(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3月5日(05.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/045088 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C01F 7/02* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) *C09K 3/14* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/031891

(22) 国際出願日： 2019年8月13日(13.08.2019)

(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 2018-161242 2018年8月30日(30.08.2018) JP

(71) 出願人：ＪＳＲ株式会社(**JSR CORPORATION**) [JP/JP]；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：中西 康二 (**NAKANISHI, Kouji**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 王 鵬宇(**WANG, Pengyu**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 山中 達也(**YAMANAKA, Tatsuya**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP).

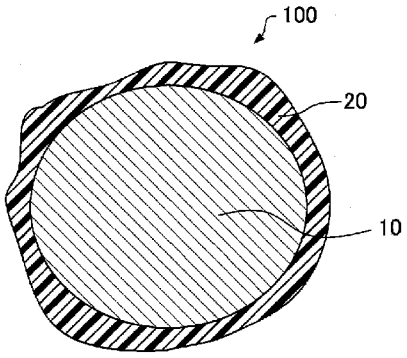
(74) 代理人：大渕 美千栄，外 (**OFUCHI, Michie** et al.)；〒1010064 東京都千代田区神田猿楽町二丁目８番１６号 平田ビル８階 Tokyo (JP).

(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, 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, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) **Title:** AQUEOUS DISPERSION FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING AND CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD

(54) 発明の名称： 化学機械研磨用水系分散体及び化学機械研磨方法



(57) **Abstract:** Provided is an aqueous dispersion for chemical mechanical polishing that: suppresses the occurrence of polishing scratches during chemical mechanical polishing performed during wiring of semiconductor devices, while providing high-speed polishing of a surface to be polished; and has excellent dispersion stability. This aqueous dispersion for chemical mechanical polishing contains: aluminum abrasive grains (A) having at least part of the surface thereof coated by a silane compound coating; and an oxidizing agent (B). When the number of mols of silicon in component (A) is M_{Si} and the number of mols of aluminum is M_{Al}, the value for M_{Si}/M_{Al} is 0.01–0.2. Component (A) has: a full width at half maximum value of 0.3 – 0.5 ° for the peak at which the refractive strength is greatest, in an incident angle range of 25 –75° in a powder X-ray diffraction pattern; and a pH of 1–6.

WO 2020/045088 A1

［続葉有］

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：半導体装置の配線形成時に行われる化学機械研磨において、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制し、さらに分散安定性にも優れた、化学機械研磨用水系分散体を提供する。 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体は、（Ａ）少なくとも表面の一部がシラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒と、（Ｂ）酸化剤と、を含有し、前記（Ａ）成分における、ケイ素のモル数をM_{Si}、アルミニウムのモル数をM_{Al}としたときに、M_{Si}/M_{Al}の値が０．０１以上０．２以下であり、前記（Ａ）成分は、粉末Ｘ線回折パターンにおける入射角が２５°以上７５°以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が０．３°以上０．５°以下であり、ｐＨが１以上６以下である。

明　細　書

発明の名称 ： 化学機械研磨用水系分散体及び化学機械研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、化学機械研磨用水系分散体及びそれを用いた化学機械研磨方法に関する。

背景技術

[0002] ＣＭＰ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ｐｏｌｉｓｈｉｎｇ）は、半導体装置の製造における平坦化技術などで急速な普及を見せてきた。このＣＭＰは、被研磨体を研磨パッドに圧着し、研磨パッド上に化学機械研磨用水系分散体を供給しながら被研磨体と研磨パッドとを相互に摺動させて、被研磨体を化学的かつ機械的に研磨する技術である。

[0003] 近年、半導体装置の高精細化に伴い、半導体装置内に形成される配線及びプラグ等からなる配線層の微細化が進んでいる。これに伴い、配線層を化学機械研磨により平坦化する手法が用いられている。半導体装置における配線基板には、絶縁膜材料と、配線材料と、該配線材料の無機材料膜への拡散を防止するためのバリアメタル材料と、が含まれている。絶縁膜材料としては二酸化ケイ素が、配線材料としては銅やタングステンが、バリアメタル材料としては窒化タンタルや窒化チタンが主に使用されている。

[0004] このような材料を高速に研磨するために、高硬度を有するアルミナ砥粒が使用されることがある。具体的には、α－アルミナを主成分とするアルミナ砥粒、フュームドアルミナ、酸、及び水を含有する研磨用組成物が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００４－３３１８８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に記載される研磨用組成物は、高硬度を有するアルミナ砥粒等を用いることにより、被研磨面を高速で研磨することはできるが、被研磨面にスクラッチ等の研磨傷が発生しやすいという課題があった。このような研磨傷は、歩留まりを低下させる主な要因となっている。

[0007] また、特許文献１に記載される研磨用組成物は、アルミナ砥粒が短時間で沈降してしまい、分散安定性が低いという課題もあった。アルミナ砥粒が沈降すると、アルミナ砥粒同士が凝集する。この凝集したアルミナ砥粒を含む研磨用組成物を化学機械研磨に供すると、被研磨面にスクラッチ等の研磨傷を発生させることがあった。

[0008] そこで、本発明に係る幾つかの態様は、半導体装置の配線形成時に行われる化学機械研磨において、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制し、さらにアルミナ砥粒の分散安定性にも優れた、化学機械研磨用水系分散体を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下のいずれかの態様として実現することができる。

[0010] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体の一態様は、

（Ａ）少なくとも表面の一部がシラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒と、

（Ｂ）酸化剤と、

を含有し、

前記（Ａ）成分における、ケイ素のモル数をM_{Si}、アルミニウムのモル数をM_{Al}としたときに、M_{Si}/M_{Al}の値が０．０１以上０．２以下であり、

前記（Ａ）成分は、粉末Ｘ線回折パターンにおける入射角が２５°以上７５°以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が０．３°以上０．５°以下であり、

ｐＨが１以上６以下である。

[0011] 前記化学機械研磨用水系分散体の一態様において、

前記（Ａ）成分の平均一次粒径が３０ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることができる。

[0012] 前記化学機械研磨用水系分散体のいずれかの態様において、

前記（Ａ）成分における、シラン化合物の被膜の膜厚が１ｎｍ以上１０ｎｍ以下であることができる。

[0013] 前記化学機械研磨用水系分散体のいずれかの態様は、

タングステンを含有する基板研磨用であることができる。

[0014] 前記化学機械研磨用水系分散体のいずれかの態様において、

前記基板が、窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化チタン、及び窒化タンタルから選択される１種以上をさらに含有することができる。

[0015] 本発明に係る化学機械研磨方法の一態様は、前記いずれかの態様の化学機械研磨用水系分散体を用いて、タングステンを含有する基板を研磨する工程を含む。

[0016] 前記化学機械研磨方法の一態様において、

前記基板が、窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化チタン、及び窒化タンタルから選択される１種以上をさらに含有することができる。

発明の効果

[0017] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体によれば、半導体装置の配線形成時に行われる化学機械研磨において、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制することができる。また、本発明に係る化学機械研磨用水系分散体によれば、砥粒として含まれるアルミナ砥粒の分散安定性にも優れている。そのため、被研磨面にスクラッチ等の研磨傷がより発生し難くなる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図１は、（Ａ）アルミナ砥粒を模式的に示す断面図である。

[図2]図２は、化学機械研磨装置を模式的に示した斜視図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含む。

[0020] 本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

[0021] 「配線材料」とは、アルミニウム、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、タングステン等の導電体金属材料のことをいう。「絶縁膜材料」とは、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、アモルファスシリコン等の材料のことをいう。「バリアメタル材料」とは、窒化タンタル、窒化チタン等の配線の信頼性を向上させる目的で配線材料と積層させて用いられる材料のことをいう。

[0022] １．化学機械研磨用水系分散体

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、（Ａ）少なくとも表面の一部がシラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒と、（Ｂ）酸化剤と、を含有し、前記（Ａ）成分における、ケイ素のモル数をM_{Si}、アルミニウムのモル数をM_{Al}としたときに、M_{Si}/M_{Al}の値が０．０１以上０．２以下であり、前記（Ａ）成分は、粉末Ｘ線回折パターンにおける入射角が２５°以上７５°以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が０．３°以上０．５°以下であり、ｐＨが１以上６以下である。以下、本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体に含まれる各成分について詳細に説明する。

[0023] １．１．（Ａ）アルミナ砥粒

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、（Ａ）少なくとも表面の一部がシラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒（本明細書において、単に「（Ａ）アルミナ砥粒」又は「（Ａ）成分」ともいう。）を含有する。以下、（Ａ）アルミナ砥粒について図面を参照しながら説明する。

[0024] 図１は、（Ａ）アルミナ砥粒を模式的に示す断面図である。図１に示すように、アルミナ砥粒１００は、アルミナ粒子１０の表面の少なくとも一部がシラン化合物の被膜２０で被覆されている。このようにアルミナ砥粒１００

は、アルミナ粒子１０をコア部とし、シラン化合物の被膜２０をシェル部とするコアシェル状の形状を有している。アルミナ砥粒１００の表面は、シラン化合物の被膜２０によって、その全面が覆われていてもよいし、その一部のみが覆われていてもよいが、全面が覆われていることが好ましい。アルミナ粒子１０の表面の少なくとも一部がシラン化合物の被膜２０によって被覆されることによって、アルミナ砥粒１００の表面の硬度が適度に緩和されるため、被研磨面の研磨速度を向上させつつ、被研磨面にスクラッチ等の研磨傷が生じ難くなる。また、化学機械研磨用水系分散体中において、アルミナ砥粒の凝集が生じ難くなり、アルミナ砥粒の分散安定性が向上する。

[0025] 被膜２０の膜厚は、１ｎｍ以上１０ｎｍ以下であることが好ましい。被膜２０の膜厚が前記範囲であれば、研磨速度が低下することなく、被研磨面の研磨傷の発生を抑制することができ、さらに化学機械研磨用水系分散体中において分散安定性が向上しやすい。ここで、被膜２０の膜厚が１ｎｍ以上３ｎｍ以上である場合、被研磨面の研磨速度の低下を特に抑制しやすく、被膜２０の膜厚が６ｎｍ以上１０ｎｍ以下である場合、被研磨面の研磨傷の発生を特に抑制しやすい。なお、被膜の膜厚は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて（Ａ）アルミナ砥粒の膜厚の最大値を１００サンプル測定した値の平均値として求めることができる。

[0026] アルミナ砥粒１００は、粉末Ｘ線回折パターンにおける入射角が２５°以上７５°以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が０．３°以上０．５°以下である。この半値幅は、０．３°以上０．４°以下であることが好ましく、０．３２°以上０．３８°以下がより好ましい。一般的に、結晶性のアルミナ砥粒の粉末Ｘ線回折パターンは、入射角が２５°以上７５°以下の範囲内において回折強度が最大となるアルミナのピークを有する。ここで、結晶子が均質なアルミナ砥粒は、前記範囲内において回折強度が最大となるピークがシャープとなる結果、ピーク部分の半値幅が０．３°未満の値を取りやすい。しかしながら、同値が０．３°未満の値となる結晶子が均質なアルミナ砥粒は、被研磨面に研磨傷を生じさせやすい。一

方、同値が０．５°超の値となる結晶子の均質性に劣るアルミナ砥粒は、研磨特性が低下しやすく、被研磨面の研磨速度が低下しやすい。したがって、同値が前記範囲のアルミナ砥粒１００であれば、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制することができる。

[0027] 粉末Ｘ線回折パターンにおける入射角が２５°以上７５°以下の範囲内において回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が０．３°以上０．５°以下であるアルミナ砥粒の製造方法としては、ゾルゲルプロセスによるサブミクロンサイズのα－アルミナの製造方法が挙げられ、例えば、特表平１０－５１０２３８号公報、特表平１０－５０６６６９号公報、及び特表平１０－５０４３４８号公報に記載された製造方法が挙げられる。

[0028] アルミナ砥粒１００は、ケイ素のモル数をM_{Si}、アルミニウムのモル数をM_{Al}としたときに、M_{Si}/M_{Al}の値が０．０１以上０．２以下であり、好ましくは０．０１以上０．１５以下であり、より好ましくは０．０２以上０．１以下であり、特に好ましくは０．０３以上０．１以下である。アルミナ砥粒１００に含まれるケイ素とアルミニウムとのモル比（M_{Si}/M_{Al}）の値が前記範囲にあれば、アルミナ粒子１０の表面に均質で適度な膜厚のシラン化合物の被膜２０が形成されていると推測でき、被研磨面の研磨速度を低下させることなく、研磨傷の発生を抑制することができる。さらに、化学機械研磨用水系分散体中においてアルミナ砥粒１００の分散安定性が向上しやすい。

[0029] アルミナ砥粒１００の製造方法としては、平均一次粒径が１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下、かつ、粉末Ｘ線回折パターンにおける入射角が２５°以上７５°以下の範囲において回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が０．３°以上０．５°以下であるα－アルミナ粒子を水に分散させて、固形分濃度１質量％以上３０質量％以下のα－アルミナ粒子水分散液を調製する工程（ａ）と、前記α－アルミナ粒子水分散液に、前記α－アルミナ粒子の合計量を１００質量部としたときに１質量部以上５０質量部以下のアルコキシシラン化合物を添加する工程（ｂ）と、前記α－アルミナ粒子の表面にシラン

化合物の被膜を成長させる工程（ｃ）と、を含む方法が挙げられる。この製造方法によれば、アルミナ粒子の表面に均質で適度な膜厚のシラン化合物の被膜を形成することができる。そのため、研磨速度が低下することなく、被研磨面の研磨傷の発生を抑制することができ、さらには化学機械研磨用水系分散体中において分散安定性が向上しやすい。以下、アルミナ砥粒１００の製造方法の各工程について説明する。

[0030] ＜工程（ａ）＞

工程（ａ）は、平均一次粒径が１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下、かつ、粉末Ｘ線回折パターンにおける入射角が２５°以上７５°以下の範囲において回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が０．３°以上０．５°以下であるα－アルミナ粒子を水に分散させて、固形分濃度１質量％以上３０質量％以下のα－アルミナ粒子水分散液を調製する工程である。

[0031] 工程（ａ）で用いるα－アルミナ粒子の平均一次粒径は、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であるが、平均一次粒径が大きくなるほど、単位重量当たりの表面積が小さくなり、被膜が形成され難くなるので、３０ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることが好ましく、８５ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることがより好ましい。平均一次粒径が３０ｎｍ以上３００ｎｍ以下の範囲であれば、前記M_{Si}／M_{Al}の値が０．０１以上０．２以下の（Ａ）アルミナ砥粒を調製しやすくなり、分散安定性の点でも有利となる。α－アルミナ粒子の平均一次粒径は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて例えば１００個の粒子の一次粒子径を測定し、その平均値とすることができる。透過型電子顕微鏡としては、例えば、日立ハイテクノロジー社製　装置型番「ＨＩＴＡＣＨＩ Ｈ－７６５０」、日本電子社製　装置型番「ＪＥＭ２１００ＰＩｕｓ」等が挙げられる。

[0032] また、工程（ａ）で用いるα－アルミナ粒子は、粉末Ｘ線回折パターンにおける入射角が２５°以上７５°以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が０．３°以上０．５°以下である。この半値幅は、０．３°以上０．４°以下であることが好ましく、０．３２°以上０．３８

°以下がより好ましい。同値が０．３°未満の値となる結晶子が均質なα－アルミナ粒子は、被研磨面に研磨傷を生じさせやすい。一方、同値が０．５°超の値となる結晶子の均質性に劣るα－アルミナ粒子は、研磨特性が低下しやすく、被研磨面の研磨速度が低下しやすい。したがって、同値が前記範囲のα－アルミナ粒子であれば、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制することができる。

[0033] このようなα－アルミナ粒子の製造方法としては、ゾルゲルプロセスによるサブミクロンサイズのα－アルミナ粒子の製造方法が挙げられ、例えば、特表平１０－５１０２３８号公報、特表平１０－５０６６６９号公報、及び特表平１０－５０４３４８号公報に記載された製造方法が挙げられる。

[0034] α－アルミナ粒子を水に分散させる手段としては、特に制限されず、容器に水を秤量し、その容器にα－アルミナ粒子を徐々に投入して、マグネチックスターラー等の攪拌手段により全体が均一となるようにすればよい。α－アルミナ粒子のダマが残るような場合には、高速剪断攪拌機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ニーダー等の分散機を使用してもよい。

[0035] α－アルミナ粒子水分散液の固形分濃度は、１質量％以上３０質量％以下であるが、１質量％以上２０質量％以下であることが好ましい。α－アルミナ粒子水分散液の固形分濃度が前記範囲であれば、前記M_{Si}／M_{Al}の値が０．０１以上０．２以下の（Ａ）アルミナ砥粒を調製しやすくなる。また、アルミナ砥粒の凝集を抑制しつつ、均質な被膜を形成することができる。

[0036] α－アルミナ粒子水分散液には、触媒としてアンモニア水を添加することが好ましい。アンモニア水の添加量は、特に制限されないが、α－アルミナ粒子水分散液のｐＨが８～１２となるように調整するとよい。このようなｐＨ領域であれば、アンモニアが触媒として機能して、アルコキシシラン化合物のアルコキシル基が周囲環境に存在する水により加水分解されてヒドロキシル基となり、これが吸着、水素結合、または脱水結合によりα－アルミナ粒子の表面と結合する。このようにして、α－アルミナ粒子の表面がシラン化合物の被膜で被覆される。すなわち、「シラン化合物の被膜で被覆される

」とは、アルコキシシラン化合物由来のヒドロキシル基が、吸着、水素結合、または脱水結合によりアルミナ粒子の表面と結合することをいう。

[0037] ＜工程（ｂ）＞

工程（ｂ）は、前記α－アルミナ粒子水分散液に、前記α－アルミナ粒子の合計量を１００質量部としたときに１質量部以上５０質量部以下のアルコキシシラン化合物を添加する工程である。

[0038] 工程（ｂ）で用いるアルコキシシラン化合物としては、トリアルコキシシラン類が好ましい。トリアルコキシシラン類の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ｎ－プロピルトリエトキシシラン、ｉ－プロピルトリメトキシシラン、ｉ－プロピルトリエトキシシラン、ｎ－ブチルトリメトキシシラン、ｎ－ブチルトリエトキシシラン、ｎ－ペンチルトリメトキシシラン、ｎ－ヘキシルトリメトキシシラン、ｎ－ヘプチルトリメトキシシラン、ｎ－オクチルトリメトキシシラン、２－エチルヘキシルトリメトキシシラン、ｎ－デシルトリメトキシシラン、ｎ－ドデシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン、３，３，３－トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、３，３，３－トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、２－ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、２－ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、２－ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、２－ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、３－ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、３－ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、

３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、メチルトリアセチルオキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、３－アミノプロピルトリエトキシシラン及びＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。３－アミノプロピルトリエトキシシラン又はＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシランに由来する被膜が形成されたアルミナ砥粒は、研磨傷の発生がより抑制されやすく、さらに化学機械研磨用水系分散体中において分散安定性が向上しやすく好ましい。

[0039] 工程（ｂ）におけるアルコキシシラン化合物の添加量は、前記α－アルミナ粒子の合計量を１００質量部としたときに１質量部以上５０質量部以下であり、１０質量部以上３５質量部以下であることが好ましい。アルコキシシラン化合物の添加量が前記範囲であれば、アルミナ砥粒の凝集を抑制しつつ、前記M_{Si}/M_{Al}の値が０．０１以上０．２以下の（Ａ）アルミナ砥粒を調製しやすくなる。

[0040] ＜工程（ｃ）＞

工程（ｃ）は、前記α－アルミナ粒子の表面に前記アルコキシシラン化合物に由来するシラン化合物の被膜を成長させる工程である。具体的には、工程（ｂ）の後、アルコキシシラン化合物が添加されたα－アルミナ粒子水分散液を９０℃以下の温度で１～１０時間攪拌することにより、α－アルミナ粒子の表面にシラン化合物の被膜を成長させることができる。

[0041] 攪拌時のα－アルミナ粒子水分散液の温度の上限は、９０℃が好ましく、

７０℃がより好ましく、６０℃がさらに好ましく、５０℃がさらにより好ましく、４５℃が特に好ましい。一方、攪拌時のα－アルミナ粒子水分散液の温度の下限は、２０℃が好ましく、２５℃がより好ましく、３０℃がさらにより好ましく、３５℃が特に好ましい。前記範囲の温度でシラン化合物の被膜を成長させることにより、添加した触媒としてのアンモニアが飛散せず、アルミナ砥粒の表面に適度な強度を有する被膜を形成することができる。また、アルミナ砥粒の凝集を抑制しつつ、十分な膜厚のシラン化合物の被膜を有する（Ａ）アルミナ砥粒を調製することができる。

[0042] このようにして、α－アルミナ粒子の表面にシラン化合物の被膜を成長させることができるが、最後に室温まで冷却し、酸を添加してｐＨを１～６に調整することが好ましい。このようなｐＨ領域とすることで、被研磨面と（Ａ）アルミナ砥粒との相互作用を誘発させて、被研磨面の研磨速度をより向上できる場合がある。

[0043] （Ａ）成分の含有量の下限値は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、０．０５質量％が好ましく、０．１質量％がより好ましく、０．３質量％が特に好ましい。（Ａ）成分の含有量が前記値以上であると、被研磨面の研磨速度を向上できる場合がある。一方、（Ａ）成分の含有量の上限値は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、１０質量％が好ましく、５質量％がより好ましく、３質量％が特に好ましい。（Ａ）成分の含有量が前記値以下であると、貯蔵安定性が良好となりやすく、化学機械研磨工程において被研磨面の平坦性や研磨傷の低減を実現できる場合がある。

[0044] １．２．（Ｂ）酸化剤

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、（Ｂ）酸化剤（以下、「（Ｂ）成分」ともいう。）を含有する。本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体が（Ｂ）成分を含有することにより、被研磨面に存在する各種材料を酸化して脆弱な改質層を作り出すことができるため、被研磨面の研磨速度が向上する。

[0045] （Ｂ）酸化剤としては、被研磨面に存在する各種材料を酸化させるもので

あれば特に制限されないが、金属硝酸塩及び過酸化水素よりなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましく、金属硝酸塩であることがより好ましい。金属硝酸塩は、タングステン等の配線材料を酸化させる機能が特に高く、タングステン等の研磨速度を向上させることができる。

[0046] 金属硝酸塩としては、例えば、硝酸銅、硝酸コバルト、硝酸亜鉛、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸モリブデン、硝酸ビスマス、硝酸セリウム等が挙げられる。これらの中でも、硝酸銅及び硝酸鉄が好ましく、硝酸鉄であることがより好ましい。硝酸鉄は、これら金属硝酸塩の中でも特に高い酸化力を有するため、タングステン等をより高速で研磨することができる。これらの（Ｂ）成分は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0047] （Ｂ）成分の含有量の下限値は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、０．００１質量％が好ましく、０．００５質量％がより好ましく、０．０１質量％が特に好ましい。一方、（Ｂ）成分の含有量の上限値は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、１質量％が好ましく、０．８質量％がより好ましく、０．５質量％が特に好ましい。（Ｂ）成分の含有量が前記範囲にあると、配線材料、絶縁膜材料又はバリアメタル材料の研磨速度がより向上する。

[0048] １．３．（Ｃ）アミノ置換シラン及びその縮合体

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、（Ｃ）アミノ置換シラン及びその縮合体よりなる群から選択される少なくとも１種（以下、「（Ｃ）成分」ともいう。）を含有してもよい。本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体が（Ｃ）成分を含有すると、（Ａ）成分と（Ｃ）成分とが相互作用することにより、配線材料等の研磨速度を向上できる場合がある。さらに、（Ａ）成分と相互作用していない（Ｃ）成分は、（Ｃ）成分同士で縮合体を形成するものと推測される。この縮合体は、大きな正電荷を有していると推測されるため、表面電位が正となる（Ａ）成分の分散性及び分散安定性の向上に寄与する。その結果、被研磨面での研磨傷の発生を効果的に低減するこ

とができると考えられる。

[0049] （Ｃ）成分の具体例としては、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジプロポキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジイソプロポキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリプロポキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノイソブチルジメチルメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－１１－アミノウンデシルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルシラントリオール、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス［３－（トリメトキシシリル）プロピル］エチレンジアミン、（アミノエチルアミノエチル）フェニルトリメトキシシラン、（アミノエチルアミノエチル）フェニルトリエトキシシラン、（アミノエチルアミノエチル）フェニルトリプロポキシシラン、（アミノエチルアミノエチル）フェニルトリイソプロポキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェニルトリメトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェニルトリエトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェニルトリプロポキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェニルトリイソプロポキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノプロピルメチルジメトキシラン、Ｎ－β－（Ｎ－ビニルベンジルアミノエチル）－Ｎ－γ－（Ｎ－ビニルベンジル）－γ－アミノプロピル

トリメトキシシラン、Ｎ－β－（Ｎ－ジ（ビニルベンジル）アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β－（Ｎ－ジ（ビニルベンジル）アミノエチル）－Ｎ－γ－（Ｎ－ビニルベンジル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、メチルベンジルアミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジメチルベンジルアミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジルアミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジルアミノエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、３－（Ｎ－フェニル）アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス［３－（トリメトキシシリル）プロピル］エチレンジアミン、（アミノエチルアミノエチル）フェネチルトリメトキシシラン、（アミノエチルアミノエチル）フェネチルトリエトキシシラン、（アミノエチルアミノエチル）フェネチルトリプロポキシシラン、（アミノエチルアミノエチル）フェネチルトリイソプロポキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリメトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリエトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリプロポキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリイソプロポキシシラン、Ｎ－［２－［３－（トリメトキシシリル）プロピルアミノ］エチル］エチレンジアミン、Ｎ－［２－［３－（トリエトキシシリル）プロピルアミノ］エチル］エチレンジアミン、Ｎ－［２－［３－（トリプロポキシシリル）プロピルアミノ］エチル］エチレンジアミン、及びＮ－［２－［３－（トリイソプロポキシシリル）プロピルアミノ］エチル］エチレンジアミンが挙げられる。これらの中でも、配線材料等の研磨速度を向上させるとともに、被研磨面における研磨傷の発生を特に抑制するためには、アミノプロピルトリアルコキシシラン類であることが好ましく、上記類の中でも、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン及び３－アミノプロピルトリエトキシシランが好ましく、３－アミノプロピルトリエトキシシランがより好ましい。（Ｃ）成分は、１種単独で用いてもよいし、任意の割合で２種以上を組み合わせ

て用いてもよい。

[0050] 本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体が（Ｃ）成分を含有する場合、（Ｃ）成分の含有量の下限値は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、０．００５質量％が好ましく、０．０１質量％がより好ましく、０．０３質量％が特に好ましい。（Ｃ）成分の含有量が前記下限値以上であると、（Ａ）成分との相互作用が生じやすくなり、被研磨面の研磨速度をより向上できる場合がある。一方、（Ｃ）成分の含有量の上限値は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、１０質量％が好ましく、５質量％がより好ましく、１質量％が特に好ましい。（Ｃ）成分の含有量が前記上限値以下であると、研磨特性の低下が生じ難くなる場合がある。

[0051] １．４．その他の成分

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、主要な液状媒体である水の他に、必要に応じて、有機酸及びその塩、界面活性剤、含窒素複素環化合物、水溶性高分子、ｐＨ調整剤等を含有してもよい。

[0052] ＜水＞

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、主要な液状媒体として水を含有する。水としては、特に制限されるものではないが、純水が好ましい。水は、上述した化学機械研磨用水系分散体の構成材料の残部として配合されていればよく、水の含有量については特に制限はない。

[0053] ＜有機酸及びその塩＞

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、有機酸及びその塩よりなる群から選択される少なくとも１種を含有してもよい。有機酸及びその塩としては、配線材料等の元素からなるイオン又は原子に対して配位能力を有するものが好ましい。このような有機酸及びその塩としては、一分子内にヒドロキシル基を０～１個及びカルボキシル基を１～２個有するものがより好ましく、一分子内にヒドロキシル基を０～１個及びカルボキシル基を１～２個有し、かつ、第一酸解離定数ｐＫａが１．５～４．５であるものが特に好ましい。このような有機酸及びその塩であれば、配線材料等の表面に対する配

位能力が高いので、配線材料等に対する研磨速度を向上させることができる場合がある。

[0054] 有機酸の具体例としては、乳酸、酒石酸、フマル酸、グリコール酸、フタル酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、グルタル酸、コハク酸、安息香酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、キノリン酸、キナルジン酸、アミド硫酸；グリシン、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リシン、アルギニン、トリプトファン、芳香族アミノ酸、及び複素環型アミノ酸等のアミノ酸が挙げられる。これらの中でも、マレイン酸、コハク酸、乳酸、マロン酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸及びグリコール酸よりなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましく、マレイン酸及びマロン酸よりなる群から選ばれる少なくとも１種であることがより好ましい。有機酸は、１種単独で用いてもよいし、任意の割合で２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0055] また、有機酸塩の具体例としては、上記有機酸の塩であってもよく、化学機械研磨用水系分散体中で別途添加した塩基と反応して上記有機酸の塩となっていてもよい。このような塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）、コリン等の有機アルカリ化合物、及びアンモニア等が挙げられる。

[0056] ＜界面活性剤＞

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤を含有することにより、化学機械研磨用水系分散体に適度な粘性を付与できる場合がある。

[0057] 界面活性剤としては、特に制限されず、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹸、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩；アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩；高級アルコール硫酸エ

ステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸塩；パーフルオロアルキル化合物等の含フッ素系界面活性剤等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩及び脂肪族アンモニウム塩などが挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコール、アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物、アセチレンアルコール等の三重結合を有する非イオン性界面活性剤；ポリエチレングリコール型界面活性剤等が挙げられる。これらの界面活性剤は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0058] 本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは０．００１～５質量％であり、より好ましくは０．００１～３質量％であり、特に好ましくは０．０１～１質量％である。

[0059] ＜含窒素複素環化合物＞

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、含窒素複素環化合物を含有してもよい。含窒素複素環化合物を含有することにより、配線材料の過剰なエッチングを抑制し、かつ、研磨後の表面荒れを防ぐことができる場合がある。

[0060] 「含窒素複素環化合物」とは、少なくとも１個の窒素原子を有する複素五員環及び複素六員環から選択される少なくとも１種の複素環を含む有機化合物のことをいう。前記複素環としては、ピロール構造、イミダゾール構造、トリアゾール構造等の複素五員環；ピリジン構造、ピリミジン構造、ピリダジン構造、ピラジン構造等の複素六員環が挙げられる。これらの複素環は縮合環を形成していてもよい。具体的には、インドール構造、イソインドール構造、ベンゾイミダゾール構造、ベンゾトリアゾール構造、キノリン構造、イソキノリン構造、キナゾリン構造、シンノリン構造、フタラジン構造、キノキサリン構造、アクリジン構造等が挙げられる。このような構造を有する複素環化合物のうち、ピリジン構造、キノリン構造、ベンゾイミダゾール構

造またはベンゾトリアゾール構造を有する複素環化合物が好ましい。

[0061] 含窒素複素環化合物の具体例としては、アジリジン、ピリジン、ピリミジン、ピロリジン、ピペリジン、ピラジン、トリアジン、ピロール、イミダゾール、インドール、キノリン、イソキノリン、ベンゾイソキノリン、プリン、プテリジン、トリアゾール、トリアゾリジン、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール等が挙げられ、さらに、これらの骨格を有する誘導体が挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール、トリアゾール、イミダゾール及びカルボキシベンゾトリアゾールが好ましい。これらの含窒素複素環化合物は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0062] 本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体が含窒素複素環化合物を含有する場合、含窒素複素環化合物の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、好ましくは０．０５～２質量％であり、より好ましくは０．１～１質量％であり、特に好ましくは０．２～０．６質量％である。

[0063] ＜水溶性高分子＞

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、水溶性高分子を含有してもよい。水溶性高分子を含有することにより、配線材料等の被研磨面に吸着して研磨摩擦を低減できる場合がある。水溶性高分子としては、ポリカルボン酸が好ましく、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、及びこれらの共重合体がより好ましい。これらの水溶性高分子は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0064] 水溶性高分子の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは１，０００以上１，０００，０００以下であり、より好ましくは３，０００以上８００，０００以下である。水溶性高分子の重量平均分子量が前記範囲にあると、配線材料等の被研磨面に吸着しやすくなり、研磨摩擦をより低減できる場合がある。その結果、被研磨面における研磨傷の発生をより効果的に低減することができる場合がある。なお、「重量平均分子量（Ｍｗ）」とは、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって測定されたポリエチレング

リコール換算の重量平均分子量のことを指す。

[0065] 本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体が水溶性高分子を含有する場合、水溶性高分子の含有量は、化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、０．０１～１質量％が好ましく、０．０３～０．５質量％がより好ましい。

[0066] なお、水溶性高分子の含有量は、水溶性高分子の重量平均分子量（Ｍｗ）にも依存するが、化学機械研磨用水系分散体の粘度が１０ｍＰａ・ｓ未満となるように調整することが好ましい。化学機械研磨用水系分散体の粘度が１０ｍＰａ・ｓ未満であると、配線材料等を高速で研磨しやすく、粘度が適正であるため研磨布上に安定して化学機械研磨用水系分散体を供給することができる。

[0067] ＜ｐＨ調整剤＞

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、ｐＨを１以上６以下に調整するために、ｐＨ調整剤を含有してもよい。ｐＨ調整剤としては、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸及びこれらの塩；水酸化カリウム、エチレンジアミン、ＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド）、アンモニア等の塩基性化合物が挙げられ、これらの１種以上を用いることができる。

[0068] １．５．ｐＨ

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体のｐＨ値は１以上６以下であり、１以上３．５以下であることが好ましく、１以上３以下であることがより好ましい。ｐＨ値が前記範囲であると、被研磨面に生じる研磨傷を低減しやすくなる。また、ｐＨが前記範囲であると、被研磨面にタングステンが含まれている場合、（Ａ）成分とタングステンとが接触しやすくなる結果、タングステンが含まれている被研磨面の研磨速度を向上させることができる。

[0069] また、ｐＨが前記範囲にあれば、タングステンが含まれている被研磨面の研磨速度を向上させつつ、窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化ケイ素、窒化チタン、及び窒化タンタル等の材料が含まれている被研磨面の研磨速度も向上させることが

できる。これらの材料の中でも、窒化ケイ素及び／又は二酸化ケイ素が含有されている被研磨面の研磨速度を特に向上させることができる。

[0070] なお、本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体のｐＨは、例えば、前記（Ｂ）成分、前記（Ｃ）成分、有機酸及びその塩、並びにｐＨ調整剤等の添加量を適宜増減することにより調整することができる。

[0071] 本発明において、ｐＨとは、水素イオン指数のことを指し、その値は、２５℃、１気圧の条件下で市販のｐＨメーター（例えば、株式会社堀場製作所製、卓上型ｐＨメーター）を用いて測定することができる。

[0072] １．６．化学機械研磨用水系分散体の調製方法

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、水等の液状媒体に前述した各成分を溶解または分散させることにより調製することができる。溶解または分散させる方法は、特に制限されず、均一に溶解または分散できればどのような方法を適用してもよい。また、前述した各成分の混合順序や混合方法についても特に制限されない。

[0073] また、本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、濃縮タイプの原液として調製し、使用時に水等の液状媒体で希釈して使用することもできる。

[0074] １．７．用途

本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、上述したように表面にシラン化合物の被膜を形成することにより適度な硬度を有する（Ａ）アルミナ砥粒を含有するため、半導体装置の配線形成時に行われる化学機械研磨において、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制することができる。

[0075] また、本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、被研磨面と（Ａ）アルミナ砥粒との相互作用を誘発させることで、被研磨面の研磨速度をより向上できる。本実施形態に係る化学機械研磨用水系分散体は、特に窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、タングステン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化ケイ素、窒化チタン、及び窒化タンタル等が含有される被研磨面を化学機械研磨するための研磨材料として好適であり、これ

らの中でもタングステンが含有される被研磨面を化学機械研磨するための研磨材料として特に好適である。

[0076] 上述の化学機械研磨には、例えば図２に示すような研磨装置２００を用いることができる。図２は、研磨装置２００を模式的に示した斜視図である。上述の化学機械研磨では、スラリー供給ノズル４２からスラリー（化学機械研磨用水系分散体）４４を供給し、かつ研磨布４６が貼付されたターンテーブル４８を回転させながら、基板５０を保持したキャリアーヘッド５２を当接させることにより行う。なお、図２には、水供給ノズル５４およびドレッサー５６も併せて示してある。

[0077] キャリアーヘッド５２の研磨荷重は、０．７～７０ｐｓｉの範囲内で選択することができ、好ましくは１．５～３５ｐｓｉである。また、ターンテーブル４８及びキャリアーヘッド５２の回転数は１０～４００ｒｐｍの範囲内で適宜選択することができ、好ましくは３０～１５０ｒｐｍである。スラリー供給ノズル４２から供給されるスラリー（化学機械研磨用水系分散体）４４の流量は、１０～１，０００ｍＬ／分の範囲内で選択することができ、好ましくは５０～４００ｍＬ／分である。

[0078] 市販の研磨装置としては、例えば、荏原製作所社製、型式「ＥＰＯ－１１２」、「ＥＰＯ－２２２」；ラップマスターＳＦＴ社製、型式「ＬＧＰ－５１０」、「ＬＧＰ－５５２」；アプライドマテリアル社製、型式「Ｍｉｒｒａ」、「Ｒｅｆｌｅｘｉｏｎ」；Ｇ＆Ｐ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ社製、型式「ＰＯＬＩ－４００Ｌ」；ＡＭＡＴ社製、型式「Ｒｅｆｌｅｘｉｏｎ　ＬＫ」；ＦＩＬＴＥＣ社製、型式「ＦＬＴｅｃ－１５」等が挙げられる。

[0079] ２．実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、本実施例における「部」及び「％」は、特に断らない限り質量基準である。

[0080] ２．１．アルミナ砥粒の製造例

＜製造例１＞

Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ　Ｃｅｒａｍｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．製品名「７９９２アルミナ分散液」に水を加えて、アルミナ換算で２７．４７ｇ／Ｌの分散液を調製した。この分散液５００ｍＬをフラスコに入れ撹拌子を用いて撹拌しながら、ｐＨが１０．３になるまで５ｗｔ％のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で３０分間撹拌後、３－アミノプロピルトリエトキシシラン（ＡＰＴＥＳ）１．７７ｇ（アルミニウムに対するケイ素のモル比は０．０６）を加えた。次に、４０℃に昇温して４０℃で５時間撹拌した。次いで、室温まで冷却し、７０％硝酸をｐＨ３．０になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液Ａを得た。なお、ＸＲＦ半値幅については、被覆前のアルミナ粒子で測定した値を示した。他の評価は、得られたシラン化合物で被覆されたアルミナ砥粒分散液を用いて下記の手法で実施した。その結果を下表１に示す。

[0081] ＜製造例２＞

Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ　Ｃｅｒａｍｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．製品名「７９９２アルミナ分散液」に水を加えて、アルミナ換算で２７．４７ｇ／Ｌの分散液を調製した。この分散液５００ｍＬをフラスコに入れ撹拌子を用いて撹拌しながら、ｐＨが１０．３になるまで５ｗｔ％のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で３０分間撹拌後、３－アミノプロピルトリエトキシシラン（ＡＰＴＥＳ）２．６６ｇ（アルミニウムに対するケイ素のモル比は０．０９）を加えた。次に、４０℃に昇温して４０℃で５時間撹拌した。次いで、室温まで冷却し、７０％硝酸をｐＨ３．０になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液Ｂを得た。各種評価は製造例１と同様に実施した。その結果を下表１に示す。

[0082] ＜製造例３＞

Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ　Ｃｅｒａｍｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．製品名「７９９２アルミナ分散液」に水を加えて、アルミナ換算で２７．４７ｇ／Ｌの分散液を調製した。この分散液５００ｍＬをフラスコに入れ

撹拌子を用いて撹拌しながら、ｐＨが１０．３になるまで５ｗｔ％のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で３０分間撹拌後、３－アミノプロピルトリエトキシシラン（ＡＰＴＥＳ）０．８９ｇ（アルミニウムに対するケイ素のモル比は０．０３）を加えた。次に、４０℃に昇温して４０℃で５時間撹拌した。次いで、室温まで冷却し、７０％硝酸をｐＨ３．０になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液Ｃを得た。各種評価は製造例１と同様に実施した。その結果を下表１に示す。

[0083] ＜製造例４＞

Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ　Ｃｅｒａｍｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．製品名「７９９２アルミナ分散液」に水を加えて、アルミナ換算で２７．４７ｇ／Ｌの分散液を調製した。この分散液５００ｍＬをフラスコに入れ撹拌子を用いて撹拌しながら、ｐＨが１０．３になるまで５ｗｔ％のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で３０分間撹拌後、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（ＡＡＰＴＭＳ）１．７８ｇ（アルミニウムに対するケイ素のモル比は０．０６）を加えた。次に、４０℃に昇温して４０℃で５時間撹拌した。次いで、室温まで冷却し、７０％硝酸をｐＨ３．０になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液Ｄを得た。各種評価は製造例１と同様に実施した。その結果を下表１に示す。

[0084] ＜製造例５＞

Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ　Ｃｅｒａｍｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．製品名「ＧＥＮ　４－Ｈ」アルミナ分散液に水を加えて、アルミナ換算で２７．４７ｇ／Ｌの分散液を調製した。この分散液５００ｍＬをフラスコに入れ撹拌子を用いて撹拌しながら、ｐＨが１０．３になるまで５ｗｔ％のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で３０分間撹拌後、３－アミノプロピルトリエトキシシラン（ＡＰＴＥＳ）２．６６ｇ（アルミニウムに対するケイ素のモル比は０．０９）を加えた。次に、４０℃に昇温して４０℃

で５時間撹拌した。次いで、室温まで冷却し、７０％硝酸をｐＨ３．０になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液Ｅを得た。各種評価は製造例１と同様に実施した。その結果を下表１に示す。

[0085] ＜製造例６＞

Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ Ｃｅｒａｍｉｃ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．製品名「７９９２アルミナ分散液」に水を加えて、アルミナ換算で２７．４７ｇ／Ｌの分散液を調製した。この分散液５００ｍＬをフラスコに入れ撹拌子を用いて撹拌しながら、ｐＨが１０．３になるまで５ｗｔ％のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で３０分間撹拌後、３－アミノプロピルトリエトキシシラン（ＡＰＴＥＳ）０．１８ｇ（アルミニウムに対するケイ素のモル比は０．００６）を加えた。次に、４０℃に昇温して４０℃で５時間撹拌した。次いで、室温まで冷却し、７０％硝酸をｐＨ３．０になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液Ｆを得た。この場合、シラン化合物の被膜が薄すぎたため、ＴＥＭによる膜厚の測定は不能であった。各種評価は製造例１と同様に実施した。その結果を下表１に示す。

[0086] ＜製造例７＞

住友化学社製アルミナ粒子「ＡＡ－０４」に水を加えて、アルミナ換算で２７．４７ｇ／Ｌの分散液を調製した。この分散液５００ｍＬをフラスコに入れ撹拌子を用いて撹拌しながら、ｐＨが１０．３になるまで５ｗｔ％のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で３０分間撹拌後、３－アミノプロピルトリエトキシシラン（ＡＰＴＥＳ）０．６ｇ（アルミニウムに対するケイ素のモル比は０．０２）を加えた。次に、４０℃に昇温して４０℃で５時間撹拌した。次いで、室温まで冷却し、７０％硝酸をｐＨ３．０になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液Ｇを得た。製造例１と同様、被膜の膜厚は５ｎｍであった。各種評価は製造例１と同様に実施した。その結果を下表１に示す。

[0087] ２．２．アルミナ砥粒の物性評価

＜平均一次粒径及び膜厚の測定＞

上記で得られたアルミナ砥粒について、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）（日立ハイテクノロジー社製　装置型番「ＨＩＴＡＣＨＩ　Ｈ－７６５０」）を用いて１００個の粒子の一次粒子径を測定し、平均一次粒径を算出した。また、アルミナ砥粒の表面に形成された被膜の膜厚は、ＴＥＭのスケールゲージを用いて、上記で得られたアルミナ砥粒の膜厚の最大値を１００サンプル測定した値の平均値として求めた。その結果を下表１に示す。

[0088] ＜Ｘ線回折強度測定＞

アルミナ砥粒の粉末Ｘ線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅は、以下の条件で測定した。

・装置：全自動水平型多目的Ｘ線回折装置ＳｍａｒｔＬａｂ（リガク社製）

・Ｘ線源：ＣｕＫα　３ｋｗ（水冷）

・測定方法：ガラス試料板を用いた粉末法

・スリット：ＰＢ中分解能

・測定範囲：１５ｄｅｇ－１２０ｄｅｇ

・ステップ：０．０５ｄｅｇ

・スキャンスピード：０．５ｄｅｇ／ｍｉｎ（連続）

[0089] ＜M_{Si}／M_{Al}の測定＞

得られたアルミナ砥粒のアルミニウムとケイ素のモル比の測定は以下の方法により行った。上記で得られたアルミナ砥粒分散液を十分に乾燥させてアルミナ砥粒粉体を得た後、同乾燥粉体０．１ｇに１０ｇのテトラエトキシシランと０．１ｇの水酸化カリウムを加えて１時間加熱還流させた。上記工程で得られた液体成分を１ｈＰａの減圧下で留去した後、ガスクロマトグラフ（装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製７８９０、カラム：ＢＰＸ－５　３０ｍ×２５０μｍ×０．２５μｍ）を用いて、３－アミノプロピルトリエトキシシラン又はＮ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシランを定量し、モル数を求めることによりケイ素のモ

ル数を算出した。一方、上記加熱還流工程後の残留物を水酸化カリウム水溶液で洗浄することでケイ素成分を完全に溶かし除去した後、純水で洗浄した。この洗浄液と粒子との分離は、遠心分離機（日立工機社製ＣＰ６５β）を用い、温度２５℃、４０００ｒｐｍの条件下で１時間処理することにより行った。洗浄後の粒子の重量からアルミニウム原子のモル数を算出した。上記で得られたアルミニウムとケイ素のモル数からモル比を求めた。

[0090] ２．３．化学機械研磨用水系分散体の調製

下表１に記載のアルミナ砥粒分散液を下表１に記載の砥粒添加量となるように容量１リットルのポリエチレン製の瓶に投入し、これに下表１に記載の化合物を添加し、合計１００質量部となるように水を加え、十分に攪拌した。その後、必要に応じてｐＨ調整剤を添加し、ｐＨを下表１に示す値となるように調整した。その後、孔径０．３μｍのフィルターで濾過し、各化学機械研磨用水系分散体を得た。

[0091] ２．４．化学機械研磨用水系分散体の評価

＜平均二次粒径の測定＞

上記で得られた化学機械研磨用水系分散体に含まれるアルミナ砥粒の平均二次粒径を、ＤＬＳ（堀場製作所社製、動的光散乱式　粒径分布測定装置、型番「ＬＢ５５０」）を用いて測定した。その結果を下表１に示す。

[0092] ＜ゼータ電位の測定＞

上記で得られた化学機械研磨用水系分散体に含まれるアルミナ砥粒の表面電荷（ゼータ電位）を、超音波方式粒度分布・ゼータ電位測定装置（Ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製、型式「ＤＴ－１２００」）を用いて測定した。その結果を下表１に示す。

[0093] ＜分散液安定性の評価＞

上記で得られた化学機械研磨用水系分散体を、スチロール棒瓶に２０ｍＬ採取して1気圧、２５℃で静置した。粒子が分散し白色に見える化学機械研磨用水系分散体の上層部に、粒子が沈降して粒子が存在しなくなることにより生成する透明層が発現するまでの時間を分散液安定性として比較評価した。

[0094] ＜研磨速度の評価＞

上記で得られた化学機械研磨用水系分散体を使用し、シリコン酸化膜付基板（シリコン酸化膜１５００ｎｍ付の辺長４ｃｍの正方形のシリコン基板）、窒化ケイ素膜付基板（窒化ケイ素膜２００ｎｍの辺長４ｃｍの正方形のシリコン基板）、タングステン膜付基板（タングステン膜３５０ｎｍの辺長４ｃｍの正方形のシリコン基板）を、化学機械研磨装置「Ｐｏｌｉ－４００Ｌ」（Ｇ＆Ｐ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）を用いて、下記の条件で化学機械研磨を実施した。

（研磨条件）

・研磨パッド：ニッタ・ハース株式会社製、型番「ＩＣ１０００　ＸＹ－Ｐ」

・キャリアーヘッド荷重：１２９ｇ／ｃｍ^2

・定盤回転数：１００ｒｐｍ

・研磨ヘッド回転数：９０ｒｐｍ

・化学機械研磨用水系分散体供給量：１００ｍＬ／分

なお、シリコン酸化膜、窒化ケイ素膜、及びタングステン膜の研磨速度は、下記計算式を用いて算出した。

・研磨速度（Å／分）＝研磨量（Å）／研磨時間（分）

[0095] ＜欠陥評価＞

ポリエチレン製容器に下表２に示す組成となるように各成分を添加し、全成分の合計量が１００質量部となるように純水で調整した。次いで、下表２に示すｐＨとなるようにｐＨメーターで確認しながら、撹拌下に５質量％硝酸水溶液で調整することで、各欠陥評価用組成物を調製した。

[0096] 上記で得られた欠陥評価用組成物を使用し、シリコン酸化膜付基板（シリコン酸化膜１５００ｎｍ付の辺長４ｃｍの正方形のシリコン基板）を、化学機械研磨装置「Ｐｏｌｉ－４００Ｌ」（Ｇ＆Ｐ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）を用いて、下記の条件で化学機械研磨を実施した。

・研磨パッド：ニッタ・ハース株式会社製、型番「ＩＣ１０００　ＸＹ－Ｐ

」

・キャリアーヘッド荷重：１２９ｇ／ｃｍ^2

・定盤回転数：１００ｒｐｍ

・研磨ヘッド回転数：９０ｒｐｍ

・欠陥評価用組成物供給量：１００ｍＬ／分

[0097] 上記の組成物を用いて、研磨が行われたシリコン酸化膜基板について、欠陥検査装置（ニコン製　Ｅｃｌｉｐｓｅ　Ｌ２００Ｎ）を用いて、１０μｍ以上の大きさの欠陥面積を測定した。全基板面積に対する前記測定された欠陥面積の比率（以下、「欠陥面積率」ともいう。）を計算した。比較例１で示す、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ　Ｃｅｒａｍｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．製品名「７９９２アルミナ分散液」を用いて研磨したシリコン酸化膜基板の欠陥面積率を基準（欠陥面積率＝１００％）として用いて、下記式により欠陥率を求めた。欠陥率が７０％以下である場合、良好であると判断することができる。

・欠陥率（％）＝（欠陥面積率（％）／７９９２アルミナ分散液の欠陥面積率（％））×１００

[0098] ２．５．評価結果

各アルミナ砥粒分散液の物性、各化学機械研磨用組成物の組成、物性、及び評価結果を下表１～下表２に示す。

[0099]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
アルミナ砥粒分散液物性	アルミナ砥粒分散液の種類	A	B	C	D	E	A	A	7992分散液	F	GEN 4-H	A	G
	平均一次粒径(nm)	120	126	112	126	90	120	120	110	110	80	120	460
	XRF半値幅(deg)	0.3315	0.3315	0.3315	0.3315	0.3378	0.3315	0.3315	0.3315	0.3315	0.3378	0.3315	0.2685
	アルコキシシラン化合物の種類	APTES	APTES	APTES	AAPTMS	APTES	APTES	APTES	–	APTES	–	APTES	APTES
	M_{Si}/M_{Al}(モル比)	0.06	0.09	0.03	0.06	0.09	0.06	0.06	–	0.006	–	0.06	0.02
	膜厚(nm)	5	8	2	8	5	5	5	–	–	–	5	5
	pH	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
化学機械研磨用水系分散体組成	砥粒(質量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	硝酸鉄(質量部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	–	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	過酸化水素(質量部)	–	–	–	–	–	–	1.5	–	–	–	–	–
	水(質量部)	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	pH	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	6.0	2.5	2.5	2.5	2.5	9.0	2.5
化学機械研磨用水系分散体物性	分散液安定性(時間)	>1day	>1day	>1day	>1day	>1day	>1day	>1day	>1day	>1day	>1day	>1day	30min.
	平均二次粒径(nm)	190	190	190	190	125	190	190	176	179	115	210	620
	ゼータ電位(mV)	41	42	40	43	40	41	41	65	56	47	41	42
研磨速度評価結果	シリコン酸化膜研磨速度(Å/分)	27	24	31	1	11	185	29	22	21	20	989	40
	シリコン窒化膜研磨速度(Å/分)	15	15	27	7	4	876	17	27	25	15	374	31
	タングステン膜研磨速度(Å/分)	397	401	442	409	428	200	345	437	430	431	50	450

[0100]

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
欠陥評価用水系分散体組成	欠陥評価用組成物のpH	3	3	3	3	3	6	3	3	3	3	9	3
	アルミナ砥粒分散液の種類	A	B	C	D	E	A	A	7992分散液	F	GEN 4-H	A	G
	砥粒添加量(質量部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	過酸化水素(質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	水(質量部)	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
欠陥率評価	欠陥率(%)	59	36	68	70	47	57	60	100	90	90	65	250

[0101] 上表１～上表２において、各成分の数値は質量部を表す。各実施例及び各比較例において、表中の化学機械研磨用水系分散体中の各成分の合計量は１

００質量部となる。上表１～上表２に記載されたアルミナ砥粒分散液及びアルコキシシラン化合物の略称は以下の通りである。

[0102] ＜アルミナ砥粒分散液＞

・７９９２分散液：製品名「７９９２アルミナ分散液」、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ　Ｃｅｒａｍｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．製

・ＧＥＮ　４－Ｈ：製品名、Ｓａｉｎｔ－Ｇｏｂａｉｎ　Ｃｅｒａｍｉｃ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．製、アルミナ分散液

＜アルコキシシラン化合物＞

・ＡＰＴＥＳ：東京化成工業株式会社製、３－アミノプロピルトリエトキシシラン

・ＡＡＰＴＭＳ：東京化成工業株式会社製、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン

[0103] 実施例１～７の本願発明に係る化学機械研磨用水系分散体では、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒を使用することで、化学機械研磨用水系分散体の分散安定性に優れ、配線材料であるタングステン膜を高速で研磨できることがわかった。さらに、実施例１～７の欠陥評価用組成物によれば、基板の被研磨面の欠陥率を低減できることがわかった。

[0104] 比較例１は、砥粒としてシラン化合物の被膜で被覆されていないアルミナ砥粒を含有する化学機械研磨用水系分散体を使用した例である。この場合の欠陥評価では、シラン化合物の被膜で被覆されていないアルミナ砥粒の使用による研磨後基板の欠陥率が大きかった。

[0105] 比較例２は、通常の粒子表面処理に用いられる量まで合成時モノマー量を減量した時の例である。アルミナ砥粒表面にはポリマー被覆層は観察されなかった。欠陥評価では、シラン化合物の被膜が十分に形成されていないアルミナ砥粒の使用により、研磨後基板の欠陥面積率が未被覆アルミナ（比較例１）に近く、実施例１～７に比べてかなり大きかった。

[0106] 比較例３は、砥粒としてシラン化合物の被膜で被覆されていない小粒径アルミナ粒子を含有する化学機械研磨用水系分散体を使用した例である。この

場合には、欠陥評価では、シラン化合物の被膜で被覆されていない大粒径アルミナ粒子の使用（比較例１）と比較して、研磨後基板の欠陥率が小さかったが、ポリマー被覆したアルミナ砥粒（実施例１）と比べると欠陥率が大きかった。

[0107] 比較例４は、砥粒として実施例１と同じシラン化合物で被覆したアルミナ砥粒を使用した例であるが、ｐＨが９である化学機械研磨用組成物を使用している。シラン化合物で被覆されたアルミナ砥粒のゼータ電位の絶対値が小さくなり、これらの砥粒同士が凝集してしまうため、タングステン膜の研磨速度が小さくなったが、シリコン酸化膜と窒化ケイ素膜の研磨速度が大きくなった。また、砥粒の凝集によりシリコン酸化膜表面の欠陥率が増大した。

[0108] 比較例５は、砥粒として実施例１の合成法と同様に、住友化学社製の焼成アルミナＡＡ-０４を用いたシラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒を含有する化学機械研磨用水系分散体を使用した例である。ＸＲＦ半値幅が０．２６８５と実施例よりも小さく、他の実施例と比べて結晶の単位が大きいと推定される。そのため、欠陥率が２５０％と著しく大きくなった。また、分散液の安定性が著しく悪くなった。

[0109] 本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

符号の説明

[0110] １０…アルミナ砥粒（コア部）、１２…シラン化合物の被膜（シェル部）、４２…スラリー供給ノズル、４４…スラリー（化学機械研磨用水系分散体）、４６…研磨布、４８…ターンテーブル、５０…基板、５２…キャリアーヘ

ッド、５４…水供給ノズル、５６…ドレッサー、１００…アルミナ砥粒、２００…研磨装置

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）少なくとも表面の一部がシラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒と、

（Ｂ）酸化剤と、

を含有し、

前記（Ａ）成分における、ケイ素のモル数をM_{Si}、アルミニウムのモル数をM_{Al}としたときに、M_{Si}/M_{Al}の値が０．０１以上０．２以下であり、

前記（Ａ）成分は、粉末Ｘ線回折パターンにおける入射角が２５°以上７５°以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が０．３°以上０．５°以下であり、

ｐＨが１以上６以下である、化学機械研磨用水系分散体。

[請求項2] 前記（Ａ）成分の平均一次粒径が３０ｎｍ以上３００ｎｍ以下である、請求項１に記載の化学機械研磨用水系分散体。

[請求項3] 前記（Ａ）成分における、シラン化合物の被膜の膜厚が１ｎｍ以上１０ｎｍ以下である、請求項１または請求項２に記載の化学機械研磨用水系分散体。

[請求項4] タングステンを含有する基板研磨用である、請求項１ないし請求項３のいずれか一項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

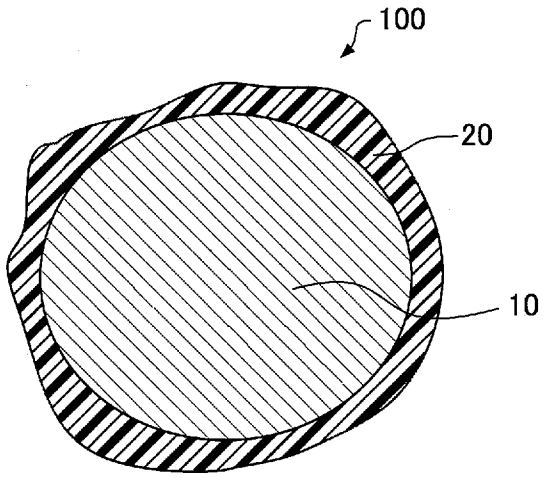
[請求項5] 前記基板が、窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化チタン、及び窒化タンタルから選択される１種以上をさらに含有する、請求項４に記載の化学機械研磨用水系分散体。

[請求項6] 請求項１ないし請求項３のいずれか一項に記載の化学機械研磨用水系分散体を用いて、タングステンを含有する基板を研磨する工程を含む、化学機械研磨方法。

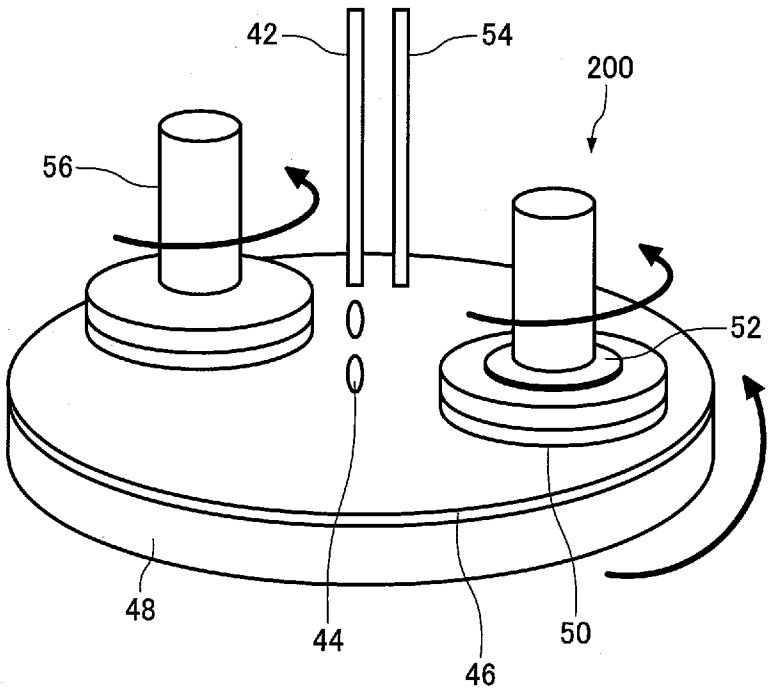
[請求項7] 前記基板が、窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化チタン、及び窒化タンタル

から選択される１種以上をさらに含有する、請求項６に記載の化学機械研磨方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/031891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C01F7/02(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)
Int. Cl. H01L21/304, B24B37/00, C01F7/02, C09K3/14

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 2009-062244 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 26 March 2009, paragraphs [0020]-[0069] (Family: none)	1-7
Y	JP 2014-181159 A (TOKUYAMA CORPORATION) 29 September 2014, paragraphs [0024], [0025] (Family: none)	1-7
Y	JP 2010-197479 A (SEIKO EPSON CORP.) 09 September 2010, paragraphs [0028]-[0030] (Family: none)	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
04.09.2019	17.09.2019
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/JP2019/031891

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 2003-512501 A (SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC.) 02 April 2003, paragraphs [0001]-[0005], [0053]-[0057] & WO 2001/029145 A1, page 1, line 3, to page 2, line 14, page 16, line 6, to page 17, line 24 & EP 1228159 A1 & CN 1379803 A & KR 10-2002-0042869 A	1-7
Y	WO 2018/147074 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 16 August 2018, paragraphs [0027]-[0032] (Family: none)	1-7
A	JP 2003-511850 A (SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC.) 25 March 2003, entire text, all drawings & US 6258137 B1, entire text, all drawings & EP 554908 A1 & DE 69303383 T2 & CN 1377395 A	1-7
A	JP 2009-504561 A (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) 05 February 2009, entire text, all drawings & US 2009/0302138 A1, entire text, all drawings & WO 2007/009577 A1	1-7
A	JP 7-315832 A (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.) 05 December 1995, entire text, all drawings (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３１８９１

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(2012.01)i, C01F7/02(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, C01F7/02, 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	１９７１－２０１９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 2009-062244 A (日産自動車株式会社) 2009.03.26, 段落［００２０］－［００６９］（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2014-181159 A (株式会社トクヤマ) 2014.09.29, 段落［００２４］－［００２５］（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2010-197479 A (セイコーエプソン株式会社) 2010.09.09, 段落［００２８］－［００３０］（ファミリーなし）	1-7

☑　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	国際調査報告の発送日
０４．０９．２０１９	１７．０９．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　５Ｏ　３９５２
李　哲次
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	JP 2003-512501 A (サンーゴバン セラミックス アンド プラスティクス, インコーポレイティド) 2003.04.02, 段落［０００１］－［０００５］、［００５３］－［００５７］ & WO 2001/029145 A1, 第１頁３行－第２頁１４行、第１６頁６行－第１７頁２４行 & EP 1228159 A1 & CN 1379803 A & KR 10-2002-0042869 A	1-7
Y	WO 2018/147074 A1 (日立化成株式会社) 2018.08.16, 段落［００２７］－［００３２］（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2003-511850 A (サンーゴバン セラミックス アンド プラスティクス, インコーポレイティド) 2003.03.25, 全文、全図 & US 6258137 B1, 全文、全図 & EP 554908 A1 & DE 69303383 T2 & CN 1377395 A	1-7
A	JP 2009-504561 A (クラリアント・インターナショナル・リミテッド) 2009.02.05, 全文、全図 & US 2009/0302138 A1, 全文、全図 & WO 2007/009577 A1	1-7
A	JP 7-315832 A (触媒化成工業株式会社) 1995.12.05, 全文、全図（ファミリーなし）	1-7