



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0037338
(43) 공개일자 2020년04월08일

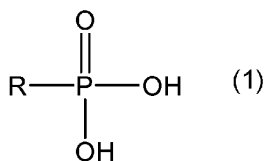
- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/14 (2006.01) B24B 37/04 (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01) H01L 21/3105 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C09K 3/1454 (2013.01)
B24B 37/044 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7006122</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년08월30일
심사청구일자 2020년03월02일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년03월02일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/032133</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/044978
국제공개일자 2019년03월07일</p> <p>(30) 우선권주장
PCT/JP2017/031087 2017년08월30일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
히타치가세이가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고</p> <p>(72) 발명자
마쓰모토 다카아키
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내
이와노 도모히로
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내
하세가와 도모야스
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내</p> <p>(74) 대리인
유미특허법인</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 슬러리 및 연마 방법

(57) 요약

지립(砥粒)과, 액상(液狀) 매체와, 하기 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 함유하고, 지립이, 제1 입자와, 상기 제1 입자에 접촉된 제2 입자를 포함하고, 제1 입자가 세륨 산화물을 함유하고, 제2 입자가 4가의 금속 원소의 수산화물을 함유하는, 슬러리.



[식(1) 중, R은, 수산기 또는 1가의 유기기를 나타낸다.]

(52) CPC특허분류

H01L 21/30625 (2013.01)

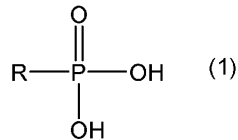
H01L 21/31051 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

지립(砥粒)과, 액상(液狀) 매체와, 하기 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 함유하고,
상기 지립이, 제1 입자와, 상기 제1 입자에 접촉된 제2 입자를 포함하고,
상기 제1 입자가 세륨 산화물을 함유하고,
상기 제2 입자가 4가의 금속 원소의 수산화물을 함유하는, 슬러리:



[상기 식(1) 중에서, R은 수산기 또는 1가의 유기기를 나타냄].

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 4가의 금속 원소의 수산화물이, 희토류 금속 원소의 수산화물 및 지르코늄의 수산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 슬러리.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 지립의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.01~10 질량%인, 슬러리.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(1)으로 표시되는 화합물의 염이 암모늄염을 포함하는, 슬러리.

청구항 5

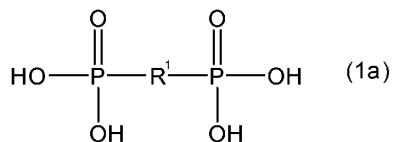
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(1)으로 표시되는 화합물의 염이, 상기 R이 수산기인 화합물의 염을 포함하는, 슬러리.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(1)으로 표시되는 화합물의 염이, 하기 식(1a)으로 표시되는 화합물의 염을 포함하는, 슬러리:



[상기 식(1a) 중에서, R¹은 2가의 유기기를 나타냄].

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량이, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.001~0.1 질량%인,

슬러리.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
산화규소를 포함하는 피연마체를 연마하기 위해 사용되는, 슬러리.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 슬러리를 사용하여 피연마체를 연마하는 공정을 포함하는, 연마 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 슬러리 및 연마 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 반도체 소자 제조 공정에서는, 고밀도화 및 미세화를 위한 가공 기술의 중요성이 점점 높아지고 있다. 가공 기술의 하나인 CMP(케미컬·메카니컬·폴리싱: 화학적기계적 연마) 기술은, 반도체 소자의 제조 공정에 있어서, 셸로우트렌치분리(Shallow Trench Isolation, 이하 「STI」라고 함)의 형성, 프리메탈 절연 재료 또는 층간 절연 재료로 이루어지는 절연부의 평탄화, 플러그 또는 매립 금속 배선의 형성 등에 필수적인 기술이 되고 있다.

[0003] 가장 다용(多用)되고 있는 연마액으로서, 예를 들면, 지립(砥粒)으로서, 흙드 실리카, 콜로이달 실리카 등의 실리카(산화규소) 입자를 포함하는 실리카계 연마액이 있다. 실리카계 연마액은, 범용성이 높은 것이 특징이며, 지립 함유량, pH, 첨가제 등을 적절하게 선택함으로써, 절연 재료 및 도전 재료를 막론하고 폭넓은 종류의 재료를 연마할 수 있다.

[0004] 한편, 주로 산화규소 등의 절연 재료를 대상으로 한 연마액으로서, 세륨 화합물 입자를 지립으로서 포함하는 연마액의 수요도 확대되고 있다. 예를 들면, 산화세륨(세리아) 입자를 지립으로서 포함하는 산화세륨계 연마액은, 실리카계 연마액보다 낮은 지립 함유량이라도 고속으로 산화규소를 연마할 수 있다(예를 들면, 하기 특허문헌 1 및 2 참조).

[0005] 그런데, 최근, 반도체 소자의 제조 공정에서는, 더 한층의 배선의 미세화를 달성하는 것이 요구되고 있고, 연마 시에 발생하는 연마흔이 문제가 되고 있다. 즉, 종래의 산화 세륨계 연마액을 사용하여 연마를 행했을 때 미소한 연마흔이 발생해도, 이 연마흔의 크기가 종래의 배선 폭보다 작은 것이면 문제가 되지 않지만, 더 한층의 배선의 미세화를 달성하고자 하는 경우에는, 연마흔이 미소해도 문제가 된다.

[0006] 이 문제에 대하여, 4가의 금속 원소의 수산화물 입자를 사용한 연마액이 검토되고 있다(예를 들면, 하기 특허문헌 3~5 참조). 또한, 4가의 금속 원소의 수산화물의 입자 제조 방법에 대해서도 검토되고 있다(예를 들면, 하기 특허문헌 6 및 7 참조). 이들 기술은, 4가의 금속 원소의 수산화물의 입자가 가지는 화학적 작용을 살리면서 기계적 작용을 극력 작게 함으로써, 입자에 의한 연마흔을 저감하고자 하는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본공개특허 평 10-106994호 공보
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 평 08-022970호 공보
- (특허문헌 0003) 국제공개 제2002/067309호
- (특허문헌 0004) 국제공개 제2012/070541호
- (특허문헌 0005) 국제공개 제2012/070542호

(특허문헌 0006) 일본공개특허 제2006-249129호 공보

(특허문헌 0007) 국제공개 제2012/070544호

발명의 내용

해결하려는 과제

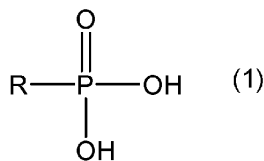
[0008] 그런데, 최근, 디바이스의 셀부를 세로 방향으로 적층시키는 3D-NAND 디바이스가 대두되고 있다. 본 기술에서는, 셀 형성 시의 절연부의 단차가 종래의 플래너형과 비교하여 몇 배 높아지고 있다. 이에 따라, 디바이스 제조의 스루풋을 유지하기 위하여, 상기한 바와 같은 높은 단차를 CMP 공정 등에 있어서 신속하게 해소하는 기술이 요구되고 있다.

[0009] 본 발명자들은, 세륨 산화물을 함유하는 제1 입자와, 4가의 금속 원소의 수산화물을 함유하는 제2 입자를 함유하는 슬러리를 사용함으로써, 절연부를 구성하는 절연 재료의 연마 속도를 향상시킬 수 있는 한편, 상기 슬러리에 있어서, 지립의 응집이 일어나, 연마 특성의 저하가 일어날 수 있는 것을 발견하였다.

[0010] 본 발명은, 상기한 문제점을 해결하고자 하는 것이며, 응집에 의한 지립의 입경(粒徑) 증대가 일어나기 어려운 슬러리, 및 상기 슬러리를 사용한 연마 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일측면은, 지립과, 액상(液狀) 매체와, 하기 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 함유하고, 지립이, 제1 입자와, 상기 제1 입자에 접촉된 제2 입자를 포함하고, 제1 입자가 세륨 산화물을 함유하고, 제2 입자가 4가의 금속 원소의 수산화물을 함유하는, 슬러리에 관한 것이다.



[0012]

[0013] [식(1) 중, R은, 수산기 또는 1가의 유기기를 나타낸다.]

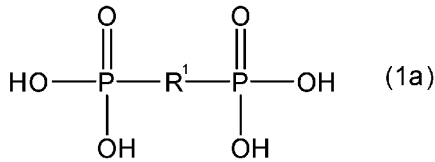
[0014] 이 슬러리에서는, 지립의 응집, 및 이에 수반하는 지립의 입경 증대가 일어나기 어렵다. 즉, 이 슬러리는 보관 안정성이 우수하다. 이 슬러리는, 장기 보관 후에 있어서도 연마 특성(예를 들면, 연마 속도)의 변화가 적기 때문에, 이 슬러리에 의하면, 안정적으로 연마를 행할 수 있다. 또한, 이 슬러리에 의하면, 절연 재료의 연마 속도를 향상시킬 수 있고, 절연 재료를 높은 연마 속도로 연마할 수 있는 경향이 있다. 또한, 이 슬러리에 의하면, STI 절연 재료, 프리메탈 절연 재료, 층간 절연 재료 등으로 이루어지는 절연부를 평탄화하는 CMP 기술에 있어서, 이 절연부를 고도로 평탄화할 수 있는 경향이 있다.

[0015] 그런데, 일반적으로, 지립 함유량이 증가함에 따라 연마흔이 발생하기 쉬운 경향이 있다. 한편, 본 실시형태의 슬러리에 의하면, 지립이 소량이라도 충분한 연마 속도를 얻기 쉽다. 이 때문에, 소량의 지립을 사용함으로써, 충분한 연마 속도를 달성하면서 절연 재료를 저연마흔으로 연마할 수 있는 경향이 있다.

[0016] 4가의 금속 원소의 수산화물은, 희토류 금속 원소의 수산화물 및 지르코늄의 수산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다.

[0017] 지립의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.01~10 질량%이면 된다.

[0018] 식(1)으로 표시되는 화합물의 염은, 암모늄염을 포함해도 된다. 식(1)으로 표시되는 화합물의 염은, 상기 R이 수산기인 화합물의 염을 포함해도 된다. 식(1)으로 표시되는 화합물의 염은, 하기 식(1a)으로 표시되는 화합물의 염을 포함해도 된다.



[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

[0023]

[식(1a) 중, R¹은, 2가의 유기기를 나타낸다.]

식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.001~0.1 질량%이면 된다.

본 발명의 다른 측면은, 산화규소를 포함하는 피연마체의 연마에 대한 상기 슬러리의 사용에 관한 것이다. 상기 슬러리는, 특히 산화규소의 연마 속도를 향상시킬 수 있으므로, 산화규소를 포함하는 피연마면을 연마하기 위해 바람직하게 사용된다.

본 발명의 다른 측면은, 상기 슬러리를 사용하여 피연마체를 연마하는 공정을 포함하는, 연마 방법에 관한 것이다. 이 연마 방법에 의하면, 절연 재료를 높은 연마 속도로 연마할 수 있고 또한, 슬러리의 장기 보관 후에 있어서도 높은 연마 속도가 얻어진다. 또한, 이 연마 방법에 의하면, STI 절연 재료, 프리메탈 절연 재료, 층간 절연 재료 등으로 이루어지는 절연부를 평탄화하는 CMP 기술에 있어서, 이러한 절연부를 고도로 평탄화할 수 있다.

발명의 효과

[0024]

본 발명에 의하면, 응집에 의한 지립의 입경 증대가 일어나기 어려운 슬러리, 및 상기 슬러리를 사용한 연마 방법을 제공할 수 있다. 본 발명에 의하면, 반도체 소자의 제조 기술인 기체(基體) 표면의 평탄화 공정에 대한 슬러리 사용을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, STI 절연 재료, 프리메탈 절연 재료 또는 층간 절연 재료로 이루어지는 절연부의 평탄화 공정으로의 슬러리 사용을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025]

도 1은, 일 실시형태의 연마 방법에 사용되는 기체를 나타내는 모식단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026]

이하, 본 발명의 실시형태 슬러리, 및 상기 슬러리를 사용한 연마 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[0027]

<정의>

[0028]

본 명세서에 있어서, 「~」을 사용하여 나타내진 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어떤 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 다른 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또한, 상한값 및 하한값은, 임의로 조합할 수 있다. 본 명세서에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다. 본 명세서에서 예시하는 재료는, 특별히 한정하지 않는 한, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재할 경우, 특별히 한정하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 상기 복수의 물질의 합계량을 의미한다. 본 명세서 중, 「재료 A의 연마 속도」와 는, 재료 A로 이루어지는 물질이 연마에 의해 제거되는 속도를 의미한다. 「공정」의 단어는, 독립된 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우라도 그 공정의 소기의 작용이 달성되면, 본 용어에 포함된다.

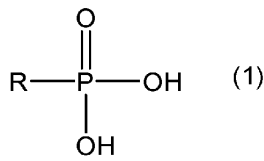
[0029]

<슬러리>

[0030]

본 실시형태의 슬러리는, 지립과, 액상 매체와, 하기 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 함유한다. 본 실시형태의 슬러리는, 연마액(예를 들면, CMP용의 연마액(이하, 「CMP 연마액」이라고 한다.))으로서 사용할 수 있다. 구체적으로는, 본 실시형태의 슬러리(연마액)는, 절연 재료를 포함하는 피연마체의 연마에 바람직하게 사용할 수 있고, 특히, 산화규소(산화규소(SiO₂), 탄소 함유 산화규소(SiOC 등)를 포함하는 피연마체의 연마에 바람직하게 사용할 수 있다. 그리고, 본 명세서에 있어서, 「연마액」(polishing liquid, abrasive)이란, 연마 시에

피연마면에 접촉하는 조성물로서 정의된다. 「연마액」의 어구 자체는, 연마액에 함유되는 성분을 특별히 한정하지 않는다. 이하, 필수 성분 및 입의 성분에 대하여 설명한다.



[0031]

[0032]

[식(1) 중, R은, 수산기 또는 1가의 유기기를 나타낸다.]

[0033]

(지립)

[0034]

지립은, 세립 산화물을 함유하는 제1 입자와, 4가의 금속 원소의 수산화물을 함유하는 제2 입자를 포함한다. 슬러리에 있어서, 제1 입자 및 제2 입자 중 적어도 일부는, 제1 입자와, 상기 제1 입자에 접촉된 제2 입자를 포함하는 복합 입자(예를 들면, 제1 입자 및 제2 입자로 이루어지는 복합 입자)로서 존재하고 있다. 그리고, 본 명세서에 있어서 「지립」(abrasive grain)이란, 슬러리에 포함되는 입자 또는 그 집합을 의미하고, 「연마 입자」(abrasive particle)라고도 한다. 지립은, 일반적으로는 고체 입자이다. 지립을 사용한 연마에서는, 지립이 가지는 기계적 작용, 및 지립(주로 지립의 표면)의 화학적 작용에 의해, 제거 대상물이 제거(remove)되는 것으로 여겨지지만, 지립에 의한 연마 기구(機構)는 이것으로 한정되지 않는다.

[0035]

본 실시형태의 슬러리에 의하면, 절연 재료의 연마 속도를 향상시킬 수 있는 경향이 있다. 이는, 적어도, 상기 와 같은 지립을 사용하는 것에 기인하고 있는 것으로 추측된다. 즉, 제1 입자(세립 산화물을 함유하는 입자)는, 절연 재료에 대한 물리적 작용(메커니컬성, 기계적 작용)이 강하다. 한편, 제2 입자(4가의 금속 원소의 수산화물을 함유하는 입자)는, 화학적 작용(케미컬성)에 기초한 절연 재료와의 반응성이 높다. 예를 들면, 수산기가 작용하여 제2 입자와 절연 재료의 높은 반응성이 얻어진다. 또한, 절연 재료(예를 들면, 산화규소)와 정전(靜電)적으로 끌어당기는 힘이 강한 경우에는, 제2 입자와 절연 재료의 높은 반응성이 얻기 쉽다. 이와 같이, 물리적 작용이 강한 제1 입자와, 화학적 작용이 강한 제2 입자를 병용함으로써 얻어지는 상승 효과(synergy effect)에 의해 절연 재료의 연마 속도가 향상되는 것으로 추측된다.

[0036]

세립 산화물로서는, CeO_x ($x=1.5\sim 2.0$) 등을 예로 들 수 있고, 구체적으로는, CeO_2 (세리아), Ce_2O_3 등을 예로 들 수 있다.

[0037]

4가의 금속 원소의 수산화물, 4가의 금속(M^{4+})과, 적어도 1개의 수산화물 이온(OH^-)을 포함하는 화합물이다. 4가의 금속 원소의 수산화물은, 수산화물 이온 이외의 음이온(예를 들면, 질산 이온 NO_3^- 및 황산 이온 SO_4^{2-})을 포함해도 된다. 예를 들면, 4가의 금속 원소의 수산화물은, 4가의 금속 원소에 결합한 음이온(예를 들면, 질산 이온 NO_3^- 및 황산 이온 SO_4^{2-})을 포함해도 된다.

[0038]

4가의 금속 원소의 수산화물을 포함하는 지립은, 실리카, 세리아 등으로 이루어지는 지립과 비교하여, 절연 재료(예를 들면, 산화규소)와의 반응성이 높고, 절연 재료의 연마 속도의 향상에 기여한다.

[0039]

4가의 금속 원소의 수산화물은, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는, 희토류 금속 원소의 수산화물 및 지르코늄의 수산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 4가의 금속 원소의 수산화물은, 절연 재료의 연마 속도를 더욱 향상시키는 관점에서, 보다 바람직하게는, 희토류 금속 원소의 수산화물이다. 4가를 가질 수 있는 희토류 금속 원소로서는, 세륨, 프라세오디뮴, 터븀 등의 란타노이드 등을 예로 들 수 있고, 그 중에서도, 절연 재료의 연마 속도가 더욱 우수한 관점에서, 란타노이드가 바람직하고, 세륨이 보다 바람직하다. 희토류 금속 원소의 수산화물과 지르코늄의 수산화물을 병용해도 되고, 희토류 금속 원소의 수산화물로부터 2종 이상을 선택하여 사용할 수도 있다.

[0040]

지립은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 실시형태의 슬러리는, 제1 입자 및 제2 입자를 포함하는 복합 입자 이외의 다른 입자를 함유하고 있어도 된다. 이와 같은 다른 입자로서는, 예를 들면, 제2 입자에 접촉하고 있지 않은 제1 입자(제1 입자에 접촉하고 있지 않은 제2 입자), 및 세립 산화물 및 4가의 금속 원소의 수산화물을 포함하지 않는 입자(예를 들면, 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 이트리아 등으로 이루어지는 입자)가 있다.

[0041]

슬러리 중의 제1 입자의 입경은, 절연 재료의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 바람직하게는 15nm 이상이

며, 보다 바람직하게는 25nm 이상이며, 더욱 바람직하게는 35nm 이상이며, 특히 바람직하게는 40nm 이상이다. 제1 입자의 입경은, 지립의 분산성이 향상되는 관점, 및 피연마면에 흠집이 나는 것이 더욱 억제되는 관점에서, 바람직하게는 1000nm 이하이며, 보다 바람직하게는 800nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 600nm 이하이며, 특히 바람직하게는 500nm 이하이다. 이러한 관점에서, 제1 입자의 입경은, 바람직하게는 15~1000 nm이며, 보다 바람직하게는 25~800 nm이며, 더욱 바람직하게는 35~600 nm이며, 특히 바람직하게는 40~500 nm이다. 제1 입자의 평균 입경(평균 2차 입경)이 전술한 범위인 것이 바람직하다.

[0042] 슬러리 중의 제2 입자의 입경은, 절연 재료의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 바람직하게는 1nm 이상이며, 보다 바람직하게는 2nm 이상이며, 더욱 바람직하게는 3nm 이상이다. 제2 입자의 입경은, 지립의 분산성이 향상되는 관점, 및 피연마면에 흠집이 나는 것이 더욱 억제되는 관점에서, 바람직하게는 25nm 이하이며, 보다 바람직하게는 20nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 15nm 이하이다. 이러한 관점에서, 제2 입자의 입경은, 바람직하게는 1~25 nm이며, 보다 바람직하게는 2~20 nm이며, 더욱 바람직하게는 3~15 nm이다. 제2 입자의 평균 입경(평균 2차 입경)이 전술한 범위인 것이 바람직하다.

[0043] 제2 입자의 입경(예를 들면, 평균 입경)은, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 제1 입자의 입경(예를 들면, 평균 입경)보다 작은 것이 바람직하다. 일반적으로, 입경이 작은 입자에서는, 입경이 큰 입자에 비교하여 단위질량당의 표면적이 크므로, 반응 활성이 높다. 한편, 입경이 작은 입자의 기계적 작용(기계적 연마력)은, 입경이 큰 입자에 비교하여 작다. 이 때문에, 제2 입자의 입경이 제1 입자의 입경보다 작은 경우, 제2 입자의 절연 재료에 대한 반응 활성이 더욱 높아져 화학적 작용이 보다 강해지는 한편, 제1 입자의 기계적 연마 작용이 보다 강해지는 것으로 추측된다. 그 결과, 제1 입자와 제2 입자를 병용하는 것에 의한 상승 효과를 보다 높일 수 있으므로, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시킬 수 있는 것으로 추측된다.

[0044] 슬러리 중의 지립(복합 입자를 포함하는 지립 전체)의 평균 입경(평균 2차 입경)은, 절연 재료의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 바람직하게는 20nm 이상이며, 보다 바람직하게는 30nm 이상이며, 더욱 바람직하게는 40nm 이상이며, 특히 바람직하게는 50nm 이상이며, 극히 바람직하게는 100nm 이상이며, 매우 바람직하게는 120nm 이상이며, 더 한층 바람직하게는 150nm 이상이며, 특히 바람직하게는 200nm 이상이며, 가장 바람직하게는 300nm 이상이다. 지립의 평균 입경은, 지립의 분산성이 향상되는 관점, 및 피연마면에 흠집이 나는 것이 더욱 억제되는 관점에서, 바람직하게는 1000nm 이하이며, 보다 바람직하게는 800nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 600nm 이하이며, 특히 바람직하게는 500nm 이하이며, 극히 바람직하게는 400nm 이하이다. 이러한 관점에서, 지립의 평균 입경은, 바람직하게는 20~1000 nm이며, 보다 바람직하게는 30~800 nm이며, 더욱 바람직하게는 40~600 nm이며, 특히 바람직하게는 50~500 nm이며, 극히 바람직하게는 100~400 nm이며, 매우 바람직하게는 120~400 nm이며, 더 한층 바람직하게는 150~400 nm이며, 특히 바람직하게는 200~400 nm이며, 가장 바람직하게는 300~400 nm이다.

[0045] 평균 입경(평균 2차 입경)은, 광회절산란식 입도분포계(예를 들면, 벡크만·쿨터가부시키가이샤 제조, 상품명: N5, 또는, 마이크로트랙·벨가부시키가이샤 제조, 상품명: 마이크로트랙 MT3300EXII)를 사용하여 측정된다.

[0046] 슬러리 중의 지립의 D99 입경은, 절연 재료의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 바람직하게는 150nm 이상이며, 보다 바람직하게는 200nm 이상이며, 더욱 바람직하게는 250nm 이상이다. 슬러리 중의 지립의 D99 입경은, 지립의 분산성이 향상되는 관점, 및 피연마면에 흠집이 나는 것이 더욱 억제되는 관점에서, 바람직하게는 2000nm 이하이며, 보다 바람직하게는 1500nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 1200nm 이하이다. 이러한 관점에서, 슬러리 중의 지립의 D99 입경은, 바람직하게는 150~2000 nm이며, 보다 바람직하게는 200~1500 nm이며, 더욱 바람직하게는 250~1200 nm이다. D99 입경은, 광회절산란식 입도분포계(마이크로트랙·벨 가부시키가이샤 제조, 상품명: 마이크로트랙 MT3300EXII)를 사용하여 측정된다.

[0047] 슬러리 중에서의 제1 입자는, 제1 입자와 제2 입자를 적절하게 작용시켜, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 음(-)의 제타전위를 가진다. 슬러리 중에서의 제1 입자의 제타전위는, 절연 재료의 연마 속도를 더욱 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 -20mV 이하이며, 보다 바람직하게는 -25mV 이하이며, 더욱 바람직하게는 -30mV 이하이며, 특히 바람직하게는 -35mV 이하이다. 제1 입자의 제타전위의 하한은 특별히 한정되지 않는다. 제1 입자의 제타전위는, 예를 들면, -200mV 이상이라도 된다. 즉, 제1 입자의 제타전위는, -200~-20 mV, -200~-25 mV, -200~-30 mV 또는 -200~-35 mV이면 된다.

[0048] 슬러리 중에서의 제2 입자는, 제2 입자와 제1 입자를 적절하게 작용시켜, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 양(+)의 제타전위를 가진다. 슬러리 중에서의 제2 입자의 제타전위는, 절연 재료의 연마 속도를 더욱 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 +10mV 이상이며, 보다 바람직하게는 +15mV

이상이며, 더욱 바람직하게는 +20mV 이상이며, 특히 바람직하게는 +25mV 이상이다. 제2 입자의 제타전위의 상한은 특별히 한정되지 않는다. 제2 입자의 제타전위는, 예를 들면, +200mV 이하 라도된다. 즉, 제2 입자의 제타전위는, +10~+200 mV, +15~+200 mV, +20~+200 mV 또는 +25~+200 mV이면 된다.

[0049] 슬러리 중에서의 지립(복합 입자를 포함하는 지립)의 제타전위(지립 전체의 제타전위)는, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 +10mV 이상이며, 보다 바람직하게는 +20mV 이상이며, 더욱 바람직하게는 +25mV 이상이며, 특히 바람직하게는 +30mV 이상이며, 극히 바람직하게는 +40mV 이상이며, 매우 바람직하게는 +50mV 이상이다. 지립의 제타전위의 상한은 특별히 한정되지 않는다. 지립의 제타전위는, 예를 들면, +200mV 이하라도 된다. 즉, 지립의 제타전위는, +10~+200 mV, +20~+200 mV, +25~+200 mV, +30~+200 mV, +40~+200 mV 또는 +50~+200 mV이면 된다.

[0050] 제타전위란, 입자의 표면전위를 나타낸다. 제타전위는, 예를 들면, 동적광산란식 제타전위 측정장치(예를 들면, 벡크만·쿨터가부시키가이샤 제조, 상품명: DelsaNano C)를 사용하여 측정할 수 있다. 입자의 제타전위는, 첨가제를 사용하여 조정할 수 있다. 예를 들면, 세륨 산화물을 함유하는 입자에 모노카르복시산(예를 들면, 아세트산)을 접촉시킴으로써, 양의 제타전위를 가지는 입자를 얻을 수 있다. 또한, 세륨 산화물을 함유하는 입자에, 카르복실기를 가지는 재료(폴리아크릴산 등)를 접촉시킴으로써, 음의 제타전위를 가지는 입자를 얻을 수 있다.

[0051] 제1 입자 및 제2 입자를 포함하는 복합 입자는, 호모지나이저, 나노마이저, 볼 밀, 비즈 밀, 초음파처리기 등을 사용하여 제1 입자와 제2 입자를 접촉시키는 것, 서로 상반하는 전하를 가지는 제1 입자와 제2 입자를 접촉시키는 것, 입자의 함유량이 적은 상태로 제1 입자와 제2 입자를 접촉시키는 것 등에 의해 얻을 수 있다.

[0052] 지립에서의 세륨 산화물(예를 들면, 세리아)의 함유량은, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 지립 전체(슬러리에 포함되는 지립 전체. 이하 동일함)를 기준으로 하여, 바람직하게는 50질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 60질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 80질량% 이상이다. 지립에서의 세륨 산화물(예를 들면, 세리아)의 함유량은, 절연 재료의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 지립 전체를 기준으로 하여, 바람직하게는 95질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 92질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 90질량% 이하이며, 특히 바람직하게는 88질량% 이하이며, 극히 바람직하게는 85질량% 이하이다. 이러한 관점에서, 지립에서의 세륨 산화물의 함유량은, 지립 전체를 기준으로 하여, 바람직하게는 50~95 질량%이며, 보다 바람직하게는 60~92 질량%이며, 더욱 바람직하게는 70~90 질량%이며, 특히 바람직하게는 80~88 질량%이며, 극히 바람직하게는 80~85 질량%이다.

[0053] 제1 입자에서의 세륨 산화물(예를 들면, 세리아)의 함유량은, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 제1 입자의 전체(슬러리에 포함되는 제1 입자의 전체. 이하 동일함)를 기준으로 하여, 바람직하게는 50질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 70질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 95질량% 이상이다. 제1 입자는, 실질적으로 세륨 산화물(예를 들면, 세리아)로 이루어지는 태양(실질적으로 제1 입자의 100질량%가 세륨 산화물인 태양)이라도 된다. 즉, 제1 입자에서의 세륨 산화물의 함유량은, 제1 입자의 전체를 기준으로 하여, 100질량% 이하라도 된다.

[0054] 제1 입자의 함유량은, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 0.3질량% 이상이며, 극히 바람직하게는 0.4질량% 이상이며, 매우 바람직하게는 0.5질량% 이상이다. 제1 입자의 함유량은, 슬러리의 보관 안정성을 더욱 높게 하는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 10질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 5질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하이다. 이러한 관점에서, 제1 입자의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01~10 질량%이며, 보다 바람직하게는 0.05~5 질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.1~1 질량%이며, 특히 바람직하게는 0.3~1 질량%이며, 극히 바람직하게는 0.4~1 질량%이며, 매우 바람직하게는 0.5~1 질량%이다.

[0055] 지립에서의 4가의 금속 원소의 수산화물의 함유량은, 절연 재료의 연마 속도를 더욱 더욱 향상시키는 관점에서, 지립 전체(슬러리에 포함되는 지립 전체)를 기준으로 하여, 바람직하게는 5질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 8질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 10질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 12질량% 이상이며, 극히 바람직하게는 15질량% 이상이다. 지립에서의 4가의 금속 원소의 수산화물의 함유량은, 슬러리의 조제가 용이하고 또한 절연 재료의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 지립 전체를 기준으로 하여, 바람직하게는 50질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 40질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하이며, 특히 바람직하게는 20질량% 이하이다. 이러한 관점에서, 지립에서의 4가의 금속 원소의 수산화물의 함유량은, 지립 전체를 기준으로 하여, 바람직하게는 5~50 질량%이며, 보다 바람직하게는 8~40 질량%이며, 더욱 바람직하게는 10~30 질량%이며, 특히 바람

직하계는 12~20 질량%이며, 극히 바람직하계는 15~20 질량%이다.

[0056] 제2 입자에서의 4가의 금속 원소의 수산화물의 함유량은, 절연 재료의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 제2 입자의 전체(슬러리에 포함되는 제2 입자의 전체, 이하 동일함)를 기준으로 하여, 바람직하계는 50질량% 이상이며, 보다 바람직하계는 70질량% 이상이며, 더욱 바람직하계는 90질량% 이상이며, 특히 바람직하계는 95질량% 이상이다. 제2 입자는, 실질적으로 4가의 금속 원소의 수산화물로 이루어지는 태양(실질적으로 제2 입자의 100 질량%가 4가의 금속 원소의 수산화물인 태양)이라도 된다. 즉, 제2 입자에서의 4가의 금속 원소의 수산화물의 함유량은, 제2 입자의 전체를 기준으로 하여, 100질량% 이하라도 된다.

[0057] 슬러리에서의 4가의 금속 원소의 수산화물의 함유량은, 지립과 피연마면의 화학적인 상호 작용을 향상시키고, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하계는 0.005 질량% 이상이며, 보다 바람직하계는 0.01질량% 이상이며, 더욱 바람직하계는 0.03질량% 이상이며, 특히 바람직하계는 0.05질량% 이상이며, 극히 바람직하계는 0.1질량% 이상이다. 슬러리에서의 4가의 금속 원소의 수산화물의 함유량은, 지립의 응집을 회피하는 것이 용이하고 또한, 지립과 피연마면의 화학적인 상호 작용이 양호하게 되고, 지립의 특성을 효율적으로 활용할 수 있는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하계는 5질량% 이하이며, 보다 바람직하계는 4질량% 이하이며, 더욱 바람직하계는 3질량% 이하이며, 특히 바람직하계는 2질량% 이하이며, 극히 바람직하계는 1질량% 이하이며, 매우 바람직하계는 0.5질량% 이하이다. 이러한 관점에서, 4가의 금속 원소의 수산화물의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하계는 0.005~5 질량%이며, 보다 바람직하계는 0.01~4 질량%이며, 더욱 바람직하계는 0.03~3 질량%이며, 특히 바람직하계는 0.05~2 질량%이며, 극히 바람직하계는 0.1~1 질량%이며, 매우 바람직하계는 0.1~0.5 질량%이다.

[0058] 제2 입자의 함유량은, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 제1 입자 및 제2 입자의 합계량을 기준으로 하여, 바람직하계는 5질량% 이상이며, 보다 바람직하계는 8질량% 이상이며, 더욱 바람직하계는 10질량% 이상이며, 특히 바람직하계는 12질량% 이상이며, 극히 바람직하계는 15질량% 이상이다. 제2 입자의 함유량은, 슬러리의 조제가 용이하고 또한 절연 재료의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 제1 입자 및 제2 입자의 합계량을 기준으로 하여, 바람직하계는 50질량% 이하이며, 보다 바람직하계는 40질량% 이하이며, 더욱 바람직하계는 30질량% 이하이며, 특히 바람직하계는 20질량% 이하이다. 이러한 관점에서, 제2 입자의 함유량은, 제1 입자 및 제2 입자의 합계량을 기준으로 하여, 바람직하계는 5~50 질량%이며, 보다 바람직하계는 8~40 질량%이며, 더욱 바람직하계는 10~30 질량%이며, 특히 바람직하계는 12~20 질량%이며, 극히 바람직하계는 15~20 질량%이면 된다.

[0059] 제2 입자의 함유량은, 지립과 피연마면의 화학적인 상호 작용을 향상시키고, 절연 재료의 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하계는 0.005질량% 이상이며, 보다 바람직하계는 0.01질량% 이상이며, 더욱 바람직하계는 0.03질량% 이상이며, 특히 바람직하계는 0.05질량% 이상이며, 극히 바람직하계는 0.1질량% 이상이다. 제2 입자의 함유량은, 지립의 응집을 회피하는 것이 용이하고 또한, 지립과 피연마면의 화학적인 상호 작용이 양호하게 되고, 지립의 특성을 효율적으로 활용할 수 있는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하계는 5질량% 이하이며, 보다 바람직하계는 4질량% 이하이며, 더욱 바람직하계는 3질량% 이하이며, 특히 바람직하계는 2질량% 이하이며, 극히 바람직하계는 1질량% 이하이며, 매우 바람직하계는 0.5질량% 이하이다. 이러한 관점에서, 제2 입자의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하계는 0.005~5 질량%이며, 보다 바람직하계는 0.01~4 질량%이며, 더욱 바람직하계는 0.03~3 질량%이며, 특히 바람직하계는 0.05~2 질량%이며, 극히 바람직하계는 0.1~1 질량%이며, 매우 바람직하계는 0.1~0.5 질량%이다.

[0060] 지립의 함유량은, 절연 재료의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하계는 0.01질량% 이상이며, 보다 바람직하계는 0.03질량% 이상이며, 더욱 바람직하계는 0.05질량% 이상이며, 특히 바람직하계는 0.07질량% 이상이며, 극히 바람직하계는 0.1질량% 이상이며, 매우 바람직하계는 0.15질량% 이상이며, 더 한층 바람직하계는 0.3질량% 이상이며, 특히 바람직하계는 0.5질량% 이상이다. 지립의 함유량은, 슬러리의 보관 안정성을 더욱 높게 하는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하계는 10 질량% 이하이며, 보다 바람직하계는 8질량% 이하이며, 더욱 바람직하계는 6질량% 이하이다. 이러한 관점에서, 지립의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하계는 0.01~10 질량%이며, 보다 바람직하계는 0.03~8 질량%이며, 더욱 바람직하계는 0.05~6 질량%이며, 특히 바람직하계는 0.07~6 질량%이며, 극히 바람직하계는 0.1~6 질량%이며, 매우 바람직하계는 0.15~6 질량%이며, 더 한층 바람직하계는 0.3~6 질량%이며, 특히 바람직하계는 0.5~6 질량%이다.

- [0061] 또한, 지립의 함유량을 더욱 적게 함으로써, 비용 및 연마흔을 더욱 저감할 수 있는 점에서 바람직하다. 일반적으로, 지립의 함유량이 적어지면, 절연 재료 등의 연마 속도도 저하되는 경향이 있다. 한편, 4가의 금속 원소의 수산화물을 함유하는 입자를 포함하는 지립은, 소량이라도 소정의 연마 속도를 얻을 수 있으므로, 연마 속도와, 지립의 함유량을 적게 하는 것에 의한 이점의 밸런스를 유지하면서, 지립의 함유량을 더욱 저감할 수 있다. 이와 같은 관점에서, 지립의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 5질량% 이하, 4질량% 이하, 3질량% 이하, 2질량% 이하 또는 1질량% 이하라도 된다. 즉, 지립의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 예를 들면, 0.01~5 질량%, 0.03~4 질량%, 0.05~3 질량%, 0.07~2 질량%, 0.1~1 질량%, 0.15~1 질량%, 0.3~1 질량% 또는 0.5~1 질량%이면 된다.
- [0062] [흡광도]
- [0063] 제2 입자는, 4가의 금속 원소의 수산화물을 함유하고, 또한 하기 조건(a) 및 조건(b) 중 적어도 한쪽의 조건을 만족시키는 것이 바람직하다. 그리고, 제2 입자의 함유량을 소정량으로 조정한 「수분산액」은, 소정량의 제2 입자와 물을 포함하는 액을 의미한다.
- [0064] (a) 제2 입자가, 상기 제2 입자의 함유량을 1.0질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 400nm의 광에 대하여 흡광도 1.00 이상을 제공한다.
- [0065] (b) 제2 입자가, 상기 제2 입자의 함유량을 0.0065질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 290nm의 광에 대하여 흡광도 1.000 이상을 제공한다.
- [0066] 상기 조건(a)에 관해서, 제2 입자의 함유량을 1.0질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 400nm의 광에 대한 흡광도 1.00 이상을 제공하는 입자를 사용함으로써, 연마 속도를 더욱 향상시킬 수 있다. 그 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 본 발명자는 하기와 같이 고려하고 있다. 즉, 4가의 금속 원소의 수산화물 제조 조건 등에 따라, 4가의 금속(M^{4+}), 1~3 개의 수산화물 이온(OH^-) 및 1~3 개의 음이온(X^{c-})으로 이루어지는 $M(OH)_aX_b$ (식 중, $a+b \times c=4$ 이다)를 포함하는 입자가 생성하는 것으로 여겨진다(그리고, 이와 같은 입자도 「4가의 금속 원소의 수산화물을 포함하는 입자」이다). $M(OH)_aX_b$ 에서는, 전자흡인성의 음이온(X^{c-})이 작용하여 수산화물 이온의 반응성이 향상되어 있고, $M(OH)_aX_b$ 의 존재량이 증가함에 따라 연마 속도가 향상되는 것으로 여겨진다. 그리고, $M(OH)_aX_b$ 을 포함하는 입자가 파장 400nm의 광을 흡광하므로, $M(OH)_aX_b$ 의 존재량이 증가하여 파장 400nm의 광에 대한 흡광도가 높아짐에 따라, 연마 속도가 향상되는 것으로 여겨진다.
- [0067] 4가의 금속 원소의 수산화물을 포함하는 입자는, $M(OH)_aX_b$ 뿐만 아니라, $M(OH)_4$, MO_2 등도 포함할 수 있는 것으로 여겨진다. 음이온(X^{c-})으로서, 예를 들면, NO_3^- 및 SO_4^{2-} 가 있다.
- [0068] 그리고, 4가의 금속 원소의 수산화물을 포함하는 입자가 $M(OH)_aX_b$ 를 포함하는 것은, 입자를 순수로 양호하게 세정한 후에, FT-IR ATR법(Fourier transform Infra Red Spectrometer Attenuated Total Reflection법, 푸리에 변환 적외선분광광도계 전반사측정법)으로, 음이온(X^{c-})에 해당하는 피크를 검출하는 방법에 의해 확인할 수 있다. XPS법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, X선광전자분광법)에 의해, 음이온(X^{c-})의 존재를 확인할 수도 있다.
- [0069] 여기서, $M(OH)_aX_b$ (예를 들면, $M(OH)_3X$)의 파장 400nm의 흡수 피크는, 후술하는 파장 290nm의 흡수 피크보다 훨씬 작은 것이 확인되고 있다. 이에 대하여, 본 발명자는, 입자의 함유량이 비교적 많고, 흡광도가 크게 검출되기 쉬운 함유량 1.0질량%의 수분산액을 사용하여 흡광도의 크기를 검토한 결과, 상기 수분산액에 있어서 파장 400nm의 광에 대한 흡광도 1.00 이상을 제공하는 입자를 사용하는 경우에, 연마 속도의 향상 효과가 우수한 것을 발견하였다.
- [0070] 파장 400nm의 광에 대한 흡광도는, 더욱 우수한 연마 속도로 절연 재료를 연마하기 쉬워지는 관점에서, 바람직하게는 1.50 이상이며, 보다 바람직하게는 1.55 이상이며, 더욱 바람직하게는 1.60 이상이다.
- [0071] 상기 조건(b)에 관하여, 제2 입자의 함유량을 0.0065질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 290nm의 광에 대한 흡광도 1.000 이상을 제공하는 제2 입자를 사용함으로써, 연마 속도를 더욱 향상시킬 수 있다. 그 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 본 발명자는 하기와 같이 고려하고 있다. 즉, 4가의 금속 원소의 수산화물의 제조 조건

등에 따라 생성하는 $M(OH)_aX_b$ (예를 들면, $M(OH)_3X$)를 포함하는 입자는, 계산 상, 파장 290nm 부근에 흡수의 피크를 가지고, 예를 들면, $Ce^{4+}(OH^-)_3NO_3^-$ 로 이루어지는 입자는 파장 290nm에 흡수의 피크를 가진다. 이 때문에, $M(OH)_aX_b$ 의 존재량이 증가하여 파장 290nm의 광에 대한 흡광도가 높아짐에 따라, 연마 속도가 향상되는 것으로 여겨진다.

[0072] 여기서, 파장 290nm 부근의 광에 대한 흡광도는, 측정 한계를 초과할수록 크게 검출되는 경향이 있다. 이에 대하여, 본 발명자는, 입자의 함유량이 비교적 적고, 흡광도가 작게 검출되기 쉬운 함유량 0.0065질량%의 수분산액을 사용하여 흡광도의 크기를 검토한 결과, 상기 수분산액에 있어서 파장 290nm의 광에 대한 흡광도 1.000 이상을 제공하는 입자를 사용하는 경우에, 연마 속도의 향상 효과가 우수한 것을 발견하였다.

[0073] 파장 290nm의 광에 대한 흡광도는, 더욱 우수한 연마 속도로 절연 재료를 연마하는 관점에서, 보다 바람직하게는 1.050 이상이며, 더욱 바람직하게는 1.100 이상이며, 특히 바람직하게는 1.130 이상이며, 극히 바람직하게는 1.150 이상이다. 파장 290nm의 광에 대한 흡광도의 상한은, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 10.00 이하이다. 즉, 파장 290nm의 광에 대한 흡광도는, 바람직하게는 1.000~10.00이며, 보다 바람직하게는 1.050~10.00이며, 더욱 바람직하게는 1.100~10.00이며, 특히 바람직하게는 1.130~10.00이며, 극히 바람직하게는 1.150~10.00이다.

[0074] 파장 400nm의 광에 대한 흡광도 1.00 이상을 제공하는 제2 입자가, 제2 입자의 함유량을 0.0065질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 290nm의 광에 대하여 흡광도 1.000 이상을 제공하는 경우에는, 더욱 우수한 연마 속도로 절연 재료를 연마할 수 있다.

[0075] 또한, 4가의 금속 원소의 수산화물(예를 들면, $M(OH)_4X_b$)은, 파장 450nm 이상(특히 파장 450~600 nm)의 광을 흡광하지 않는 경향이 있다. 따라서, 불순물을 포함함으로써 연마에 대하여 악영향이 생기는 것을 억제하여 더욱 우수한 연마 속도로 절연 재료를 연마하는 관점에서 바람직한 제2 입자는, 상기 제2 입자의 함유량을 0.0065 질량%(65ppm)로 조정한 수분산액에 있어서 파장 450~600 nm의 광에 대하여 흡광도 0.010 이하를 제공한다. 즉, 제2 입자의 함유량을 0.0065질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 450~600 nm의 범위에서의 모든 광에 대한 흡광도는, 0.010을 초과하지 않는 것이 바람직하다. 파장 450~600 nm의 광에 대한 흡광도는, 보다 바람직하게는 0.010 미만이다. 파장 450~600 nm의 광에 대한 흡광도의 하한은, 바람직하게는 0이다.

[0076] 수분산액에서의 흡광도는, 예를 들면, 가부시키가이샤 히타치제조소(日立製作所)에서 제조한 분광 광도계(장치명: U3310)를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 제2 입자의 함유량을 1.0질량% 또는 0.0065 질량%로 조정한 수분산액을 측정 샘플로서 조제한다. 이 측정 샘플을 1cm×1cm의 셀에 약 4mL 넣고, 장치 내에 셀을 설치한다. 다음으로, 파장 200~600 nm의 범위에서 흡광도 측정을 행하여, 얻어진 차트로부터 흡광도를 판단한다.

[0077] [광투과율]

[0078] 본 실시형태의 슬러리에 포함되는 제2 입자는, 바람직하게는, 상기 제2 입자의 함유량을 1.0질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 500nm의 광에 대하여 광투과율 50%/cm 이상을 제공한다. 이로써, 첨가제의 첨가에 기인하는 연마 속도의 저하를 더욱 억제할 수 있으므로, 연마 속도를 유지하면서 다른 특성을 얻는 것이 용이하게 된다. 이러한 관점에서, 상기 광투과율은, 보다 바람직하게는 60%/cm 이상이며, 더욱 바람직하게는 70%/cm 이상이며, 특히 바람직하게는 80%/cm 이상이며, 극히 바람직하게는 90%/cm 이상이며, 매우 바람직하게는 92%/cm 이상이다. 광투과율의 상한은 100%/cm이다.

[0079] 이와 같이 입자의 광투과율을 조정함으로써 연마 속도의 저하를 억제할 수 있는 이유는 자세한 내용은 알 수 없지만, 본 발명자는 하기와 같이 고려하고 있다. 4가의 금속 원소(세륨 등)의 수산화물을 포함하는 입자에서는, 기계적 작용보다 화학적 작용 쪽이 지배적인 것으로 여겨진다. 이 때문에, 입자의 크기보다 입자의 개수가, 연마 속도에 보다 기여하는 것으로 여겨진다.

[0080] 입자의 함유량이 1.0질량%인 수분산액에 있어서 광투과율이 낮은 경우, 그 수분산액에 존재하는 입자는, 입경이 큰 입자(이하 「조대(粗大) 입자」라고 한다.)가 상대적으로 많이 존재하는 것으로 여겨진다. 이와 같은 입자를 포함하는 슬러리에 첨가제(예를 들면, 폴리비닐알코올(PVA))를 첨가하면, 조대 입자를 핵으로 하여 다른 입자가 응집한다. 그 결과, 단위면적당의 피연마면에 작용하는 입자수(유효 입자수)가 감소하고, 피연마면에 접하는 입자의 비표면적이 감소하므로, 연마 속도의 저하가 야기되는 것으로 여겨진다.

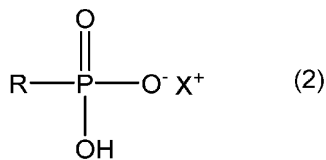
- [0081] 한편, 입자의 함유량이 1.0질량%인 수분산액에 있어서 광투과율이 높은 경우, 그 수분산액에 존재하는 입자는, 「조대 입자」가 적은 상태인 것으로 여겨진다. 이와 같이 조대 입자의 존재량이 적은 경우에는, 슬러리에 첨가제(예를 들면, 폴리비닐알코올)를 첨가해도, 응집의 핵이 되는 한 조대 입자가 적기 때문에, 입자끼리의 응집이 억제되거나, 또는, 응집 입자의 크기가 종래의 슬러리로 생기는 응집 입자와 비교하여 작아지게 된다. 그 결과, 단위면적당의 피연마면에 작용하는 입자수(유효 입자수)가 유지되고, 피연마면에 접하는 입자의 비표면적이 유지되므로, 연마 속도의 저하가 생기기 어려워지는 것으로 여겨진다.
- [0082] 본 발명자의 검토에서는, 일반적인 입경 측정 장치에 있어서 측정되는 입경이 동일한 슬러리라도, 육안 관찰에 의해 투명한(광투과율이 높은) 것, 및 육안 관찰로는 탁한(광투과율이 낮은) 것이 있을 수 있는 것을 알 수 있다. 이로부터, 상기와 같은 작용을 일으킬 수 있는 조대 입자는, 일반적인 입경 측정 장치에서 검지할 수 없을 만큼의 극히 적은 양이라도, 연마 속도의 저하에 기여하는 것으로 여겨진다.
- [0083] 또한, 조대 입자를 줄이기 위해 여과를 복수 회 반복해도, 첨가제에 의해 연마 속도가 저하되는 현상은 그다지 개선되지 않고, 흡광도에 기인하는 연마 속도의 상기 향상 효과가 충분히 발휘되지 않는 경우가 있는 것을 알고 있다. 이에, 본 발명자는, 입자의 제조 방법을 연구 등을 행하였고, 수분산액에 있어서 광투과율이 높은 입자를 사용함으로써 상기한 문제점을 해결할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0084] 상기 광투과율은, 파장 500nm의 광에 대한 투과율이다. 상기 광투과율은, 분광 광도계로 측정할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 가부시키가이샤 히타치제작소에서 제조한 분광 광도계 U3310(장치명)으로 측정할 수 있다.
- [0085] 보다 구체적인 측정 방법으로서, 제2 입자의 함유량을 1.0질량%로 조정한 수분산액을 측정 샘플로서 조제한다. 이 측정 샘플을 1cm×1cm의 셀에 약 4mL 넣고, 장치 내에 셀을 세팅한 후에 측정을 행한다.
- [0086] 슬러리에 포함되는 제2 입자가 수분산액에 있어서 제공하는 흡광도 및 광투과율은, 제2 입자 이외의 고체 성분, 및 물 이외의 액체 성분을 제거한 후, 소정의 함유량의 수분산액을 조제하고, 상기 수분산액을 사용하여 측정할 수 있다. 슬러리에 포함되는 성분에 의해서도 다르지만, 고체 성분 및 액체 성분의 제거에는, 예를 들면, 몇천 G 이하의 중력가속도를 걸 수 있는 원심(분리)기를 사용한 원심분리, 몇만 G 이상의 중력 가속도를 걸 수 있는 초원심(분리)기를 사용한 초원심분리 등의 원심분리법; 분배 크로마토그래피, 흡착 크로마토그래피, 겔 투과 크로마토그래피, 이온 교환 크로마토그래피 등의 크로마토그래피법; 자연 여과, 감압 여과, 가압 여과, 한외 여과 등의 여과법; 감압 증류, 상압(常壓) 증류 등의 증류법을 사용할 수 있고, 이들을 적절하게 조합해도 된다.
- [0087] 예를 들면, 중량평균분자량이 몇만 이상(예를 들면, 5만 이상)의 화합물을 포함하는 경우, 제2 입자의 분리 방법으로서, 크로마토그래피법, 여과법 등이 있고, 그 중에서도, 겔 투과 크로마토그래피 및 한외 여과로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 여과법을 사용하는 경우, 슬러리에 포함되는 입자는, 적절한 조건의 설정에 의해, 필터를 통과시킬 수 있다. 중량평균분자량이 몇만 이하(예를 들면, 5만 미만)의 화합물을 포함하는 경우, 제2 입자의 분리 방법으로서, 크로마토그래피법, 여과법, 증류법 등을 예로 들 수 있고, 겔 투과 크로마토그래피, 한외 여과 및 감압 증류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 복수 종류의 입자가 포함되는 경우, 제2 입자의 분리 방법으로서, 여과법, 원심분리법 등을 예로 들 수 있고, 여과의 경우에는 여과액에, 원심분리의 경우에는 액상(液相)에, 4가의 금속 원소의 수산화물을 포함하는 입자가 보다 많이 포함된다. 그리고, 본 명세서에서의 중량평균분자량은, 표준 폴리스티렌의 검량선을 사용한 겔 투과 크로마토그래피법(GPC)에 의해 하기 조건으로 측정된다.
- [0088] 사용 기기: 히타치 L-6000형 [가부시키가이샤 히타치제작소 제조]
- [0089] 컬럼: 겔팩 GL-R420 + 겔팩 GL-R430 + 겔팩 GL-R440 [히타치가세이 가부시키가이샤에서 제조한 상품명, 합계 3개]
- [0090] 용리액: 테트라하이드로퓨란
- [0091] 측정 온도: 40℃
- [0092] 유량(流量): 1.75mL/분
- [0093] 검출기: L-3300RI[가부시키가이샤 히타치제작소 제조]
- [0094] 제2 입자 이외의 고체 성분을 분리하는 방법으로서, 예를 들면, 하기 원심분리 조건에 의해 분리할 수 있다.
- [0095] 원심분리기: Optima MAX-TL(벡크만·쿨터가부시키가이샤 제조)

- [0096] 원심가속도: 40000G
- [0097] 처리 시간: 5분
- [0098] 처리 온도: 25℃
- [0099] 크로마토그래피법으로 제2 입자를 분리하는 방법으로서, 예를 들면, 하기 조건에 따라, 제2 입자를 분취하는 방법, 다른 성분을 분취하는 방법, 이들 방법의 조합 등이 있다.
- [0100] 시료 용액: 슬러리 100 μ L
- [0101] 검출기: 가부시키가이샤 히타치제작소 제조, UV-VIS 디텍터, 상품명 「L-4200」
- [0102] 파장: 400nm
- [0103] 인테그레이터: 가부시키가이샤 히타치제작소 제조, GPC 인테그레이터, 상품명 「D-2500」
- [0104] 펌프: 가부시키가이샤 히타치제작소 제조, 상품명 「L-7100」
- [0105] 컬럼: 히타치가세이 가부시키가이샤 제조, 수계(水系) HPLC용 충전 컬럼, 상품명 「GL-W550S」
- [0106] 용리액: 탈이온수
- [0107] 측정 온도: 23℃
- [0108] 유속: 1mL/분(압력은 40~50 kg/cm^2 정도)
- [0109] 측정 시간: 60분
- [0110] 슬러리에 포함되는 성분에서, 상기 조건이라도 제2 입자를 분취할 수 없을 가능성이 있지만, 그 경우에, 시료 용액량, 컬럼 종류, 용리액 종류, 측정 온도, 유속 등을 최적화함으로써 분리할 수 있다. 또한, 슬러리의 pH를 조정함으로써, 슬러리에 포함되는 성분의 유출 시간을 조정하여, 제2 입자와 분리할 수 있을 가능성이 있다. 슬러리에 불용 성분이 있는 경우, 필요에 따라, 여과, 원심분리 등으로 불용 성분을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0111] [제2 입자의 제작 방법]
- [0112] 4가의 금속 원소의 수산화물은, 4가의 금속 원소의 염(금속염)과, 알칼리원(염기)을 반응시킴으로써 제작할 수 있다. 4가의 금속 원소의 수산화물은, 바람직하게는, 4가의 금속 원소의 염과 알칼리액(예를 들면, 알칼리 수용액)을 혼합함으로써 제작된다. 이로써, 입경이 극히 가는 입자를 얻을 수 있고, 연마흔의 저감 효과가 더욱 우수한 슬러리를 얻을 수 있다. 이와 같은 방법은, 예를 들면, 특허문헌 6 및 7에 개시되어 있다. 4가의 금속 원소의 수산화물은, 4가의 금속 원소의 염의 금속염 용액(예를 들면, 금속염 수용액)과 알칼리액을 혼합함으로써 얻을 수 있다. 4가의 금속 원소의 염으로서, 종래 공지의 것을 특별히 제한없이 사용할 수 있고, $\text{M}(\text{NO}_3)_4$, $\text{M}(\text{SO}_4)_2$, $\text{M}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, $\text{M}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4$ (M은 희토류 금속 원소를 나타낸다.), $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 등을 예로 들 수 있다. M으로서, 화학적으로 활성인 세륨(Ce)이 바람직하다.
- [0113] (식(1)으로 표시되는 화합물의 염)
- [0114] 본 실시형태의 슬러리는, 상기 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 함유한다. 본 실시형태에서는, 지립으로서 제1 입자와 제2 입자를 포함하는 슬러리가, 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 더욱 포함하므로, 지립의 응집에 의한 입경의 증대가 일어나기 어렵고, 연마 특성의 저하를 억제할 수 있다. 즉, 슬러리가 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 포함함으로써, 슬러리의 보관 안정성이 향상되고, 장기 보관 후에서의 연마 특성(예를 들면, 절연 재료의 연마 속도)이 향상된다. 이에 따라, 본 실시형태의 슬러리에 의하면, 안정적으로 연마를 행할 수 있다. 전술한 효과는, 제1 입자의 제타전위가 음이며, 제2 입자의 제타전위가 양인 경우에 현저하다. 또한, 종래, 지립의 응집을 억제하기 위해 카르복실기를 가지는 재료를 사용하는 경우가 있지만, 이와 같은 종래의 연마액에서는 충분한 절연 재료의 연마 속도가 얻어지지 않는 경향이 있다. 한편, 본 실시형태에서는, 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 사용하므로, 종래의 연마액과 비교하여, 충분한 연마 속도를 얻기 쉽다.
- [0115] 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 사용하지 않고, 식(1)으로 표시되는 화합물(예를 들면, 인산)을 사용한 경우에는, 슬러리의 보관 안정성이 향상되는 효과가 얻어지지 않는다. 그 이유의 하나의 예는, 하기와 같은 것으로 추측된다. 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 사용한 경우에는, 식(1)으로 표시되는 화합물의 염에서의 수산기

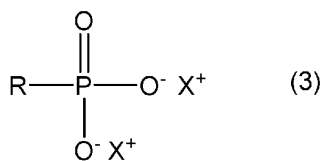
가 해리한 상태로 상기 염이 지립에 흡착됨으로써, 해리한 수산기에 기인하여 지립의 표면이 대전(음으로 대전)하므로, 지립끼리의 전기적인 반발에 의해 지립의 응집이 억제된다. 한편, 식(1)으로 표시되는 화합물(예를 들면, 인산)을 사용한 경우에는, 식(1)으로 표시되는 화합물에서의 수산기가 해리한 상태로 상기 화합물이 지립에 흡착하기 어려우므로, 지립의 표면이 대전하기 어려워, 지립의 응집이 억제될 수 없다.

[0116] 식(1)으로 표시되는 화합물의 염이 가지는 1가의 유기기로서는, 알킬기, 아릴기, 비닐기 등을 예로 들 수 있다. 이들 유기기가 가지는 수소 원자 중 적어도 하나는, 다른 관능기(치환기)에 의해 치환되어 있어도 된다. 관능기(치환기)로서는, 수산기, 인산기, 인산염기, 아인산기, 아인산염기 등을 예로 들 수 있다. 인산염기 또는 아인산염기의 염으로서, 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염, 암모늄염(수산기의 수소 원자가 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 암모늄 이온 등으로 치환된 기) 등을 예로 들 수 있다. 예를 들면, 1가의 유기기는, 수소 원자 중 적어도 하나가 인산염기 또는 아인산염기로 치환된 알킬기이면 된다. 1가의 유기기 중에서도, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 알킬기가 바람직하다. 알킬기는, 포화 또는 불포화 중 어느 것이라도 되고, 직쇄형, 분지형 또는 환형 중 어느 것이라도 된다. 알킬기의 탄소수는, 예를 들면 1~4이면 된다.

[0117] 식(1)으로 표시되는 화합물의 염은, 예를 들면, 하기 식(2) 또는 하기 식(3)으로 표시된다. 식(1)으로 표시되는 화합물의 염은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 하기 식(2)으로 표시되는 화합물(염), 및 하기 식(3)으로 표시되는 화합물(염)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.



[0118] [식(2) 중, R은, 수산기 또는 1가의 유기기를 나타내고, X^+ 는 반대 이온을 나타낸다.]



[0120] [식(3) 중, R은, 수산기 또는 1가의 유기기를 나타내고, X^+ 는 반대 이온을 나타낸다.]

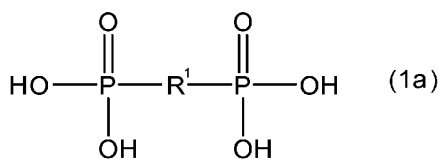
[0122] 반대 이온으로서, 알칼리 금속 양이온, 알칼리 토류 금속 양이온, 암모늄 이온 등을 예로 들 수 있다. 이들 중에서도, 슬러리의 안정성을 보다 향상시키는 관점, 및 피연마면의 금속 오염을 방지하는 관점에서, 암모늄 이온이 바람직하다. 즉, 식(1)으로 표시되는 화합물의 염은, 암모늄염을 포함하는 것이 바람직하다. 암모늄 이온의 수소 원자는, 알킬기 등에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0123] 식(1)으로 표시되는 화합물의 염은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 상기 R이 수산기 또는 알킬기인 화합물의 염을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 R이 수산기인 화합물의 염을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 식(2)으로 표시되는 화합물의 염, 및 식(3)으로 표시되는 화합물의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 상기 R이 수산기 또는 알킬기인 화합물의 염을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 R이 수산기인 화합물의 염을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0124] 식(1)으로 표시되는 화합물의 염은, 모노포스포산의 염 및 폴리포스포산의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 식(1)으로 표시되는 화합물의 염으로서, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0125] 모노포스포산의 구체예로서는, 인산, 비닐포스포산, 에틸포스포산, 메틸포스포산 등을 예로 들 수 있다. 인산의 염으로서, 인산수소 이암모늄, 인산이수소 암모늄 등을 예로 들 수 있다.

[0126] 폴리포스포산의 염은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 디포스포산의 염을 포함하는 것이 바람직하다. 식(1)으로 표시되는 화합물의 염은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 하기 식(1a)으로 표시되는 화합물의 염을 포함하는 것이 바람직하다.



[0127]

[0128]

[식(1a) 중, R¹은, 2가의 유기기를 나타낸다.]

[0129]

식(1a)으로 표시되는 화합물의 염이 가지는 2가의 유기기로서는, 알킬렌기 등을 예로 들 수 있다. 유기기가 가지는 수소 원자 중 적어도 하나는, 다른 관능기(치환기)에 의해 치환되어 있어도 된다. 관능기(치환기)로서는, 수산기, 인산기, 인산염기, 아인산기, 아인산염기 등을 예로 들 수 있다. 인산염기 또는 아인산염기의 염으로서, 알칼리 금속염, 알칼리 토류 금속염, 암모늄염(수산기의 수소 원자가 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 암모늄 이온 등으로 치환된 기) 등을 예로 들 수 있다. 예를 들면, 2가의 유기기는, 수소 원자 중 적어도 하나가 수산기로 치환된 알킬렌기이면 된다.

[0130]

식(1a)으로 표시되는 화합물의 염에서의 수산기 중 적어도 하나의 수소 원자가 반대 이온에 의해 치환되어도 된다. 반대 이온으로서, 예를 들면, X⁺로서 예시한 전술한 반대 이온을 사용하는 것이 가능하며, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 암모늄 이온이 바람직하다.

[0131]

식(1a)으로 표시되는 화합물의 염은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 하이드록시알칸비스포스폰산염을 포함하는 것이 바람직하다. 하이드록시알칸비스포스폰산염은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 암모늄염을 포함하는 것이 바람직하다. 하이드록시알칸비스포스폰산염은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 하이드록시에탄비스포스폰산염을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 하이드록시알칸비스포스폰산염은, 1-하이드록시에탄-1,1-비스(포스폰산)암모늄을 포함하는 것이 바람직하다.

[0132]

식(1)으로 표시되는 화합물의 염으로서, 슬러리의 보관 안정성 및 연마 속도를 보다 향상시키는 관점에서, 인산수소 이암모늄, 인산이수소 암모늄 및 하이드록시알칸비스포스폰산염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하게 사용되고, 인산수소 이암모늄 및 인산이수소 암모늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하게 사용된다.

[0133]

식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.003질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.005질량% 이상이다. 식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점, 및 연마 속도(예를 들면, 절연 재료의 연마 속도)의 저하를 보다 억제하는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.03질량% 이하이다. 이러한 관점에서, 식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001~0.1 질량%이며, 보다 바람직하게는 0.003~0.05 질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.005~0.03 질량%이다.

[0134]

식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량은, 연마 속도(예를 들면, 절연 재료의 연마 속도)의 저하를 보다 억제하는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.007질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상이다. 식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량은, 연마 속도(예를 들면, 절연 재료의 연마 속도)의 저하를 보다 억제하는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.025질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.02질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.015질량% 이하이다.

[0135]

슬러리 중의 지립 100질량부에 대한 식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.05질량부 이상이며, 보다 바람직하게는 0.25질량부 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.5질량부 이상이며, 특히 바람직하게는 0.7질량부 이상이다. 슬러리 중의 지립 100질량부에 대한 식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량은, 슬러리의 보관 안정성을 보다 향상시키는 관점, 및 연마 속도(예를 들면, 절연 재료의 연마 속도)의 저하를 보다 억제하는 관점에서, 바람직하게는 5.0질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 3.5 질량부 이하이며, 더욱 바람직하게는 3.0질량부 이하이며, 특히 바람직하게는 2.0질량부 이하이다. 이러한 관점에서, 슬러리 중의 지립 100질량부에 대한 식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량은, 바람직하게는 0.05~5.0 질량부이며, 보다 바람직하게는 0.25~3.0 질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.5~2.0 질량부이다. 슬러리 중의 지립 100질량부에 대한 식(1)으로 표시되는 화합물의 염의 함유량은, 연마 속도(예를 들면, 절연 재료의 연마 속도)의 저하를 보다 억제하는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.8

질량부이며, 보다 바람직하게는 1.0질량부이상이며, 더욱 바람직하게는 1.5질량부이며, 특히 바람직하게는 1.6 질량부이다.

[0136] (임의 성분)

[0137] 본 실시형태의 슬러리는, 연마 특성을 조정하는 등의제적이어서, 임의의 첨가제(식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 제외함)를 더 함유할 수도 있다. 임의의 첨가제로서는, 카르복실기를 가지는 재료(폴리옥시알킬렌 화합물 또는 수용성 고분자에 해당하는 화합물을 제외함), 폴리옥시알킬렌 화합물, 수용성 고분자, 산화제(예를 들면, 과산화 수소) 등을 예로 들 수 있다. 첨가의 각각은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0138] 임의의 첨가제(수용성 고분자 등)는, 슬러리에서의 지립의 분산 안정성을 높일 수 있고, 절연 재료(예를 들면, 산화규소)를 더욱 고속으로 연마할 수 있는 효과가 있다. 또한, 절연 재료(예를 들면, 산화규소)를 고속으로 연마할 수 있으므로, 단차 해소성이 향상되고, 높은 평탄성을 얻을 수 있다. 이는, 볼록부의 연마 속도가 오목부와 비교하여 대폭으로 향상되기 때문으로 여겨진다.

[0139] 카르복실기를 가지는 재료로서는, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산등의 모노카르복시산; 락트산, 말산, 시트르산 등의 하이드록시산; 말론산, 숙신산, 푸마르산, 말레산 등의 디카르복시산; 폴리아크릴산, 폴리말레산 등의 폴리카르복시산; 알기닌, 히스티딘, 리신 등의 아미노산 등을 예로 들 수 있다.

[0140] 카르복실기를 가지는 재료의 중량평균분자량은, 절연 재료의 높은 연마 속도를 발현시키기 쉬운 관점에서, 100000 이하가 바람직하고, 80000 이하가 보다 바람직하고, 60000 이하가 더욱 바람직하고, 50000 이하가 특히 바람직하고, 10000 이하가 극히 바람직하다. 카르복실기를 가지는 재료의 중량평균분자량은, 적절한 분산성을 유지할 수 있는 관점에서, 1000 이상이 바람직하고, 1500 이상이 보다 바람직하고, 2000 이상이 더욱 바람직하고, 5000 이상이 특히 바람직하다.

[0141] 카르복실기를 가지는 재료의 함유량은, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.01~10 질량%인 것이 바람직하다. 이로써, 지립끼리의 응집을 억제하면서, 절연 재료를 높은 연마 속도로 연마하기 쉽다.

[0142] 폴리옥시알킬렌 화합물로서는, 폴리알킬렌글리콜, 폴리옥시알킬렌 유도체 등을 예로 들 수 있다.

[0143] 폴리알킬렌글리콜로서는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 등을 예로 들 수 있다. 폴리알킬렌글리콜로서는, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 폴리에틸렌글리콜이 더욱 바람직하다.

[0144] 폴리옥시알킬렌 유도체는, 예를 들면, 폴리알킬렌글리콜에 관능기 또는 치환 기를 도입한 화합물, 또는, 유기 화합물에 폴리알킬렌옥시드를 부가한 화합물이다. 상기 관능기 또는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬에테르기, 알킬페닐에테르기, 페닐에테르기, 스티렌화 페닐에테르기, 글리세릴에테르기, 알킬아민기, 지방산 에스테르기, 및 글리콜에스테르기가 있다. 폴리옥시알킬렌유도체로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌비스페놀에테르(예를 들면, 일본유화제(日本乳化劑)가부시킴이샤 제조, BA 글리콜 시리즈), 폴리옥시에틸렌스티렌화 페닐에테르(예를 들면, 카오(花王)가부시킴이샤 제조, 에멀젼 시리즈), 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르(예를 들면, 다이이치공업제약(第一工業製藥) 가부시킴이샤 제조, 노이겐 EA 시리즈), 폴리옥시알킬렌폴리글리세릴에테르(예를 들면, 사카모토약품공업(阪本薬品工業) 가부시킴이샤 제조, SC-E 시리즈 및 SC-P 시리즈), 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르(예를 들면, 다이이치공업제약 제조, 소르겐 TW 시리즈), 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르(예를 들면, 가오 가부시킴이샤 제조, 에마논 시리즈), 폴리옥시에틸렌알킬아민(예를 들면, 다이이치공업제약 가부시킴이샤 제조, 아미라진 D), 및 폴리알킬렌옥시드를 부가한 그 외의 화합물(예를 들면, 닛신화학공업(日信化学工業) 가부시킴이샤 제조, 서피놀 1465, 및 일본유화가부시킴이샤 제조, TMP 시리즈)이 있다.

[0145] 폴리옥시알킬렌 화합물의 중량평균분자량은, 특별히 제한은 없지만, 적절한 작업성 및 기포성이 얻기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 100000 이하이며, 보다 바람직하게는 50000 이하이며, 더욱 바람직하게는 20000 이하이며, 특히 바람직하게는 10000 이하이며, 극히 바람직하게는 5000 이하이다. 폴리옥시알킬렌 화합물의 중량평균분자량은, 평탄성이 더욱 향상되는 관점에서, 바람직하게는 200 이상이며, 보다 바람직하게는 400 이상이며, 더욱 바람직하게는 500 이상이다.

[0146] 폴리옥시알킬렌 화합물의 함유량은, 평탄성이 더욱 향상되는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.01질량% 이상이 바람직하고, 0.02질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.1질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.2질량%

이상이 특히 바람직하다. 폴리옥시알킬렌 화합물의 함유량은, 적절한 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 5질량% 이하가 바람직하고, 2질량% 이하가 보다 바람직하고, 1질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0147] 수용성 고분자는, 지립의 분산 안정성, 평탄성, 면내 균일성, 질화규소에 대한 산화규소의 연마 선택성(산화규소의 연마 속도/질화규소의 연마 속도), 폴리실리콘에 대한 산화규소의 연마 선택성(산화규소의 연마 속도/폴리실리콘의 연마 속도) 등의 연마 특성을 조정하는 효과가 있다. 여기서, 「수용성 고분자」는, 물 100g에 대하여 0.1g 이상 용해하는 고분자로서 정의한다. 그리고, 상기 폴리옥시알킬렌 화합물에 해당하는 고분자는 「수용성 고분자」에 포함되지 않는 것으로 한다.

[0148] 수용성 고분자로서는, 특별히 제한은 없고, 폴리아크릴아미드, 폴리디메틸아크릴아미드 등의 아크릴계 폴리머; 카르복시메틸셀룰로오스, 한천, 커들란, 텍스트린, 시클로텍스트린, 플루란 등의 다당류; 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크롤레인 등의 비닐계 폴리머; 폴리글리세린, 폴리글리세린 유도체 등의 글리세린계 폴리머; 폴리에틸렌글리콜 등을 예로 들 수 있다. 수용성 고분자는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0149] 수용성 고분자를 사용하는 경우, 수용성 고분자의 함유량은, 지립의 침강을 억제하면서 수용성 고분자의 첨가 효과가 얻어지는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.001질량% 이상이 바람직하고, 0.01질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.1질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.3질량% 이상이 특히 바람직하고, 0.5질량% 이상이 극히 바람직하다. 수용성 고분자의 함유량은, 지립의 침강을 억제하면서 수용성 고분자의 첨가 효과가 얻어지는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여, 10질량% 이하가 바람직하고, 8질량% 이하가 보다 바람직하고, 6질량% 이하가 더욱 바람직하고, 5질량% 이하가 특히 바람직하고, 3질량% 이하가 극히 바람직하고, 1질량% 이하가 매우 바람직하다. 수용성 고분자로서 복수의 화합물을 사용하는 경우, 각 화합물의 함유량의 합계가 상기한 범위를 만족시키고 있는 것이 바람직하다.

[0150] 산화제를 사용하는 경우, 산화제의 함유량은, 지립의 침강을 억제하면서 첨가제의 첨가 효과가 얻어지는 관점에서, 슬러리의 전체 질량을 기준으로 하여 0.0001~10 질량%가 바람직하다.

[0151] (액상 매체)

[0152] 본 실시형태의 슬러리에서의 액상 매체로서는, 특별히 제한은 없지만, 탈이온수, 초순수 등의 물이 바람직하다. 액상 매체의 함유량은, 다른 구성 성분의 함유량을 제외한 슬러리의 잔부이면 되며, 특별히 한정되지 않는다.

[0153] (슬러리의 특성)

[0154] 본 실시형태의 슬러리 pH는, 절연 재료의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 바람직하게는 2.0 이상이며, 보다 바람직하게는 2.5 이상이며, 더욱 바람직하게는 2.8 이상이며, 특히 바람직하게는 3.0 이상이며, 극히 바람직하게는 3.2 이상이며, 매우 바람직하게는 3.5 이상이다. 슬러리의 pH는, 슬러리의 보관 안정성이 더욱 향상되는 관점에서, 바람직하게는 7.0 이하이며, 보다 바람직하게는 6.5 이하이며, 더욱 바람직하게는 6.0 이하이며, 특히 바람직하게는 5.0 이하이며, 극히 바람직하게는 4.0 이하이다. 이러한 관점에서, pH는, 바람직하게는 2.0~7.0이며, 보다 바람직하게는 2.5~6.5이며, 더욱 바람직하게는 2.8~6.0이며, 특히 바람직하게는 3.0~5.0이며, 극히 바람직하게는 3.2~4.0이며, 매우 바람직하게는 3.5~4.0이다. 슬러리의 pH는, 액체 온도 25℃에서의 pH로 정의한다.

[0155] 슬러리의 pH는, 무기산, 유기산 등의 산 성분; 암모니아, 수산화나트륨, 테트라메틸암모늄하이드록시드(TMAH), 이미다졸, 알칸올아민 등의 알칼리 성분 등에 의해 조정할 수 있다. 또한, pH를 안정화시키기 위하여, 완충제를 첨가해도 된다. 또한, 완충액(완충제를 포함하는 액)으로서 완충제를 첨가해도 된다. 이와 같은 완충액으로서, 아세트산염 완충액, 프탈산염 완충액 등을 예로 들 수 있다.

[0156] 본 실시형태의 슬러리 pH는, pH미터(예를 들면, TOADKK 가부시기가이샤에서 제조한 형식번호 PHL-40)로 측정할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 프탈산염 pH 완충액(pH: 4.01) 및 중성 인산염 pH 완충액(pH: 6.86)을 표준 완충액으로서 사용하여 pH미터를 2점 교정한 후, pH미터의 전극을 슬러리에 넣고, 2분 이상 경과하여 안정한 후의 값을 측정한다. 표준 완충액 및 슬러리의 액체 온도는, 모두 25℃로 한다.

[0157] 본 실시형태의 슬러리는, 장기간 보관한 경우에도 입자의 응집이 일어나기 어렵다. 예를 들면, 본 실시형태의 슬러리를, 60℃로 5일간 보관한 경우의 D99 입경의 증가율($\{[\text{보관 후의 D99 입경}/\text{보관 전의 D99 입경}]-1\} \times 100$)은, 예를 들면, 10% 이하, 5% 이하 또는 3% 이하이다. D99 입경은, 보관 안정성의 양호 또는 불량을 보다 현

저하게 나타내는 지표이며, D99 입경이 10%를 초과하여 증가하면, 조대 입자의 증대에 의한 연마흔의 발생, 및 연마 속도의 저하가 우려된다. D99 입경의 증가율은, 예를 들면, 슬러리를 60℃의 항온조에서 5일간 정치(靜置)하고, 슬러리를 방치한 전후의 슬러리 중의 D99 입경을 측정함으로써 구해진다.

[0158] 본 실시형태의 슬러리는, 예를 들면, 제1 입자를 포함하는 슬러리(예를 들면, 수분산액)와, 제2 입자를 포함하는 슬러리(예를 들면, 수분산액)를 혼합함으로써 조제해도 된다. 이 때, 제1 입자를 포함하는 슬러리, 및 제2 입자를 포함하는 슬러리 중 적어도 한쪽은, 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 포함한다.

[0159] 본 실시형태의 슬러리를 연마액(예를 들면, CMP 연마액)으로서 사용하는 경우, 연마액의 구성 성분을 1액식 연마액으로서 보존해도 되고, 지립, 액상 매체, 및 식(1)으로 표시되는 화합물의 염을 포함하는 슬러리(제1 액)와, 첨가제 및 액상 매체를 포함하는 첨가액(제2 액)을 혼합하여 목적으로 하는 연마액이 되도록 연마액의 구성 성분을 슬러리와 첨가액으로 나눈 복수 액식(예를 들면, 2액식)의 연마액 세트로서 보존해도 된다. 첨가액은, 예를 들면, 산화제를 포함해도 된다. 연마액의 구성 성분은, 3액 이상으로 나눈 연마액 세트로서 보존해도 된다.

[0160] 연마액 세트에 있어서는, 연마 직전 또는 연마 시에, 슬러리(제1 액) 및 첨가액(제2 액)이 혼합되어 연마액이 제작된다. 또한, 1액식 연마액은, 액상 매체의 함유량을 줄인 연마액용 저장액으로서 보존되고 또한, 연마 시에 액상 매체로 희석하여 사용되어도 된다. 복수 액식의 연마액 세트는, 액상 매체의 함유량을 줄인 슬러리를 저장액 및 첨가액용 저장액으로서 보존되고 또한, 연마 시에 액상 매체로 희석하여 사용되어도 된다.

[0161] 1액식 연마액의 경우, 연마 정반(定盤) 상으로의 연마액의 공급 방법으로서, 연마액을 직접 송액(送液)하여 공급하는 방법; 연마액용 저장액 및 액상 매체를 별도의 배관으로 송액하고, 이들을 합류 및 혼합시켜 공급하는 방법; 미리 연마액용 저장액 및 액상 매체를 혼합해 두고 공급하는 방법 등을 사용할 수 있다.

[0162] 슬러리와 첨가액으로 나눈 복수 액식의 연마액 세트로서 보존하는 경우, 이 액의 배합을 임의로 변경함으로써 연마 속도를 조절할 수 있다. 연마액 세트를 사용하는 경우, 연마 정반 상으로의 연마액의 공급 방법으로서, 하기에 나타낸 방법이 있다. 예를 들면, 슬러리와 첨가액을 별도의 배관으로 송액하고, 이들 배관을 합류 및 혼합시켜 공급하는 방법; 슬러리를 저장액, 첨가액용 저장액 및 액상 매체를 별도의 배관으로 송액하고, 이들을 합류 및 혼합시켜 공급하는 방법; 미리 슬러리 및 첨가액을 혼합해 두고 공급하는 방법; 미리 슬러리를 저장액, 첨가액용 저장액 및 액상 매체를 혼합해 두고 공급하는 방법 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 연마액 세트에서의 슬러리와 첨가액을 각각 연마 정반 상에 공급하는 방법을 사용할 수도 있다. 이 경우에, 연마 정반 상에서 슬러리 및 첨가액이 혼합되어 얻어지는 연마액을 사용하여 피연마면이 연마된다.

[0163] <연마 방법>

[0164] 본 실시형태의 연마 방법(기체의 연마 방법 등)은, 상기 슬러리를 사용하여 피연마체(예를 들면, 기체)를 연마하는 연마 공정을 포함한다. 연마 공정에서의 슬러리는, 상기 연마액 세트에서의 슬러리와 첨가액을 혼합하여 얻어지는 연마액이라도 된다. 연마 공정에서는, 피연마체의 피연마면을 연마할 수 있다. 피연마면은, 절연 재료를 포함해도 되고, 산화규소를 포함해도 된다.

[0165] 도 1은, 일 실시형태의 연마 방법에 사용되는 기체를 나타내는 모식단면도이다. 기체(1)는, 기관(2)과 절연부(3)를 구비한다. 기관(2)의 한쪽면에는 오목부가 형성되어 있고, 절연부(3)는, 오목부를 메우도록 기관(2)의 한쪽 면 상에 설치되어 있다. 기체(1)에 있어서, 절연부(3)의 기관(2)과는 반대측의 면은 노출되어 있고, 상기 노출면이 피연마면이 된다.

[0166] 기관(2)로서는, 예를 들면, 반도체 소자 제조에 사용되는 기관(예를 들면, STI 패턴, 게이트 패턴, 배선 패턴 등이 형성된 반도체 기관)이 있다. 절연부(3)는, 예를 들면, STI 절연 재료, 프리메탈 절연 재료, 층간 절연 재료 등의 절연 재료로 이루어진다. 절연 재료로서는, 산화규소, 인-실리케이트 글래스, 보론-인-실리케이트 글래스, 실리콘옥시플루오라이드, 불화 비정질 탄소 등을 예로 들 수 있다. 절연부(3)는, 단일 재료에 의해 구성되어 있어도 되고, 복수의 재료에 의해 구성되어 있어도 된다. 절연부(3)는, 막형(膜形)이면 되고, 예를 들면, 산화규소막이면 된다.

[0167] 이와 같은 기관(2) 상에 형성된 절연부(3)를 상기 슬러리로 연마하여, 여분의 부분을 제거함으로써, 절연부(3)의 표면 요철을 해소하여, 절연부(3)의 표면 전체에 걸쳐 평활한 면을 얻을 수 있다. 본 실시형태의 슬러리는, 바람직하게는, 산화규소를 포함하는 절연부의 표면(예를 들면, 산화규소로 형성되는 영역을 적어도 일부에 가지는 면)을 연마하기 위해 사용된다.

- [0168] 본 실시형태의 슬러리에 의해 연마되는 절연부의 제작 방법으로서, 저압 CVD법, 준상압 CVD법, 플라즈마 CVD법 등의 CVD법; 회전하는 기관에 액체 원료를 도포하는 회전 도포법 등을 예로 들 수 있다.
- [0169] 연마 공정에서는, 연마 장치로서, 피연마면을 가지는 기체를 유지 가능한 홀더와, 연마 패드를 부착 가능한 연마 정반을 가지는 일반적인 연마 장치를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 기체(1)의 표면(절연부(3)의 노출면)을 연마 정반의 연마 패드(연마포)에 가압한 상태로, 상기 슬러리를 절연부(3)와 연마 패드의 사이에 공급하고, 기체(1)와 연마 정반을 상대적으로 움직여서 절연부(3)의 피연마면을 연마한다. 연마 공정에서는, 예를 들면, 절연부(3)의 일부를 연마에 의해 제거한다.
- [0170] 연마 장치의 홀더 및 연마 정반의 각각에는, 회전수가 변경 가능한 모터 등이 장착되어 있다. 연마 장치로서는, 예를 들면, 가부시키가이샤 에바라제작소(荏原製作所)에서 제조한 연마 장치: F-REX300, 또는, APPLIED MATERIALS사에서 제조한 연마 장치: Reflexion을 사용할 수 있다.
- [0171] 연마 패드로서는, 일반적인 부직포, 발포체, 비발포체 등을 사용할 수 있다. 연마 패드의 재질로서는, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 폴리에스테르, 아크릴-에스테르 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리4-메틸펜텐, 셀룰로오스, 셀룰로오스에스테르, 폴리아미드(예를 들면, 나일론(상표명) 및 아라미드), 폴리아미드, 폴리아미드아미드, 폴리실록산 공중합체, 옥시란 화합물, 페놀 수지, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 에폭시 수지 등의 수지를 사용할 수 있다. 연마 패드의 재질로서는, 특히, 연마 속도 및 평탄성이 더욱 우수한 관점에서, 발포 폴리우레탄 및 비발포 폴리우레탄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 연마 패드에는, 슬러리가 모이도록 홈(groove) 가공이 실시되어 있는 것이 바람직하다.
- [0172] 연마 조건에 제한은 없지만, 연마 정반의 회전 속도는, 기체가 튀어나오지 않도록, 바람직하게는 $200\text{min}^{-1}(\text{min}^{-1}=\text{rpm})$ 이하이며, 기체에 인가하는 연마 압력(가공 하중)은, 연마흔이 발생하는 것을 충분히 억제하는 관점에서, 바람직하게는 100kPa 이하이다. 또한, 연마 공정에서는, 연마하고 있는 동안, 펌프 등으로 연속하여 슬러리를 연마 패드에 공급하는 것이 바람직하다. 이 공급량에 제한은 없지만, 연마 패드의 표면이 항상 슬러리로 덮여져 있는 것이 바람직하다.
- [0173] 연마 종료 후의 기체는, 유수(流水) 중에서 양호하게 세정하여, 기체에 부착된 입자를 제거하는 것이 바람직하다. 세정에는, 순수 이외에 회분산 또는 암모니아수를 병용해도 되고, 세정 효율을 높이기 위해 브러시를 병용해도 된다. 또한, 세정 후에는, 스핀 드라이어 등을 사용하여, 기체에 부착된 물방울을 털고나서 건조시키는 것이 바람직하다.
- [0174] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 슬러리 및 연마 방법은, 반도체 소자의 제조 기술인 기체 표면의 평탄화 공정에 사용할 수 있고, 특히, STI 절연 재료, 프리메탈 절연 재료 또는 층간 절연 재료로 이루어지는 절연부의 평탄화 공정에 바람직하게 사용할 수 있다. 바꾸어 말하면, 본 실시형태의 슬러리에 의하면, STI의 형성, 및 프리메탈 절연막 및 층간 절연막의 고속 연마가 가능하다.
- [0175] 또한, 본 실시형태의 슬러리 및 연마 방법은, Hf계, Ti계, Ta계 산화물 등의 고유전율 재료; 실리콘, 비정질 실리콘, SiC, SiGe, Ge, GaN, GaP, GaAs, 유기 반도체 등의 반도체 재료; GeSbTe 등의 상변화(相變化) 재료; ITO 등의 무기 도전 재료; 폴리아미드계, 폴리벤즈옥사졸계, 아크릴계, 에폭시계, 페놀계 등의 폴리머 수지 재료 등에도 적용할 수 있다.
- [0176] 또한, 본 실시형태의 슬러리 및 연마 방법은, 막형의 연마 대상뿐만 아니라, 유리, 실리콘, SiC, SiGe, Ge, GaN, GaP, GaAs, 사파이어, 플라스틱 등으로 구성되는 각종 기관에도 적용할 수 있다.
- [0177] 또한, 본 실시형태의 슬러리 및 연마 방법은, 반도체 소자의 제조뿐만 아니라, TFT, 유기EL 등의 화상 표시 장치; 포토마스크, 렌즈, 프리즘, 광섬유, 단결정 신틸레이터 등의 광학 부품; 광 스위칭 소자, 광도파로 등의 광학 소자; 고체 레이저, 청색 레이저 LED 등의 발광 소자; 자기 디스크, 자기 헤드 등의 자기 기억 장치 등의 제조에 사용할 수 있다.
- [0178] [실시예]
- [0179] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0180] <실시예 1>
- [0181] (세륨 산화물 슬러리의 준비)

- [0182] [세륨 산화물 슬러리의 조제]
- [0183] 세륨 산화물을 포함하는 입자(제1 입자. 이하, 「세륨 산화물 입자」라고 함)와, 와코순약공업(和光純藥工業) 가부시킴이에서 제조한 인산이수소 암모늄의 수용액을 혼합하여, 세륨 산화물 입자를 5.0질량%(고형분 함량) 함유하는 세륨 산화물 슬러리(pH: 5.0)를 조제했다. 인산이수소 암모늄의 배합량은, 후술하는 CMP 연마액에서의 인산이수소 암모늄의 함유량이 표 1의 함유량이 되도록 조정했다.
- [0184] [평균 입경의 측정]
- [0185] 마이크로트랙·벨 가부시킴이에서 제조한 상품명: 마이크로트랙 MT3300EXII 내에 세륨 산화물 슬러리를 적량 투입하고, 세륨 산화물 입자의 평균 입경(평균 2차 입경)의 측정을 행하였다. 표시된 평균 입경값을 평균 입경(평균 2차 입경)으로서 얻었다. 세륨 산화물 슬러리에서의 평균 입경은 350nm였다.
- [0186] [제타전위의 측정]
- [0187] 벡크만·쿨터가부시킴이에서 제조한 상품명: DelsaNano C 내에 적량의 세륨 산화물 슬러리를 투입하고, 25℃에 있어서 측정을 2회 행하였다. 표시된 제타전위의 평균값을 제타전위로서 얻었다. 세륨 산화물 슬러리 중에서의 세륨 산화물 입자의 제타전위는 -55mV였다.
- [0188] (세륨 수산화물 슬러리의 준비)
- [0189] [세륨 수산화물의 합성]
- [0190] 350g의 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 50질량% 수용액(일본화학산업(日本化學産業) 가부시킴이에서 제조, 상품명: CAN50액)을 7825g의 순수수와 혼합하여 용액을 얻었다. 다음으로, 이 용액을 교반하면서, 750g의 이미다졸 수용액(10질량% 수용액, 1.47mol/L)을 5mL/분의 혼합 속도로 적하하여, 세륨 수산화물을 포함하는 침전물을 얻었다. 세륨 수산화물의 합성은, 온도 25℃, 교반 속도 400min⁻¹로 행하였다. 교반은, 블레이드부 전장 5cm의 3장 블레이드 피치 패들을 사용하여 행하였다.
- [0191] [세륨 산화물 슬러리의 조제]
- [0192] 얻어진 침전물(세륨 수산화물을 포함하는 침전물)을 원심분리(4000min⁻¹, 5분간)한 후에, 디캔테이션으로 액상(液相)을 제거함으로써 고액 분리를 실시했다. 고액 분리에 의해 얻어진 입자 10g과, 물 990g을 혼합한 후, 초음파 세정기를 사용하여 입자를 물에 분산시켜, 세륨 수산화물을 포함하는 입자(제2 입자. 이하, 「세륨 수산화물 입자」라고 함)를 함유하는 세륨 수산화물 슬러리(입자의 함유량: 1.0질량%)를 조제했다.
- [0193] [평균 입경의 측정]
- [0194] 벡크만·쿨터가부시킴이에서 제조, 상품명: N5를 사용하여 세륨 수산화물 슬러리에서의 세륨 수산화물 입자의 평균 입경(평균 2차 입경)을 측정한 바, 25nm였다. 측정법은 하기와 같다. 먼저, 1.0질량%의 세륨 수산화물 입자를 포함하는 측정 샘플(세륨 수산화물 슬러리, 수분산액)을 1cm×1cm의 셀에 약 1mL 넣고, N5 내에 셀을 설치했다. N5 소프트웨어의 측정 샘플 정보의 굴절율을 1.333, 점도를 0.887mPa·s로 설정하고, 25℃에 있어서 측정을 행하여, Unimodal Size Mean으로서 표시되는 값을 판독하였다.
- [0195] [제타전위의 측정]
- [0196] 벡크만·쿨터가부시킴이에서 제조한 상품명: DelsaNano C 내에 적량의 세륨 수산화물 슬러리를 투입하고, 25℃에 있어서 측정을 2회 행하였다. 표시된 제타전위의 평균값을 제타전위로서 얻었다. 세륨 수산화물 슬러리 중에서의 세륨 수산화물 입자의 제타전위는 +50mV였다.
- [0197] [세륨 수산화물 입자의 구조 분석]
- [0198] 세륨 수산화물 슬러리를 적량 채취하고, 진공 건조하여 세륨 수산화물 입자를 단리한 후에, 순수로 충분히 세정하여 시료를 얻었다. 얻어진 시료에 대하여, FT-IR ATR법에 의한 측정을 행한 바, 수산화물 이온(OH^-)에 기초한 피크 이외에, 질산 이온(NO_3^-)에 기초한 피크가 관측되었다. 또한, 동일 시료에 대하여, 질소에 대한 XPS(N-XPS) 측정을 행한 바, NH_4^+ 에 기초한 피크는 관측되지 않고, 질산 이온에 기초한 피크가 관측되었다. 이 결과로부터, 세륨 수산화물 입자는, 세륨 원소에 결합한 질산 이온을 가지는 입자를 적어도 일부 함유하는 것이 확인되었다.

또한, 세륨 원소에 결합한 수산화물 이온을 가지는 입자가 세륨 수산화물 입자 중 적어도 일부에 함유되므로, 세륨 수산화물 입자가 세륨 수산화물을 함유하는 것이 확인되었다. 이러한 결과로부터, 세륨의 수산화물이, 세륨 원소에 결합한 수산화물 이온을 포함하는 것이 확인되었다.

[0199] [흡광도 및 광투과율의 측정]

[0200] 세륨 수산화물 슬러리를 적량 채취하고, 입자의 함유량이 0.0065질량%(65ppm)로 되도록 물로 희석하여 측정 샘플(수분산액)을 얻었다. 이 측정 샘플을 1cm×1cm의 셀에 약 4mL 넣고, 가부시키가이샤 히타치제작소에서 제조한 분광 광도계(장치명: U3310) 내에 셀을 설치했다. 파장 200~600 nm의 범위에서 흡광도 측정을 행하고, 파장 290nm의 광에 대한 흡광도와, 파장 450~600nm의 광에 대한 흡광도를 측정했다. 파장 290nm의 광에 대한 흡광도는 1.192이며, 파장 450~600 nm의 광에 대한 흡광도는 0.010 미만이었다.

[0201] 세륨 수산화물 슬러리(입자의 함유량: 1.0질량%)를 1cm×1cm의 셀에 약 4mL 넣고, 가부시키가이샤 히타치제작소에서 제조한 분광 광도계(장치명: U3310) 내에 셀을 설치했다. 파장 200~600 nm의 범위에서 흡광도 측정을 행하고, 파장 400nm의 광에 대한 흡광도와, 파장 500nm의 광에 대한 광투과율을 측정했다. 파장 400nm의 광에 대한 흡광도는 2.25이며, 파장 500nm의 광에 대한 광투과율은 92%/cm였다.

[0202] (CMP 연마액의 조제)

[0203] 2장 블레이드의 교반 날개를 사용하여 300rpm의 회전수로 교반하면서, 상기 세륨 산화물 슬러리 100g과, 상기 세륨 수산화물 슬러리 100g과, 사카모토약품공업 가부시키가이샤에서 제조한 PGL#750(상품명, 폴리글리세린(수용성 고분자), 중량평균분자량: 750) 5.5g과, 이온 교환수 794.5g을 30분간 혼합하여 CMP 연마액(세륨 산화물 입자의 함유량: 0.5질량%, 세륨 수산화물 입자의 함유량: 0.1질량%, PGL#750의 함유량: 0.5질량%, 인산이수소 암모늄: 0.005질량%, 모두 연마액의 전체 질량 기준)을 조제했다. 가부시키가이샤에스엔디에서 제조한 초음파 세정기(장치명: US-105)를 사용하여 초음파를 조사(照射)하면서 교반하면서 각 성분을 혼합함으로써 CMP 연마액을 조제했다. 연마액의 pH는 4.0이었다. 그리고, pH는, TOADKK 가부시키가이샤에서 제조한 형식번호 PHL-40을 사용하여 측정했다. 가부시키가이샤히타치하이테크놀로지스에서 제조한 주사형 전자현미경 S-4800에 의해, 세륨 산화물 입자(제1 입자)와 세륨 수산화물 입자(제2 입자)가 접촉하여 복합 입자를 형성하고 있는 것을 확인했다.

[0204] <실시예 2 및 3>

[0205] 인산이수소 암모늄의 함유량이 표 1에 나타난 값으로 되도록 각 성분의 배합량을 변경한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하여 CMP 연마액을 조제했다.

[0206] <실시예 4 및 5, 및 비교예 1~5>

[0207] 인산이수소 암모늄 대신, 인산수소 이암모늄(와코순약공업 가부시키가이샤 제조), 1-하이드록시에탄-1,1-비스(포스폰산)암모늄(와코순약공업 가부시키가이샤에서 제조한 하이드록시에탄-1,1-비스(포스폰산)에 와코순약공업 가부시키가이샤에서 제조한 25% 암모니아수를 첨가하여 조제), 인산(와코순약공업 가부시키가이샤 제조), 1-하이드록시에탄-1,1-비스(포스폰산)(와코순약공업 가부시키가이샤 제조, 상품명: 60% 1-하이드록시에탄-1,1-비스(포스폰산) 용액), 폴리아크릴산(와코순약공업 가부시키가이샤 제조, 상품명: 폴리아크릴산 5000(중량평균분자량: 5000)), 아세트산(와코순약공업 가부시키가이샤 제조) 또는 질산(와코순약공업 가부시키가이샤 제조)을 사용한 점(표 1 또는 표 2 참조), 및 연마액 중의 각 성분의 함유량이 표 1 또는 표 2에 나타난 값으로 되도록 각 성분의 배합량을 조정한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게 행하여 CMP 연마액을 조제했다.

[0208] <지립의 평균 입경>

[0209] 마이크로트랙·벨 가부시키가이샤에서 제조한 상품명: 마이크로트랙MT3300EXII 내에 CMP 연마액을 적량 투입하고, 지립의 평균 입경의 측정을 행하였다. 표시된 평균 입경값을 평균 입경(평균 2차 입경)으로서 판독하였다. 실시예 1~5 및 비교예 1~5의 평균 입경은 350nm였다.

[0210] <CMP 평가>

[0211] 상기 CMP 연마액을 사용하여 하기 연마 조건으로 피연마 기판을 연마했다. 각 CMP 연마액은, 연마액의 전체 질량 기준으로, 0.5질량%의 세륨 산화물 입자(제1 입자)와, 0.1질량%의 세륨 수산화물 입자(제2 입자)와, 0.5질량%의 PGL#750과, 표 1 또는 표 2에 나타난 첨가제를 함유하는 연마액(잔부는 이온교환수)이었다. 각 CMP 연마액의 pH는 4.0이었다.

[0212] [CMP 연마 조건]

- [0213] 연마 장치: Reflexion LK(APPLIED MATERIALS사 제조)
- [0214] CMP 연마액의 유량(流量): 250mL/분
- [0215] 피연마 기관: 패턴이 형성되어 있지 않은 블랭킷(blanket) 웨이퍼로서, 플라즈마 CVD법으로 형성된 두께 2 μ m의 산화규소(SiO₂, p-TEOS)막을 실리콘 기관 상에 가지는 피연마 기관을 사용했다.
- [0216] 연마 패드: 독립 기포를 가지는 발포 폴리우레탄 수지(롬·앤드·하스·재팬 가부시키가이샤 제조, 형식번호 IC1010)
- [0217] 연마 압력: 21kPa(3.0psi)
- [0218] 피연마 기관 및 연마 정반의 회전수: 피연마 기관/연마 정반=93/87 rpm
- [0219] 연마 시간: 0.5분(30초)
- [0220] 웨이퍼의 세정: CMP 처리 후, 초음파를 인가하면서 물로 세정하고, 또한 스핀 드라이어로 건조시켰다.
- [0221] 상기한 조건으로 연마 및 세정한 산화규소막의 연마 속도(RR: Removal Rate)를 하기 식에 의해 구했다. 그리고, 연마 전후에 있어서의 산화규소막의 막 두께차는, 광간섭식 막두께측정장치(필메트릭스사 제조, 상품명: F80)를 사용하여 구하였다. 측정 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.
- [0222] 연마 속도(RR)=(연마 전후에서의 산화규소막의 막두께차[nm])/(연마 시간: 0.5[분])
- [0223] <보관 안정성 평가>
- [0224] D99 입경의 증가율을 산출하고, 보관 안정성을 평가했다. 구체적으로는, 마이크로트랙·벨 가부시키가이샤에서 제조한 상품명: 마이크로트랙 MT3300EXII를 사용하여, 조제 직후의 연마액, 및 조제 후 60℃의 항온조에서 5일간 정치한 연마액의 D99 입경을 측정하고, 하기 식에 따라 D99 입경 증가율을 구했다. 측정 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.
- [0225] D99 입경 증가율(%)=[(60℃의 항온조에서 5일간 보관한 연마액의 D99 입경)/(조제 직후의 연마액 D99 입경)-1]×100

[0226] [표 1]

항목			실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5
연마액 조성	첨가제	종류	인산이수소 암모늄			인산수소 이암모늄	1-하이드록시에탄-1,1-비스(포스폰산) 암모늄
		배합량 (질량%)	0.005	0.01	0.02	0.01	0.01
연마액 특성	연마속도 (nm/min)		850	880	680	800	770
	60℃-5일 보관안정성 (D99 입경증가율)(%)		<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	7

[0227]

[0228] [표 2]

항목			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
연마액 조성	첨가제	종류	인산	1-하이드록시에탄-1,1-비스(포스폰산)	폴리아크릴산	아세트산	질산
		배합량 (질량%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
연마액 특성	연마속도 (nm/min)		200	310	800	820	710
	60℃-5일 보관안정성 (D99 입경증가율)(%)		>50 (응집)	>50 (응집)	>50 (응집)	15	18

[0229]

부호의 설명

- [0230] 1…기체(피연마체), 2…기관, 3…절연부

도면

도면1

