボン酸類の塩などが挙げられる。塩としては、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルキルアミン塩等が挙げられ、アンモニ

ウム塩が好ましい。

[0040] 水溶性高分子の重量平均分子量は、特に制限はないが、平坦性の向上効果
が得られやすいという観点から、1,000以上が好ましく、2,000以
上がより好ましく、3,000以上が更に好ましい。また、水溶性高分子の
重量平均分子量は、被研磨部の研磨速度が十分に得られ、また、酸化セリウ
ム粒子の凝集が起こりにくいという観点から、100,000以下が好まし
く、50,000以下がより好ましく、20,000以下が更に好ましく、
15,000以下が特に好ましく、10,000以下が極めて好ましい。

[0041] なお、水溶性高分子の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(G
e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y (GPC))
で測定できる。

[0042] 水溶性高分子として、アクリル酸系ポリマを用いる場合、その重量平均
分子量は、下記の方法により測定できる。なお、本明細書において、「min
」は「分」を示す。

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-25
20」

カラム：昭和電工株式会社製、「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／min

測定時間：30min

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、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 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： $0.4\text{ }\mu\text{L}$

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

[0043] 水溶性高分子として、アクリル酸系ポリマ以外を用いる場合、その重量平均分子量は、下記の方法により測定できる。

使用機器（検出器）：株式会社日立製作所製、RIモニター「L-3000」

ポンプ：株式会社日立製作所製「L-6000」

デガス装置：昭和電工株式会社製「Shodex DEGAS」（「Shodex」は登録商標）

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-2200」

カラム：日立化成株式会社製「GL-R440」、「GL-R430」、「GL-R420」をこの順番で連結して使用

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

測定温度： 23°C

流量： $1.75\text{ mL}/\text{min}$

測定時間： 45 min

注入量： $10\text{ }\mu\text{L}$

標準物質：東ソー株式会社製、標準ポリスチレン（分子量： 190000 、 17900 、 9100 、 2980 、 578 、 474 、 370 、 266 ）

[0044] 水溶性高分子を含有する場合、その含有量は、研磨終了後の被研磨部（例えば絶縁材料部）の平坦性を向上させる観点から、CMP用研磨液全質量基準で、 0.01 質量%以上が好ましく、 0.02 質量%以上がより好ましく、 0.03 質量%以上が更に好ましく、 0.04 質量%以上が特に好ましく、 0.05 質量%以上が極めて好ましい。また、水溶性高分子の含有量は、

被研磨部の研磨速度を充分に向上させる観点から、CMP用研磨液全質量基準で、0.5質量%以下が好ましく、0.3質量%以下がより好ましく、0.2質量%以下が更に好ましく、0.1質量%以下が特に好ましい。水溶性高分子の含有量は、CMP用研磨液又は添加液中の、前記水溶性高分子の含有量を定量することによって測定される。

[0045] <有機酸>

CMP用研磨液は、水溶性高分子以外に、有機酸を含有してもよい。有機酸は塩であってもよい。以下、本明細書において、有機酸及び有機酸の塩を、単に「有機酸」ともいう。有機酸は、研磨速度を向上させ、且つ研磨終了後の被研磨部（例えば酸化ケイ素部）の平坦性を向上させることができる。より詳細には、凹凸を有する被研磨面を研磨した場合に、研磨時間を短縮できることに加え、一部が過剰に研磨されて皿のように凹む現象、いわゆるディッシングが生じることを抑制できる。この効果は、有機酸と、水溶性高分子と、酸化セリウム粒子とを併用することにより、より効率的に得られる。有機酸は一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせで使用できる。

[0046] 有機酸としては、 $-\text{COOM}$ 基、 $-\text{Ph}-\text{OM}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基及び $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 基（式中、Mは H^+ 又は陽イオンであり、Phは置換基を有していてもよいフェニル基を示す。）からなる群より選択される少なくとも一つの基を有しており、 pK_a が9未満であるものが好ましい。陽イオンとしては、 NH_4^+ 、 Na^+ 及び K^+ 等が挙げられる。このような有機酸としては、国際公開第2012/086781号に有機酸Aとして記載されるものを特に制限なく使用でき、有機酸の例示はここに援用される。

[0047] 有機酸は、CMP用研磨液中で少なくともその一部以上が有機酸イオンとなって水素イオンを放出し、所望の領域にpHを保つことができるという観点から、室温（25℃）における酸解離定数 pK_a （ pK_a が2つ以上ある場合は一番低い第一段階の pK_{a1} ）が9未満であることが好ましい。より好ましくは8未満、更に好ましくは7未満、特に好ましくは6未満、最も好ましくは5未満である。また、下限は特に制限はなく、例えば-10以上であ

る。

[0048] 有機酸を含有する場合、その含有量は、研磨終了後の被研磨部（例えば絶縁材料部）の平坦性を向上させる観点から、CMP用研磨液全質量基準で、0.001質量%以上が好ましく、0.002質量%以上がより好ましく、0.003質量%以上が更に好ましく、0.004質量%以上が特に好ましく、0.005質量%以上が極めて好ましい。また、有機酸の含有量は、被研磨部の研磨速度を充分に向上させる観点から、CMP用研磨液全質量基準で、1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、0.05質量%以下が更に好ましく、0.03質量%以下が特に好ましく、0.01質量%以下が極めて好ましい。なお、有機酸が塩である場合、その含有量は、陽イオンをHに置き換えた場合の質量として計算される。

[0049] (分散剤)

CMP用研磨液には、酸化セリウム粒子を分散させるための分散剤を含有させることができる。分散剤は、酸化セリウム粒子の表面に付着して分散能を発揮する。分散剤としては、水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性両性分散剤等が挙げられる。分散剤は一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせ使用できる。中でも水溶性陰イオン性分散剤が好ましく、アクリル酸系ポリマがより好ましい。アクリル酸系ポリマについては前記と同様である。

[0050] 分散剤を含有する場合、その含有量は、酸化セリウム粒子の分散性を向上させて沈降を抑制し、被研磨部の研磨傷を更に減らす観点から、酸化セリウム粒子に対して、0.2質量%以上が好ましく、0.4質量%以上がより好ましく、0.8質量%以上が更に好ましい。また、同様の観点から、酸化セリウム粒子に対して、200質量%以下が好ましく、100質量%以下がより好ましく、60質量%以下が更に好ましい。

[0051] 分散剤の重量平均分子量は、特に制限はないが、絶縁材料を研磨するときに、良好な研磨速度が得られやすいという観点から、100以上が好ましく、1,000以上がより好ましく、1,500以上が更に好ましい。また、

分散剤の重量平均分子量は、CMP用研磨液の保存安定性が低下しにくいという観点から、150,000以下が好ましく、25,000以下がより好ましく、20,000以下が更に好ましい。重量平均分子量の測定方法は前記と同様である。

[0052] (CMP用研磨液の調製及び保存方法)

CMP用研磨液は、例えば、酸化セリウム粒子と水とを混合して酸化セリウム粒子を分散させ、必要に応じて粉碎、分級（ふるいわけ法、遠心分離法、沈降法等）、ろ過等を実施し、更に、任意成分である水溶性高分子、有機酸等を添加することによって得られる。酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅は、粉碎、分級、ろ過等により変化しうるが、最終的にCMP用研磨液において0.26～0.36°の範囲にあればよい。

[0053] 酸化セリウム粒子を分散させる際に、前記分散剤を用いてもよい。CMP用研磨液が分散剤及び水溶性高分子を含有する場合、酸化セリウム粒子、分散剤、水溶性高分子、及び水を含む一液式CMP用研磨液として保存してもよい。一液式CMP用研磨液は、酸化セリウム粒子と分散剤と水を配合して酸化セリウム粒子を分散させ、その後、更に水溶性高分子を添加することによって得ることが好ましい。また、酸化セリウム粒子、分散剤及び水を含む酸化セリウムスラリー（第一の液）と、水溶性高分子及び水を含む添加液（第二の液）とに構成成分を分けた二液式CMP用研磨液（CMP用研磨液セット）として保存してもよい。

[0054] 一液式CMP用研磨液には、更に、水溶性高分子以外に、有機酸等の添加剤が含まれていてもよい。二液式CMP用研磨液の場合は、水溶性高分子以外の添加剤は、酸化セリウムスラリーと添加液のいずれに含まれてもよいが、酸化セリウム粒子の分散安定性に影響がない点で、添加液に含まれることが好ましい。

[0055] 酸化セリウムスラリーと添加液とを分けた二液式CMP用研磨液として保存する場合、これら二液の配合を任意に変えることにより平坦化特性と研磨速度との調整が可能となる。二液式CMP用研磨液を用いて研磨する場合、酸

化セリウムスラリー及び添加液をそれぞれ別の配管で送液し、これらの配管を配管出口の直前で合流させて両液を混合して研磨定盤上に供給する方法、研磨直前に酸化セリウムスラリーと添加液とを混合する方法などを用いることができる。

[0056] CMP用研磨液は、必要に応じ、所望のpHに調整して研磨に用いることができる。pH調整剤としては特に制限はないが、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸、水酸化ナトリウム、アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の塩基などが挙げられる。CMP用研磨液が半導体基板の研磨に使用される場合には、アンモニア水又は酸成分が好適に使用される。pH調整のために、上記の有機酸、あらかじめアンモニアで部分的に中和された水溶性高分子のアンモニウム塩等を使用することもできる。

[0057] CMP用研磨液のpHは、CMP用研磨液の保存安定性を向上させる観点、及び、被研磨部の傷の発生数を減少させる観点から、3.0以上が好ましく、3.5以上がより好ましく、4.0以上が更に好ましく、4.5以上が特に好ましい。また、CMP用研磨液のpHは、平坦性の向上効果を十分に発揮させるという観点から、7.0以下が好ましく、6.7以下がより好ましく、6.5以下が更に好ましい。

[0058] CMP用研磨液のpHは、pHメータ（例えば、堀場製作所製「Model F-51」）で測定できる。例えば、標準緩衝液（フタル酸塩pH緩衝液 pH: 4.21（25℃）、中性りん酸塩pH緩衝液 pH: 6.86（25℃））を用いて2点校正した後、電極をCMP用研磨液に入れて、25℃で2min以上経過して安定した後の値を測定する。

[0059] （研磨方法）

本発明の実施形態である基板の研磨方法は、絶縁材料が形成された基板を研磨する方法であって、上記CMP用研磨液を用いて、絶縁材料の不要部を除去する方法である。好ましくは研磨対象としての絶縁材料が形成された基板の被研磨面を、研磨定盤の研磨布に押圧した状態で、基板上の被研磨面と

研磨布との間に上記CMP用研磨液を供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして絶縁材料を研磨し、絶縁材料の不要部を除去する。

[0060] 絶縁材料が形成された基板としては、半導体素子製造に用いられる基板、例えば、回路素子と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の絶縁材料が形成された半導体基板が挙げられる。

[0061] 絶縁材料としては、例えば、シリコン系絶縁材料、有機絶縁材料等が挙げられる。シリコン系絶縁材料としては、酸化ケイ素、フルオロシリケートガラス、オルガノシリケートガラス、シリコンオキシナイトライド、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などが挙げられる。また、有機絶縁材料としては、全芳香族系低誘電率層間絶縁材料等が挙げられる。前記絶縁材料は、リン、ホウ素等の元素がドーピングされていてもよい。

[0062] このような材料を用いて形成された絶縁材料を、上記CMP用研磨液で研磨することによって、絶縁材料表面の凹凸を解消し、基板全面にわたって平滑な面とできる。また、本実施形態の基板の研磨方法は、STIにも使用できる。

[0063] 半導体基板において、絶縁材料は、層間絶縁膜、BPSG膜（ボロンホスホラスシリケートガラス）、STI膜等として機能する。絶縁材料には、リン、ホウ素等の元素がドーピングされていてもよい。絶縁材料の作製方法としては、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。

[0064] 以下、絶縁材料が形成された半導体基板の場合を例に挙げて、基板の研磨方法を更に詳細に説明する。

[0065] 研磨装置としては、絶縁材料を有する半導体基板を保持するホルダーと、回転数を変更可能なモータ等が取り付けられており、研磨布（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。研磨装置としては、例えば、アプライドマテリアルズ社製の研磨装置「Reflexion LK」等を使用できる。

- [0066] 研磨布としては、一般的な不織布、多孔質ウレタン樹脂、多孔質フッ素樹脂等を特に制限なく使用できる。また、研磨布には、CMP用研磨液が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。
- [0067] 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、回転数 200 min^{-1} 以下が好ましい。半導体基板にかかる圧力（加工荷重）は、研磨後に傷が発生しないように 100 kPa 以下が好ましい。研磨している間は、研磨布にCMP用研磨液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、研磨布の表面が常にCMP用研磨液で覆われていることが好ましい。
- [0068] 研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、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、乾燥させることが好ましい。
- [0069] このように研磨対象である絶縁材料をCMP用研磨液で研磨することによって、凹凸のある絶縁材料の凸部が、凹部と比べて優先的に除去される。これにより、表面の凹凸が解消され、半導体基板全面にわたって平滑な面が得られる。例えば、平坦化されたシャロートレンチを形成した後は、絶縁材料の上にアルミニウム、銅等からなる配線を形成し、その配線間及び配線上に再度、絶縁材料を形成後、CMP用研磨液を用いて当該絶縁材料を研磨して平滑な面を得る。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数を有する半導体基板を製造できる。
- [0070] 本発明の本実施形態であるCMP用研磨液は、半導体基板に形成された絶縁材料だけでなく、各種半導体装置の製造プロセス等にも適用できる。更に、CMP用研磨液は、例えば、所定の配線を有する配線板に形成された酸化ケイ素膜、ガラス、窒化ケイ素等の絶縁材料；ポリシリコン、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、Ta₂N₅等を主として含有する膜；フォトリソマスク、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、光導波路等；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；磁気ヘッド等の研磨にも適用できる。

実施例

[0071] 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制限されるものではない。

[0072] (実施例1)

(酸化セリウムの作製)

市販の炭酸セリウム水和物40kgをアルミナ製容器に入れ、800℃で、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。酸化セリウムの主ピーク半値幅を測定したところ、 0.27° であった。

[0073] (酸化セリウム粉末の作製)

前記で作製した酸化セリウム20kgを、ジェットミルを用いて乾式粉砕（粉砕1）し、酸化セリウム粉末を得た。酸化セリウム粉末の主ピーク半値幅を測定したところ、 0.30° であった。乾式粉砕条件は、処理回数2pass、圧力0.6MPaとした。

[0074] (酸化セリウム粉砕液の作製)

前記で作製した酸化セリウム粉末100.0gと、脱イオン水897.5gとを混合し、分散剤としてポリアクリル酸アンモニウム水溶液（重量平均分子量：8,000、40質量%）2.5gを添加して、攪拌しながら湿式粉砕（粉砕2）を行い、酸化セリウム粉砕液を得た。酸化セリウム粉砕液に含まれる酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅を測定したところ、 0.36° であった。湿式粉砕条件は、処理回数25pass、圧力200MPaとした。また、酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅の測定用のサンプルは、得られた酸化セリウム粉砕液10gを150℃、1時間で乾燥した乾燥粉を用いた。

[0075] (酸化セリウムスラリの作製)

前記で作製した酸化セリウム粉砕液を遠心分離し、平均粒径（D50）が150nmになるように上澄み液を取り出した。遠心分離機「himac CF12RX、T3S51」（日立工機株式会社製）を用い、条件を回転数2500min⁻¹、時間5min、温度25℃とした。得られた上澄み液を、酸化セリウム粒子の濃度が4.0質量%となるように脱イオン水で希釈し、酸化セリウムスラリーを得た。酸化セリウムスラリーに含まれる酸化セリウム粒子の主ピーク半値幅を測定したところ、0.33°であった。測定用のサンプルの調製は、酸化セリウム粉砕液の場合と同様に行った。

[0076] レーザ回折式粒度分布計「Microtrac MT3000II」（日機装株式会社製）を用い、酸化セリウムスラリー中における酸化セリウム粒子の平均粒径（D50）を測定した。測定のため、DV値が0.0010～0.0013になるように前記スラリーを希釈して、測定サンプルとした。測定においては、粒子屈折率：2.20、分散媒屈折率：1.333とした。D50の値は150nmであり、D99の値は330nmであった。

[0077] 1.15μm以上の粒径を有する酸化セリウム粒子数は、大粒子測定装置「AccuSizer 780 AD」（Particle Sizing Systems社製）で測定した。1.15μm以上の粒径を有する酸化セリウム粒子数の測定には、イオン交換水50mL中に含まれる酸化セリウム粒子が4μgとなる濃度に前記スラリーを希釈した測定サンプルを用いた。測定条件は、測定開始濃度を9,000個/mL以下とし、測定時間90sec、測定流量60mL/minとした。1.15μm以上の粒径を有する酸化セリウム粒子数は、1,800×10³個/mLであった。

[0078] （添加液の作製）

有機酸としてp-トルエンスルホン酸一水和物0.084gと、脱イオン水700gとを混合し、水溶性高分子としてポリアクリル酸水溶液（重量平均分子量4,000、40質量%）1.75gを加え、更にアンモニア水（25質量%）を加えてpH4.5に調整した。その後、脱イオン水を加えて、全体量を740.0gとして添加液とした。

[0079] (酸化セリウムCMP用研磨液の作製)

得られた添加液に、酸化セリウムスラリー250.0gを添加し、更にアンモニア水(25質量%)を加えて、pH6.0に調整した。その後、脱イオン水を加えて、全体量を1,000gとし、酸化セリウムCMP用研磨液を作製した。酸化セリウムCMP用研磨液は、酸化セリウム粒子を1.0質量%、及び、添加剤としてポリアクリル酸(水溶性高分子)を0.07質量%とp-トルエンスルホン酸(有機酸)を0.0076質量%含む。

[0080] 酸化セリウムCMP用研磨液中の酸化セリウム粒子の平均粒径を、前記と同様に測定サンプルを調製してレーザ回折式粒度分布計で測定した。D50の値は150nmであり、D99の値は330nmであった。同様に、酸化セリウムCMP用研磨液中の1.15μm以上の粒径を有する酸化セリウム粒子数を、前記と同様に測定サンプルを調製して大粒子測定装置で測定した。酸化セリウム粒子数は $1,800 \times 10^3$ 個/mLであった。酸化セリウムCMP用研磨液のpHは6.0であった。

[0081] (実施例2～7及び比較例1～12)

粉碎1、粉碎2及び遠心分離の各条件を、表1及び2に示す条件に従って変更し、有機酸の添加量を表3に示す量にした以外は、実施例1と同様の方法により、表3に示す酸化セリウムCMP用研磨液を作製した。遠心分離後に得られた上澄み液の脱イオン水による希釈は、酸化セリウム粒子の濃度を4.0質量%とするために必要な場合に行った。酸化セリウムCMP用研磨液は、酸化セリウム粒子を1.0質量%、及び、添加剤としてポリアクリル酸(水溶性高分子)を0.07質量%とp-トルエンスルホン酸(有機酸)を表3に示す量(0又は0.0076質量%)含む。酸化セリウムCMP用研磨液のpHは6.0であった。

[0082]

[表1]

表 1

	酸化 セリウム 粉碎液	焼成 温度 [°C]	焼成 時間 [h]	焼成後 主ピーク 半値幅 [°]	粉碎1 条件 (乾式粉碎)	粉碎1後 主ピーク 半値幅 [°]	粉碎2 条件 (湿式粉碎)	粉碎2後 主ピーク 半値幅 [°]	遠心分離 条件	遠心分離後 主ピーク 半値幅 [°]
実施例1	A	800	2	0.27	2pass 0.6MPa	0.30	25pass 200MPa	0.36	2500rpm 5min、25°C	0.33
実施例2	B	800	2	0.23	2pass 0.6MPa	0.26	25pass 200MPa	0.32	2500rpm 5min、25°C	0.29
実施例3	C	800	2	0.27	2pass 0.6MPa	0.30	25pass 200MPa	0.36	2700rpm 5min、25°C	0.33
実施例4	D	750	2	0.28	2pass 0.6MPa	0.29	25pass 200MPa	0.38	2700rpm 5min、25°C	0.35
実施例5	A	800	2	0.27	2pass 0.6MPa	0.30	25pass 200MPa	0.36	2500rpm 5min、25°C	0.33
実施例6	B	800	2	0.23	2pass 0.6MPa	0.26	25pass 200MPa	0.32	2500rpm 5min、25°C	0.29
実施例7	C	800	2	0.27	2pass 0.6MPa	0.30	25pass 200MPa	0.36	2700rpm 5min、25°C	0.33

[0083] [表2]

表 2

	酸化 セリウム 粉碎液	焼成 温度 [°C]	焼成 時間 [h]	焼成後 主ピーク 半値幅 [°]	粉碎1 条件 (乾式粉碎)	粉碎1後 主ピーク 半値幅 [°]	粉碎2 条件 (湿式粉碎)	粉碎2後 主ピーク 半値幅 [°]	遠心分離 条件	遠心分離後 主ピーク 半値幅 [°]
比較例1	E	800	2	0.27	2pass 0.6MPa	0.30	25pass 200MPa	0.36	3000rpm 5min、25°C	0.33
比較例2	F	850	2	0.19	2pass 0.6MPa	0.22	25pass 200MPa	0.28	2500rpm 5min、25°C	0.24
比較例3	G	700	2	0.36	2pass 0.6MPa	0.40	25pass 200MPa	0.44	2500rpm 5min、25°C	0.38
比較例4	E	800	2	0.27	2pass 0.6MPa	0.30	20pass 200MPa	0.36	2000rpm 5min、25°C	0.32
比較例5	H	750	2	0.32	2pass 0.6MPa	0.35	20pass 200MPa	0.40	2000rpm 5min、25°C	0.36
比較例6	I	850	2	0.19	2pass 0.6MPa	0.22	20pass 200MPa	0.27	2000rpm 5min、25°C	0.24
比較例7	J	700	2	0.36	2pass 0.6MPa	0.40	20pass 200MPa	0.43	2000rpm 5min、25°C	0.40
比較例8	K	800	2	0.27	2pass 0.6MPa	0.30	—	—	1000rpm 3min、25°C	0.31
比較例9	K	800	2	0.27	2pass 0.6MPa	0.30	—	—	1000rpm 2min、25°C	0.30
比較例10	L	700	2	0.36	2pass 0.6MPa	0.40	—	—	1000rpm 3min、25°C	0.40
比較例11	F	850	2	0.19	2pass 0.6MPa	0.22	25pass 200MPa	0.28	2500rpm 5min、25°C	0.24
比較例12	G	700	2	0.36	2pass 0.6MPa	0.40	25pass 200MPa	0.44	2500rpm 5min、25°C	0.38

[0084] (絶縁膜の研磨)

研磨試験用のウエハとして、アドバンテック社製のブランケットウエハ「

P-TEOS 1.0 μm 」(TEOS-CVD法により酸化ケイ素膜が形成されたウエハ、直径300mm)を用いた。

[0085] 研磨試験用のウエハの研磨には研磨装置(アプライドマテリアルズ社製「Reflexion LK」)を用いた。基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにウエハをセットした。研磨装置の直径600mmの研磨定盤に、多孔質ウレタン樹脂製の研磨布(溝形状:同心円タイプ、Rohm and Haas社製「IC1010」)を貼り付けた。更に、被研磨膜である絶縁膜(酸化ケイ素膜)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21.0kPaに設定した。

[0086] 前記研磨定盤上に前記酸化セリウムCMP用研磨液を250mL/minの速度で滴下しながら、研磨定盤と研磨試験用のウエハとをそれぞれ回転数90min⁻¹で作動させて、ウエハを1min研磨した。研磨後のウエハは、純水でよく洗浄後、乾燥させた。

[0087] (研磨速度の測定)

研磨前の絶縁膜の膜厚と研磨後の絶縁膜の膜厚を測定し、研磨前後の膜厚の差及び研磨時間から研磨速度の算出を行った。膜厚の測定には、フィルムメトリクス社製の膜厚計「F-80」を使用した。

[0088] (研磨傷数の測定)

研磨終了後の研磨試験用のウエハについて、アプライドマテリアルズ社製の検査装置「Compilus」を用いて、検出異物サイズを0.2 μm 以上に設定して異物(凹み及び付着物)を検出した。検出された異物には、傷以外の付着物が含まれるため、アプライドマテリアルズ社製の走査型電子顕微鏡(SEM)「Vision G3」で各異物を観察し、凹みを研磨傷と判断し、研磨傷数をカウントした。

[0089] 結果を表3に示す。表3から得られる酸化セリウムの主ピークの半値幅及び粒径と、研磨速度又は研磨傷との関係を、図1及び2(実施例1~4並びに比較例1~8及び10)に示す。表3並びに図1及び2から、本発明の実施形態であるCMP用研磨液により絶縁材料の研磨速度を向上させ、且つ、

研磨傷の低減が達成されることが明らかである。

[0090] [表3]

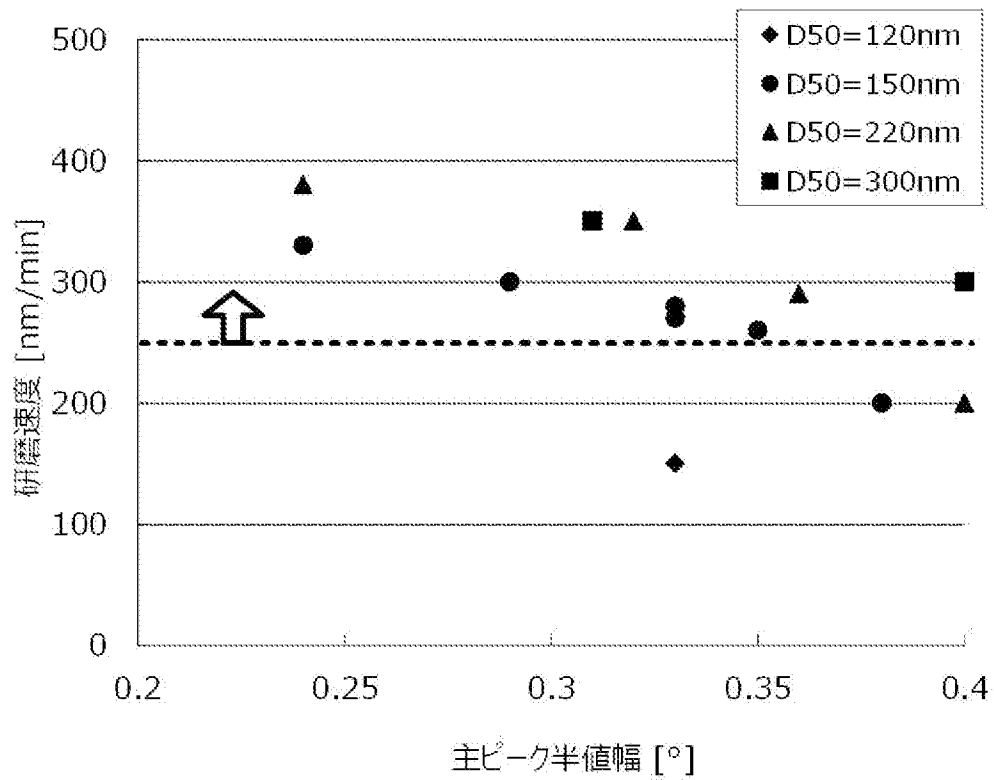
表 3

	酸化 セリウム 粉碎液	主ピーク 半値幅 (°)	D50 (nm)	D99 (nm)	粒径1.15 μ m 以上の粒子数 ($\times 10^3$ 個/mL)	有機酸 濃度 (質量%)	研磨速度 (nm/min)	研磨傷数 (個/ウエハ)
実施例1	A	0.33	150	330	1,800	0.0076	280	10
実施例2	B	0.29	150	330	2,500	0.0076	300	11
実施例3	C	0.33	150	320	700	0.0076	270	8
実施例4	D	0.35	150	300	300	0.0076	260	5
実施例5	A	0.33	150	330	1,800	0	300	10
実施例6	B	0.29	150	330	2,500	0	320	13
実施例7	C	0.33	150	320	700	0	290	10
比較例1	E	0.33	120	230	50	0.0076	150	2
比較例2	F	0.24	150	270	50	0.0076	330	30
比較例3	G	0.38	150	310	700	0.0076	200	6
比較例4	E	0.32	220	880	5,000	0.0076	350	20
比較例5	H	0.36	220	880	5,000	0.0076	290	17
比較例6	I	0.24	220	880	5,000	0.0076	380	40
比較例7	J	0.40	220	880	5,000	0.0076	200	15
比較例8	K	0.31	300	1100	1,000,000	0.0076	350	40
比較例9	K	0.30	420	1400	1,300,000	0.0076	390	60
比較例10	L	0.40	300	1100	1,000,000	0.0076	300	30
比較例11	F	0.24	150	270	50	0	350	35
比較例12	G	0.38	150	310	700	0	220	5

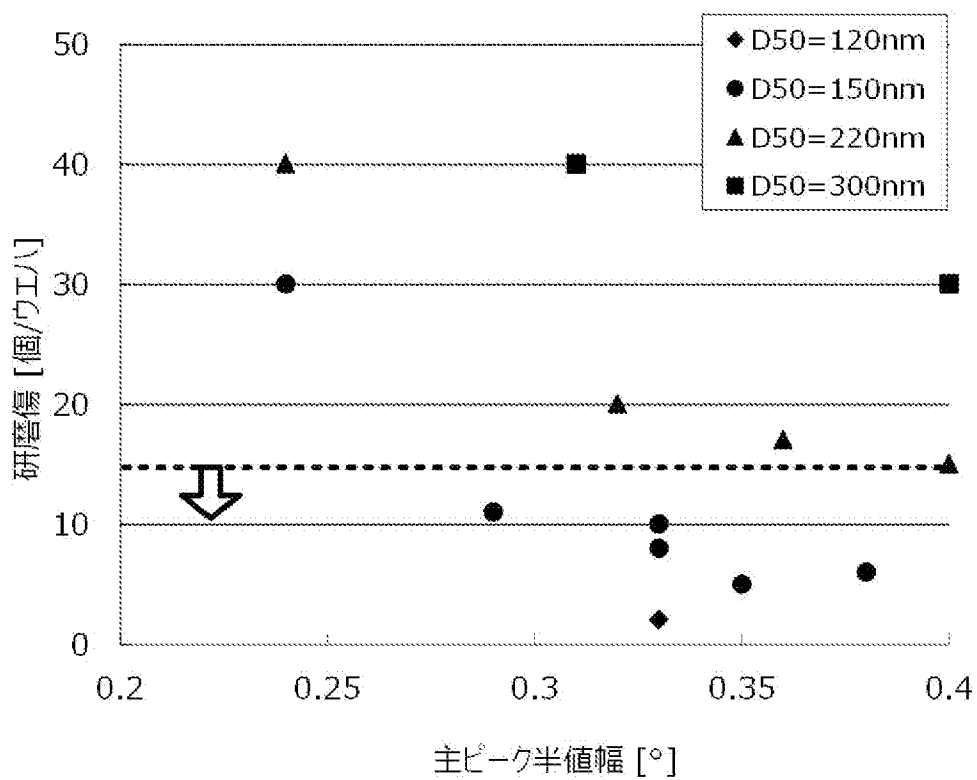
請求の範囲

- [請求項1] 酸化セリウム粒子及び水を含有するCMP用研磨液であって、
前記酸化セリウム粒子の粉末X線回折チャートにおいて、 $2\theta = 27.000 \sim 29.980^\circ$ の範囲に現われる主ピークの半値幅が $0.26 \sim 0.36^\circ$ であり、
前記酸化セリウム粒子の平均粒径が 130 nm 以上 175 nm 未満であり、
1. $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する酸化セリウム粒子の数が $5,000 \times 10^3$ 個/mL以下であるCMP用研磨液。
- [請求項2] 更に水溶性高分子を含有する請求項1に記載のCMP用研磨液。
- [請求項3] 請求項2に記載のCMP用研磨液を得るためのCMP用研磨液セットであって、
酸化セリウム粒子及び水を含有する第一の液と、水溶性高分子及び水を含有する第二の液とを備えたCMP用研磨液セット。
- [請求項4] 絶縁材料が形成された基板を研磨する方法であって、
請求項1又は2に記載のCMP用研磨液、又は、請求項3に記載のCMP用研磨液セットにより得られたCMP用研磨液を用いて、前記絶縁材料の不要部を除去する基板の研磨方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, 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)

C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X	JP 2009-280480 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), claims; paragraphs [0001] to [0003], [0007] to [0008], [0014] to [0016], [0059] to [0061], [0065] to [0068], [0072], [0074] to [0077], [0079] to [0082]; examples (particularly, example 4) (Family: none)	1-4
X	JP 2011-104680 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims; paragraphs [0001] to [0003], [0014] to [0016], [0053] to [0055], [0059] to [0062], [0066] to [0067], [0069] to [0071], [0074] to [0075]; examples (Family: none)	1-4

☒ 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
12 August 2015 (12.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

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/JP2015/065602

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-270341 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims; paragraphs [0007], [0018] to [0019], [0023] to [0024], [0028] to [0030], [0033] to [0036], [0040] to [0041], [0043]; examples 1, 2 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, 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（I P C））

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X	JP 2009-280480 A（日立化成工業株式会社）2009.12.03, 特許請求の範囲、[0001] - [0003]、[0007] - [0008]、[0014] - [0016]、[0059] - [0061]、 [0065] - [0068]、[0072]、[0074] - [0077]、 [0079] - [0082]、実施例（特に実施例4） （ファミリーなし）	1 - 4

☒ 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

1 2 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

富永 久子

4 V

9 6 3 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
X	JP 2011-104680 A (日立化成工業株式会社) 2011.06.02, 特許請求の範囲、[0001]–[0003]、[0014]–[0016]、[0053]–[0055]、[0059]–[0062]、[0066]–[0067]、[0069]–[0071]、[0074]–[0075]、 実施例 (ファミリーなし)	1 – 4
X	JP 2008-270341 A (日立化成工業株式会社) 2008.11.06, 特許請求の範囲、[0007]、[0018]–[0019]、[0023]–[0024]、[0028]–[0030]、[0033]–[0036]、[0040]–[0041]、[0043]、実施例1、2 (ファミリーなし)	1 – 4