

(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
2018年1月18日(18.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/012175 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 3/14 (2006.01) **C09G 1/02** (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) **H01L 21/304** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/021694

(22) 国際出願日: 2017年6月12日(12.06.2017)

(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 2016-140568 2016年7月15日(15.07.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社フジミインコーポレーテッド(FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP];
〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 Aichi (JP).

(72) 発明者: 井澤 由裕 (IZAWA, Yoshihiro);
〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 鈴木 章太(SUZUKI, Shota); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLISHING COMPOSITION, AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: 研磨用組成物の製造方法および研磨方法

(57) Abstract: The present invention provides a process for producing a polishing composition with which a work can be polished at a high polishing rate with few scratches (defects). The present invention relates to a process for producing a polishing composition, the process comprising: preparing silica which, when analyzed by Raman spectroscopy, shows a peak assigned to the four-membered silica ring structure and a peak assigned to the silica random-network structure, the peaks respectively having intensities that satisfy a given requirement; and mixing the silica with a dispersion medium.

(57) 要約: 本発明は、研磨対象物を高い研磨速度でかつ少ないスクラッチ(欠陥)で研磨できる研磨用組成物の製造方法を提供する。本発明は、ラマン分光法により分析した際にシリカ四員環構造に由来するピークの強度とシリカランダムネットワーク構造に由来するピークの強度とが所定の要件を満たすシリカを準備し、前記シリカを分散媒と混合することを有する、研磨用組成物の製造方法である。

WO 2018/012175 A1

明 細 書

発明の名称： 研磨用組成物の製造方法および研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨用組成物の製造方法および研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体基板表面の多層配線化に伴い、デバイスを製造する際に、半導体基板を研磨して平坦化する、いわゆる、化学的機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing；CMP）技術が利用されている。CMPは、シリカやアルミナ、セリア等の砥粒、防食剤、界面活性剤などを含む研磨用組成物（スラリー）を用いて、半導体基板等の研磨対象物（被研磨物）の表面を平坦化する方法であり、研磨対象物（被研磨物）は、シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜（酸化ケイ素）、シリコン窒化物や、金属等からなる配線、プラグなどである。

[0003] 例えば、酸化ケイ素などの酸素原子及びケイ素原子を含む基板を研磨するためのCMPスラリーとして、特表2001-507739号公報（米国特許出願公開第2004/089634号明細書）では、塩、可溶性セリウム、カルボン酸、およびシリカ（特にヒュームドシリカ）を含む水性化学機械的研磨組成物が開示されている。また、特開2015-063687号公報（米国特許出願公開第2015/079788号明細書）では、水、0.1～40重量%のコロイダルシリカ粒子、および0.001～5重量%の添加剤（ピリジン誘導体）を含む化学機械研磨組成物が開示されている。

発明の概要

[0004] しかしながら、特表2001-507739号公報（米国特許出願公開第2004/089634号明細書）に記載の水性化学機械的研磨組成物によれば、基板の研磨速度は向上するものの、基板表面のスクラッチが多く発生するという問題がある。

[0005] また、特開2015-063687号公報（米国特許出願公開第2015

／079788号明細書）に記載の化学機械研磨組成物によれば、基板表面のスクラッチは抑制されるものの、研磨速度が十分でないという問題がある。

[0006] このように、酸素原子とケイ素原子とを含む研磨対象物の研磨においては、研磨速度の向上およびスクラッチ（欠陥）の低減という、いわば相反する課題を解決することができる研磨用組成物が求められていた。

[0007] そこで、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、研磨対象物（特に酸素原子およびケイ素原子を含む研磨対象物）を高い研磨速度で研磨することができ、かつ該研磨対象物表面のスクラッチ（欠陥）を低減させることができる研磨用組成物の製造方法を提供することを目的とする。

[0008] 本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った。その結果、ラマン分光法により分析した際にシリカ四員環構造に由来するピークの強度とシリカランダムネットワーク構造に由来するピークの強度とが所定の要件を満たすシリカを準備し、前記シリカを分散媒と混合することを有する、研磨用組成物の製造方法によって、上記課題が解決することを見出した。

[0009] すなわち、上記目的は、ラマン分光法により分析した際に以下の条件 1：

[0010] [数1]

$$\begin{aligned} & \text{条件 1:} \\ & I(490\text{cm}^{-1})/I(800\text{cm}^{-1}) \leq 2.30 \end{aligned}$$

[0011] 上記条件 1 中、 $I(490\text{cm}^{-1})$ は、シリカ四員環構造に由来するピークの強度を表わし； $I(800\text{cm}^{-1})$ は、シリカランダムネットワーク構造に由来するピークの強度を表わす、
を満たすシリカを準備し、前記シリカを分散媒と混合することを有する、研磨用組成物の製造方法によって達成できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]砥粒の研磨対象物に対する作用を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の第 1 の側面は、ラマン分光法により分析した際に以下の条件 1：

[0014] [数2]

条件1:

$$I(490\text{cm}^{-1})/I(800\text{cm}^{-1}) \leq 2.30$$

[0015] 上記条件1中、 $I(490\text{cm}^{-1})$ は、シリカ四員環構造に由来するピークの強度を表わし； $I(800\text{cm}^{-1})$ は、シリカランダムネットワーク構造に由来するピークの強度を表わす、

を満たすシリカを準備し、前記シリカを分散媒と混合することを有する、研磨用組成物の製造方法である。このような製造方法により得られる研磨用組成物は、研磨対象物（特に酸素原子およびケイ素原子を含む研磨対象物）を高い研磨速度で研磨することができ、かつ該研磨対象物表面のスクラッチを低減させることができる。

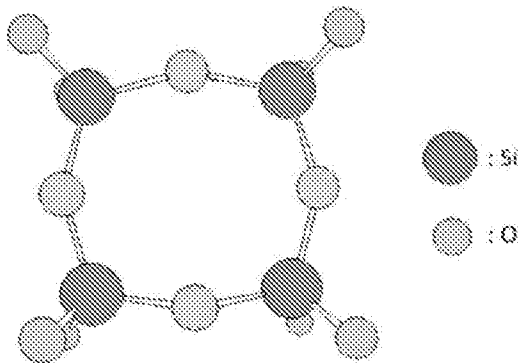
[0016] 従来、多層化の進む半導体デバイスにおいて、層間絶縁膜（例えば、 SiO_2 膜）をより高い研磨速度で研磨する技術の開発が求められている。一般的に、砥粒が研磨対象物を研磨する機械的作用は下記のようなメカニズムによる。すなわち、図1に示されるように、砥粒が研磨対象物に接近する（図1中のa））。次に、砥粒が研磨対象物上で移動することによって、研磨対象物表面が掻き取られ（研磨され）（図1中のb））、最終的に砥粒が研磨対象物から脱離する（図1中のc））。上記作用のうち、従来、高研磨速度を達成するために、上記砥粒が研磨対象物に接近する工程（図1中のa））に着目し、砥粒の研磨対象物への接近および／または接触頻度を高めることで砥粒の作用による研磨を促進することが試みられてきた。砥粒の研磨対象物への接近および／または接触頻度を高める方法としては、例えば、砥粒数を増加させる、砥粒の大きさを大きくする、異形の砥粒を使用する、研磨対象物と符号が異なるゼータ電位を有する砥粒を使用する、塩を添加し砥粒および研磨対象物のゼータ電位の絶対値を小さくする、などの方法が提案されてきた。しかしながら、近年のより高い研磨速度の要求、さらにはスクラッチ（欠陥）の低減に対する要求を十分満足するためには、上記したような既存技術を単に組み合わせたのみでは困難であった。

[0017] 上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討を行った。その結果、

ラマン分光法により分析した際のスペクトルパターンが所定の要件を満たすシリカを準備し、前記シリカを分散媒と混合することを有する製法によって得られた研磨用組成物を用いることにより、高い研磨速度およびスクラッチ（欠陥）の低減を両立できることを見出した。本発明の技術的範囲を制限するものではないが、推測されるメカニズムを以下に説明する。

[0018] シリカをラマン分光法により分析した際に検出される 490 cm^{-1} および 800 cm^{-1} に現れるピークは、それぞれシリカ四員環構造およびシリカランダムネットワーク構造に由来する。従って、 800 cm^{-1} に現れるピークの強度（ $I(800\text{ cm}^{-1})$ ）に対する 490 cm^{-1} に現れるピークの強度（ $I(490\text{ cm}^{-1})$ ）の比（ $I(490\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1})$ ）は、シリカに含まれる以下で示される四員環構造の存在割合の指標となる。

[0019] [化1]



[0020] すなわち、本発明において条件1は、シリカに含まれる四員環構造の存在割合が低いことを示す。かような四員環構造の存在割合が低いシリカは、構造的なひずみが小さいため、弾性変形しにくい砥粒として研磨用組成物に用いることができる。本発明の一側面に係る製造方法においては、かような弾性変形しにくい砥粒を用いていることから、製造された研磨用組成物は研磨速度に優れたものとなり、また、かような効果は砥粒濃度が低い場合に特に顕著となる。さらに、本発明の一側面に係る製造方法において製造される研磨用組成物は、かような弾性変形しにくい砥粒を用いていることから、研磨対象物表面に存在するスクラッチを効率よく掻き取る（除去する）ことができるため、欠陥を抑制できる。ゆえに、高研磨速度および低欠陥の両立を達

成できる。さらに、低濃度のシリカで上記のような効果を発現できるため、低コストでの研磨用組成物の製造が可能となる。

[0021] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50%RHの条件で行う。

[0022] 本発明の一側面に係る研磨用組成物の製造方法は、ラマン分光法により分析した際に、上記の条件1を満たすシリカを準備することを含む。研磨用組成物の製造に用いるシリカが、かような四員環構造の存在割合が低いものであることにより、高研磨速度および低欠陥の両立、特に低砥粒濃度での高研磨速度および低欠陥の両立を達成できる。

[0023] 本明細書において、ラマン分光法による分析は、具体的には、実施例に記載の方法にて測定される。本発明の一側面に係る製造方法に用いられるシリカは、当該測定方法により得られたラマンスペクトルにおいて、 800 cm^{-1} に現れるピークの強度（ $I(800\text{ cm}^{-1})$ ）に対する 490 cm^{-1} に現れるピークの強度（ $I(490\text{ cm}^{-1})$ ）の比（ $I(490\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1})$ ）が2.30以下であることを特徴とする。 490 cm^{-1} に現れるピークはシリカ四員環構造に由来するピークであり、 800 cm^{-1} に現れるピークはシリカランダムネットワーク構造に由来するピークである。 800 cm^{-1} に現れるピークの強度（ $I(800\text{ cm}^{-1})$ ）に対する 490 cm^{-1} に現れるピークの強度（ $I(490\text{ cm}^{-1})$ ）の比が2.30を超えるシリカでは、構造的なひずみが大きくなり弾性変形しやすいため、研磨速度が低くなり、欠陥も生じやすくなる。

[0024] 本発明が属する技術分野において、ラマンスペクトルにおいて検出される各ピークは、同一の分子構造に由来するピークであっても測定間で多少のシフトが生じることは技術常識である。本明細書においても「 490 cm^{-1} に現れるピーク」および「 800 cm^{-1} に現れるピーク」は、それぞれシリカ四員環構造に由来するピークおよびシリカランダムネットワーク構造に由来するピークであればよく、より具体的には、「 490 cm^{-1} に現れるピーク

」とは約 480 cm^{-1} から約 500 cm^{-1} の範囲に検出される最大ピークを意味し、「 800 cm^{-1} に現れるピーク」とは約 790 cm^{-1} から約 810 cm^{-1} の範囲に検出される最大ピークを意味する。同様に、後述する「 980 cm^{-1} に現れるピーク」とは約 970 cm^{-1} から約 990 cm^{-1} の範囲に検出される最大ピークを意味する。なお、本明細書において、「ピーク強度」とは、ピークの高さを意味する。

[0025] 本発明の一側面に係る製造方法に用いられるシリカは、上記のように $I(490\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1})$ の値が 2.30 以下であるものであればよいが、好ましくは $1.20 \leq I(490\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1}) \leq 2.30$ の関係を満たすものであり、より好ましくは $1.30 \leq I(490\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1}) \leq 2.20$ の関係を満たすものであり、さらに好ましくは $1.40 \leq I(490\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1}) \leq 2.10$ の関係を満たすものであり、特に好ましくは $1.50 \leq I(490\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1}) \leq 2.00$ の関係を満たすものである。このような範囲であれば、研磨速度の向上およびスクラッチ（欠陥）の低減がより高度に両立できる。

[0026] 本発明の好ましい一実施形態では、研磨用組成物の製造に用いられるシリカは、上記のラマン分光法により分析した際に以下の条件 2：

[0027] [数3]

$$\text{条件 2: } I(980\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1}) \leq 2.10$$

[0028] を満たす。ただし、上記条件 2 中、 $I(980\text{ cm}^{-1})$ は、シラノール基に由来するピークの強度を表わし；および $I(800\text{ cm}^{-1})$ は、シリカランダムネットワーク構造に由来するピークの強度を表わす。かような条件を満たすシリカを用いることで、研磨時の欠陥がより一層抑制される。本発明の技術的範囲を制限するものではないが、かような効果が得られる推測されるメカニズムを、研磨用組成物の分散媒として水を用いた場合を例に以下に示す。

[0029] 980 cm^{-1} に現れるピークは、シリカのシラノール基に由来するピーク

である。従って、 800 cm^{-1} に現れるピークの強度 ($I(800\text{ cm}^{-1})$) に対する 980 cm^{-1} に現れるピークの強度 ($I(980\text{ cm}^{-1})$) の比 ($I(980\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1})$) は、シリカに含まれるシラノール基の存在割合の指標となる。本発明において条件2は、シリカに含まれるシラノール基の存在割合が低いことを示す。かようなシラノール基の存在割合が低いシリカでは、シリカ表面に形成される溶媒分子膜（水分子膜）が、シラノール基の存在割合が高いシリカと比較して薄くなると考えられる。かような溶媒分子膜（水分子膜）が薄い（すなわち結合水量が少ない）シリカを研磨用組成物に用いた場合、研磨時においてシリカと研磨対象物との距離が短いため、シリカと研磨対象物との間での水素結合等を介した親和性が強くなると考えられる。このため、シリカ粒子が研磨対象物から脱離するまでの時間が長く、結果としてシリカ粒子の研磨対象物表面での移動距離が長くなるため、その移動中に研磨対象物表面に存在するスクラッチを掻き取る（除去する）ことができると考えられる。オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）のような原料から製造される酸化ケイ素などの酸素原子とケイ素原子とを含む研磨対象物を用いた場合、シリカ表面のシラノール基と研磨対象物との親和性が特に強くなると解されるため、上記のような効果は、酸素原子とケイ素原子とを含む研磨対象物の研磨において特に顕著に発揮されると解される。また、シリカ表面に存在するシラノール基が少ないと、シリカがシラノール基を介して結合する分散媒量も少なくなる。このため、上記条件2を満たす場合には、分散媒が研磨くず等と積極的に水素結合などして凝集することが抑制され、研磨後の研磨対象物表面のスクラッチを低減できる。

[0030] 本発明の一側面に係る製造方法に用いられるシリカは、より好ましい一実施形態では $0.02 \leq I(980\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1}) \leq 2.10$ の条件を満たすものであり、さらに好ましい一実施形態では $0.30 \leq I(980\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1}) \leq 1.80$ の条件を満たすものであり、さらにより好ましい一実施形態では $0.50 \leq I(980\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1}) \leq 1.50$ の条件を満たすものであり、特に好ましい一実施

形態では $0.70 \leq I(980\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1}) \leq 1.20$ の条件を満たすものである。このような範囲であれば、研磨速度の向上およびスクラッチ（欠陥）の低減がより高度に両立できる。

[0031] 上記したようなシリカの四員環構造の存在割合やシラノール基の存在割合は、シリカの製造方法（有機ケイ素化合物、反応速度、反応温度、反応触媒の種類など）によって制御できる。

[0032] 本発明の製造方法では、シリカ（シリカ粒子）を砥粒として必須に用い、より好ましくはコロイダルシリカを砥粒として用いる。すなわち、本発明の好ましい形態によると、シリカはコロイダルシリカである。コロイダルシリカの製造方法としては、ケイ酸ソーダ法、ゾルゲル法等が挙げられ、いずれの製造方法で製造されたコロイダルシリカでも好適に用いられる。しかしながら、金属不純物低減の観点から、高純度で製造できるゾルゲル法により製造されたコロイダルシリカが好ましい。

[0033] ここで、シリカ（砥粒）の形状は、特に制限されず、球形状であってもよいし、非球形状であってもよいが、球形状が好ましい。

[0034] シリカ（砥粒）の大きさは特に制限されない。例えば、シリカ（砥粒）の平均一次粒子径は、5 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、20 nm以上であることがさらに好ましい。シリカの平均一次粒子径が大きくなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上する。また、シリカの平均一次粒子径は、200 nm以下であることが好ましく、100 nm以下であることがより好ましく、50 nm以下であることがさらに好ましい。シリカの平均一次粒子径が小さくなるにつれて、研磨用組成物を用いた研磨により低欠陥で粗度の小さい表面を得ることが容易である。シリカ（砥粒）の平均一次粒子径は、好ましい一実施形態では5 nm以上200 nm以下であり、より好ましい一実施形態では10 nm以上100 nm以下であり、特に好ましい一実施形態では20 nm以上50 nm以下である。なお、シリカの平均一次粒子径（シリカ粒子（一次粒子）の直径）は、例えば、BET法から算出したシリカ粒子の比表面積を基に

、シリカ粒子の形状が真球であると仮定して算出することができる。本明細書では、シリカの平均一次粒子径は、下記実施例に記載の方法によって測定された値を採用する。

[0035] また、シリカ（砥粒）の平均二次粒子径は、25 nm以上であることが好ましく、35 nm以上であることがより好ましく、55 nm以上であることがさらに好ましい。シリカの平均二次粒子径が大きくなるにつれて、研磨中の研磨機の研磨抵抗が小さくなり、安定的に研磨が可能になる。また、シリカの平均二次粒子径は、1 μ m以下であることが好ましく、500 nm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることがさらに好ましい。シリカの平均二次粒子径が小さくなるにつれて、シリカの単位質量当たりの表面積が大きくなり、研磨対象物との接触頻度が向上し、研磨能率が向上する。シリカ（砥粒）の平均二次粒子径は、好ましい一実施形態では25 nm以上1 μ m以下であり、より好ましい一実施形態では35 nm以上500 nm以下であり、特に好ましい一実施形態では55 nm以上100 nm以下である。本明細書では、シリカの平均二次粒子径は、下記実施例に記載の方法によって測定された値を採用する。なお、これらの値から算出される会合度（平均二次粒子径／平均一次粒子径）の値についても特に制限はなく、例えば1.5～5.0であり、好ましくは1.8～4.0程度である。

[0036] 例えば、シリカ（砥粒）の密度は、シリカの製造方法（例えば、ゾルーゲル法、珪酸ソーダ法など）によっても異なる。また、一つの製造方法（例えば、ゾルーゲル法）をとっても、反応温度や反応に要した時間などで空隙率は変化する。空隙率はシリカそのものの硬さに影響を与えられられるため、真密度を把握しておくことが好ましい。ここで、シリカ（砥粒）の真密度は、シリカの硬度を考慮すると、1.70 g/cm³を超えることが好ましく、1.80 g/cm³以上であることがより好ましく、1.90 g/cm³以上であることがさらに好ましく、2.07 g/cm³以上であることが特に好ましい。本発明のより好ましい一実施形態によると、シリカは1.90 g/cm³以上の真密度を有する。本発明の特に好ましい形態によると、シリカ

は 2.07 g/cm^3 以上の真密度を有する。また、シリカの真密度の上限は、 2.20 g/cm^3 以下であることが好ましく、 2.18 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 2.15 g/cm^3 以下であることが特に好ましい。シリカ（砥粒）の真密度は、好ましい一実施形態では 1.70 g/cm^3 を超え 2.20 g/cm^3 以下であり、より好ましい一実施形態では 1.80 g/cm^3 以上 2.18 g/cm^3 以下であり、さらにより好ましい一実施形態では 1.90 g/cm^3 以上 2.15 g/cm^3 以下であり、特に好ましい一実施形態では 2.07 g/cm^3 以上 2.15 g/cm^3 以下である。本明細書では、シリカ（砥粒）の真密度は、下記実施例に記載の方法によって測定された値を採用する。

[0037] さらに、シリカは、表面修飾されていてもよい。表面修飾したシリカを砥粒として用いる場合には、有機酸または有機アミンを固定化したコロイダルシリカが好ましく使用される。研磨用組成物中に含まれるコロイダルシリカの表面への有機酸または有機アミンの固定化は、例えばコロイダルシリカの表面に有機酸または有機アミンの官能基が化学的に結合することにより行われている。コロイダルシリカと有機酸または有機アミンを単に共存させただけではコロイダルシリカへの有機酸または有機アミンの固定化は果たされない。有機酸の一種であるスルホン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“Sulfonic acid-functionalized silica through quantitative oxidation of thiol groups”, Chem. Commun. 246–247 (2003) に記載の方法で行うことができる。具体的には、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のチオール基を有するシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後に過酸化水素でチオール基を酸化することにより、スルホン酸が表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。あるいは、カルボン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“Novel Silane Coupling Agents Containing a Ph

otolabile 2-Nitrobenzyl Ester for Introduction of a Carboxy Group on the Surface of Silica Gel”, Chemistry Letters, 3, 228-229 (2000)に記載の方法で行うことができる。具体的には、光反応性2-ニトロベンジルエステルを含むシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後に光照射することにより、カルボン酸が表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。有機アミンの一種であるアルキルアミンをコロイダルシリカに固定するのであれば、特開2012-211080号公報（米国特許出願公開第2010/071272号明細書）に記載の方法で行うことができる。具体的には、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアルキルアミン基を有するシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせることにより、有機アミンが表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。

[0038] シリカの大きさ（平均一次粒子径、平均二次粒子径）および真密度は、シリカ（砥粒）の製造方法の選択等により適切に制御することができる。

[0039] 研磨用組成物は、シリカを砥粒として含む。研磨用組成物中のシリカの含有量は、多くすると研磨速度が高くなり、少なくすると欠陥が抑制される傾向にある。上述したように、本発明の研磨用組成物であれば、少量（低濃度）のシリカであっても、シリカが効率よく研磨対象物に接近するため、研磨対象物表面を効率よく研磨できる。本発明の技術的範囲を制限するものではないが、シリカの含有量が一定量以上であることにより、研磨対象物が研磨パッドで直接研磨されて欠陥が生じることを有効に防止し得る。具体的には、シリカの含有量（濃度）は、研磨用組成物総量に対して0.01質量%以上5質量%以下であることが好ましい。コストを抑えながら研磨速度の向上およびスクラッチ（欠陥）の低減をバランスよく両立できるという観点から、シリカの含有量（濃度）は、研磨用組成物総量に対して0.1質量%以上3質量%以下であることがより好ましく、0.2質量%以上2質量%以下で

あることがさらに好ましく、0.5質量%以上1質量%以下であることが特に好ましい。なお、研磨用組成物が2種以上のシリカを含む場合には、シリカの含有量は、これらの合計量を意図する。

[0040] 本発明の一側面に係る製造方法は、上記のようなシリカを分散媒と混合することを有する。分散媒としては、水；メタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール類；アセトン等のケトン類等や、これらの混合物などが例示できるが、水を含むことが好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態によると、分散媒は水を含む。本発明のより好ましい形態によると、分散媒は実質的に水からなる。なお、上記の「実質的に」とは、本発明の目的効果が達成され得る限りにおいて、水以外の分散媒が含まれ得ることを意図し、より具体的には、90質量%以上100質量%以下の水と0質量%以上10質量%以下の水以外の分散媒とからなり、好ましくは99質量%以上100質量%以下の水と0質量%以上1質量%以下の水以外の分散媒とからなる。最も好ましくは、分散媒は水である。他の成分の作用を阻害することを抑制するという観点から、不純物をできる限り含有しない水が好ましく、具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後、フィルタを通して異物を除去した純水や超純水、または蒸留水が好ましい。

[0041] 砥粒（シリカ）と分散媒との混合方法は特に制限されず、例えば、砥粒、および必要に応じて他の成分（例えば、後述の酸化剤、金属防食剤、防腐剤、および防カビ剤など）を、分散媒中で、攪拌混合することにより得ることができる。組成物中の各成分を混合する際の温度は特に制限されないが、10～40℃が好ましく、溶解速度を上げるために加熱してもよい。また、混合時間も特に制限されない。

[0042] 研磨用組成物のpHは、25℃におけるpHが6.0未満であることが好ましい。研磨用組成物の25℃におけるpHが6.0未満であることにより、研磨速度がより一層向上する。すなわち、本発明の好ましい一実施形態では、研磨用組成物の製造方法は、シリカと混合後の混合液のpHを6.0未満に調整することを含む。研磨用組成物の25℃におけるpHは、5.0以

下であることが好ましく、4.0以下であることが特に好ましい。研磨用組成物の25℃におけるpHの下限は、1.0以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましく、3.0以上であることが特に好ましい。なお、本明細書では、特記しない限り、「pH」は「25℃におけるpH」を意味する。研磨用組成物の25℃におけるpHは、好ましい一実施形態では1.0以上6.0未満であり、より好ましい一実施形態では2.0以上6.0未満であり、さらに好ましい一実施形態では3.0以上6.0未満であり、特に好ましい一実施形態では3.0以上4.0以下である。このようなpHの研磨用組成物であれば、シリカ（砥粒）を安定して分散できる。本明細書では、pHは、25℃でpHメータ（株式会社堀場製作所製 型番：LAQUA）により測定される値を採用する。

[0043] 上記pHは、pH調整剤を適量添加することにより、調整することができる。すなわち、研磨用組成物は、pH調整剤をさらに含んでもよい。ここで、研磨用組成物のpHを所望の値に調整するために必要に応じて使用されるpH調整剤は酸およびアルカリのいずれであってもよく、また、無機化合物および有機化合物のいずれであってもよい。酸の具体例としては、例えば、硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸およびリン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸および乳酸などのカルボン酸、ならびにメタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびイセチオン酸等の有機硫酸、フィチン酸、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸等の有機リン系の酸等の有機酸等が挙げられる。上記酸のうち、硫酸、酢酸、および乳酸からなる群から選択される1種以上を用いてpHを調整することが好ましく、より好ましくは酢酸または硫酸を用いてpHを調整する。

[0044] アルカリの具体例としては、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、エチレンジアミンおよびピペラジンなどのアミン、ならびにテトラメチルアンモニウムおよびテトラエチルアンモニウムなどの第4級アンモニウム塩が挙げられる。これらpH調整剤は、単独でもまたは2種以上混合しても用いることができる。

[0045] 本発明の一側面に係る研磨用組成物の製造方法では、必要に応じて、酸化剤、金属防食剤、防腐剤、防カビ剤、水溶性高分子、難溶性の有機物を溶解するための有機溶媒等の他の成分を分散媒にさらに含有させてもよい。以下、好ましい他の成分である、酸化剤、金属防食剤、防腐剤、および防カビ剤について説明する。

[0046] (酸化剤)

研磨用組成物に添加し得る酸化剤は、研磨対象物の表面を酸化する作用を有し、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度を向上させる。

[0047] 使用可能な酸化剤は、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化バリウム、オゾン水、銀(Ⅰ)塩、鉄(Ⅲ)塩、過マンガン酸、クロム酸、重クロム酸、ペルオキシ二硫酸、ペルオキシリン酸、ペルオキシ硫酸、ペルオキシホウ酸、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過フタル酸、次亜塩素酸、次亜臭素酸、次亜ヨウ素酸、塩素酸、亜塩素酸、過塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、過硫酸、ジクロロイソシアヌル酸およびそれらの塩等が挙げられる。これら酸化剤は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。

[0048] 研磨用組成物中の酸化剤の含有量は0.1g/L以上であることが好ましく、より好ましくは1g/L以上であり、さらに好ましくは3g/L以上である。酸化剤の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度はより向上する。

[0049] 研磨用組成物中の酸化剤の含有量はまた、200g/L以下であることが好ましく、より好ましくは100g/L以下であり、さらに好ましくは40g/L以下である。酸化剤の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物の材料コストを抑えることができるのに加え、研磨使用後の研磨用組成物の処

理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる。また、酸化剤による研磨対象物表面の過剰な酸化が起こる虞を少なくすることもできる。

[0050] (金属防食剤)

研磨用組成物中に金属防食剤を加えることにより、研磨用組成物を用いた研磨で配線の脇に凹みが生じるのをより抑えることができる。また、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面にディッシングが生じるのをより抑えることができる。

[0051] 使用可能な金属防食剤は、特に制限されないが、好ましくは複素環式化合物または界面活性剤である。複素環式化合物中の複素環の員数は特に限定されない。また、複素環式化合物は、単環化合物であってもよいし、縮合環を有する多環化合物であってもよい。該金属防食剤は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。また、該金属防食剤は、市販品を用いてもよいし、合成品を用いてもよい。

[0052] 金属防食剤として使用可能な複素環化合物の具体例としては、例えば、ピロール化合物、ピラゾール化合物、イミダゾール化合物、トリアゾール化合物、テトラゾール化合物、ピリジン化合物、ピラジン化合物、ピリダジン化合物、ピリンジン化合物、インドリジン化合物、インドール化合物、イソインドール化合物、インダゾール化合物、プリン化合物、キノリジン化合物、キノリン化合物、イソキノリン化合物、ナフチリジン化合物、フタラジン化合物、キノキサリン化合物、キナゾリン化合物、シンノリン化合物、プテリジン化合物、チアゾール化合物、イソチアゾール化合物、オキサゾール化合物、イソオキサゾール化合物、フラザン化合物等の含窒素複素環化合物が挙げられる。

[0053] (防腐剤および防カビ剤)

本発明で用いられる防腐剤および防カビ剤としては、例えば、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンや5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾリン系防腐剤、パラオキシ安息香酸エステル類、およびフェノキシエタノール等が挙げられる。これら防腐剤および防

カビ剤は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。

[0054] 本発明において、研磨対象物は特に制限されず、金属、酸素原子及びケイ素原子を有する研磨対象物、ケイ素－ケイ素結合を有する研磨対象物、窒素原子及びケイ素原子を有する研磨対象物などが挙げられる。

[0055] 金属としては、例えば、銅、アルミニウム、ハフニウム、コバルト、ニッケル、チタン、タングステン等が挙げられる。

[0056] 酸素原子及びケイ素原子を有する研磨対象物としては、例えば、酸化ケイ素 (SiO_2)、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) の加水分解縮合物等が挙げられる。

[0057] ケイ素－ケイ素結合を有する研磨対象物としては、例えば、ポリシリコン、アモルファスシリコン、単結晶シリコン、n型ドーパ単結晶シリコン、p型ドーパ単結晶シリコン、 SiGe 等のSi系合金等が挙げられる。

[0058] 窒素原子及びケイ素原子を有する研磨対象物としては、窒化ケイ素膜、 SiCN (炭窒化ケイ素) 等のケイ素－窒素結合を有する研磨対象物などが挙げられる。

[0059] これら材料は、単独で用いてもよいしまたは2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0060] これらのうち、酸素原子およびケイ素原子を含む研磨対象物である場合に、更に言えば酸素原子およびケイ素原子の結合が含まれる研磨対象物である場合に本発明による効果をより有効に発揮でき、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を原料とした酸化ケイ素を含む研磨対象物である場合に、本発明による効果をさらに有効に発揮できる。すなわち、本発明の好ましい形態によると、上記の研磨用組成物は、酸素原子およびケイ素原子を含む研磨対象物を研磨するために用いられる。したがって、本発明の一側面は、上記の製造方法によって研磨用組成物を製造し、前記研磨用組成物を用いて、酸素原子およびケイ素原子を含む研磨対象物を研磨することを有する、研磨方法が提供される。さらに、本発明の特に好ましい形態によると、研磨対象物がオルトケイ酸テトラエチルを原料とした酸化ケイ素基板である。

- [0061] なお、研磨対象物は酸素原子とケイ素原子とを含む材料であることが好ましいが、この場合であっても、上記以外に他の材料を含んでいてもよい。他の材料の例としては、例えば、窒化ケイ素（ SiN ）、炭化ケイ素（ SiC ）、サファイア（ Al_2O_3 ）、シリコンゲルマニウム（ SiGe ）等が挙げられる。
- [0062] 研磨装置としては、研磨対象物を有する基板等を保持するホルダーと回転数を変更可能なモータ等とが取り付けられてあり、研磨パッド（研磨布）を貼り付け可能な研磨定盤を有する一般的な研磨装置を使用することができる。
- [0063] 前記研磨パッドとしては、一般的な不織布、ポリウレタン、および多孔質フッ素樹脂等を特に制限なく使用することができる。研磨パッドには、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。
- [0064] 研磨条件にも特に制限はなく、例えば、研磨定盤（プラテン）の回転速度は、 $10 \sim 500 \text{ rpm}$ が好ましく、研磨対象物を有する基板にかかる圧力（研磨圧力）は、 $0.5 \sim 10 \text{ psi}$ が好ましい。研磨パッドに研磨用組成物を供給する方法も特に制限されず、例えば、ポンプ等で連続的に供給する方法が採用される。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に本発明の一側面に係る研磨用組成物で覆われていることが好ましい。
- [0065] 研磨終了後、基板を流水中で洗浄し、スピンドライヤ等により基板上に付着した水滴を払い落として乾燥させることにより、酸素原子とケイ素原子とを有する基板が得られる。
- [0066] 本発明の第2の側面では、ラマン分光法により分析した際に上記の条件1を満たすシリカ、および分散媒を含む、研磨用組成物が提供される。好ましい一実施形態では、当該シリカは、ラマン分光法により分析した際に上記の条件2を満たす。なお、本発明の第2の側面には、第1の側面について上記した内容が、適宜改変されて適用される。
- [0067] 本発明の研磨用組成物は一液型であってもよいし、研磨用組成物の一部または全部を任意の混合比率で混合した二液型をはじめとする多液型であってもよい。また、研磨用組成物の供給経路を複数有する研磨装置を用いた場合

、研磨装置上で研磨用組成物が混合されるように、予め調整された2つ以上の研磨用組成物を用いてもよい。

[0068] また、本発明の一側面に係る研磨用組成物は、原液の形態であってもよく、研磨用組成物の原液を水で希釈することにより調製されてもよい。研磨用組成物が二液型であった場合には、混合および希釈の順序は任意であり、例えば一方の組成物を水で希釈後それらを混合する場合や、混合と同時に水で希釈する場合、また、混合された研磨用組成物を水で希釈する場合等が挙げられる。

実施例

[0069] 本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、特記しない限り、「%」および「部」は、それぞれ、「質量%」および「質量部」を意味する。また、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（25℃）／相対湿度40～50%RHの条件下で行われた。

[0070] なお、シリカ（砥粒）の平均一次粒子径（nm）、平均二次粒子径（nm）、真密度（g/cm³）、およびラマン分光法により検出されるピークの強度は、以下の方法により測定した。

[0071] [シリカの平均粒子径（nm）]

シリカ（砥粒）の平均一次粒子径（nm）は、0.2gのシリカサンプルについて、BET法から算出したシリカ粒子の比表面積を基に、シリカ粒子の形状が真球であると仮定して算出する。なお、これらの値から、会合度（平均二次粒子径／平均一次粒子径）の値についても算出できる。

[0072] シリカ（砥粒）の平均二次粒子径（nm）は、シリカサンプルについて、動的光散乱式の粒子径分布測定装置（UPA-UT151、日機装株式会社製）を用いた動的光散乱法により、体積平均粒子径として測定した。まず、砥粒を純水中へ分散させ、ローディングインデックス（レーザーの散乱強度）が0.01である分散液を調製した。次いで、この分散液を用いて、UTモードでの体積平均粒子径M_vの値を3～5回連続で測定し、得られた値の

平均値を平均二次粒子径とした。

[0073] [シリカの真密度 (g/cm^3)]

シリカ（砥粒）の真密度 (g/cm^3) は、下記方法によって測定される。詳細には、まず、るつぽにシリカ水溶液を固形分（シリカ）で約 15 g となるように入れ、市販のホットプレートを使用して、約 200℃ で水分を蒸発させる。さらに、シリカの空隙に残留した水分も除去するために、電気炉（アドバンテック株式会社製、焼成炉）にて 300℃ で 1 時間の熱処理を行い、処理後の乾燥シリカを乳鉢で搗り潰す。次に、あらかじめ精密天秤（株式会社エー・アンド・デイ製、GH-202）にて重量を測定した 100 ml 比重瓶（ W_a (g)）に、上記にて作製した乾燥シリカを 10 g 入れて重量を測定した（ W_b (g)）後、エタノールを 20 ml 加えて、減圧したデシケータ内で 30 分間脱気する。その後、比重瓶内をエタノールで満たし、栓をして重量を測定する（ W_c (g)）。シリカの重量測定を終えた比重瓶は内容物を廃棄し、洗浄後にエタノールで満たし重量を測定する（ W_d (g)）。これらの重量と測定時のエタノールの温度（ t (℃)）から、式 1 および式 2 で真密度を算出する。

[0074] [数4]

式 1:

$$L_d = 0.80653 - 0.000867 \times t$$

上記式 1 中、 L_d は、 t ℃ でのエタノールの比重 (g/cm^3) を表わす。

[0075] [数5]

式 2:

$$S_g = (W_b - W_a) / (W_d - W_c + W_b - W_a) \times L_d$$

上記式 2 中、 S_g は、シリカの真密度 (g/cm^3) を表わし；

W_a は、比重瓶の重量 (g) を表わし；

W_b は、試料（乾燥シリカ）及び比重瓶の合計重量 (g) を表わし；

W_c は、試料（乾燥シリカ）、エタノール及び比重瓶の合計重量 (g) を表わし；

W_d は、エタノール及び比重瓶の合計重量 (g) を表わし；

L_d は、上記式 1 で求められたエタノールの比重 (g/cm^3) を表わす。

[0076] [ラマン分光法]

シリカ濃度が20質量%となるように調製した2～3mlの分散液を、ラマン分光測定装置のサンプルホルダーにいれ、下記表1に示す条件で測定をおこなった。ラマン分光法による測定にはRamanar T-64000 (Jobin Yvon製)を用いた。測定によって得られた結果のベースラインを定法にしたがって補正してラマンスペクトルを得、シリカの4員環構造に由来する 490 cm^{-1} のピーク強度 ($I(490\text{ cm}^{-1})$) のランダムネットワーク構造に由来する 800 cm^{-1} のピーク強度 ($I(800\text{ cm}^{-1})$) に対する比率 ($I(490\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1})$)、シリカのシラノール基に由来する 980 cm^{-1} のピーク強度 ($I(980\text{ cm}^{-1})$) のランダムネットワーク構造に由来する 800 cm^{-1} のピーク強度 ($I(800\text{ cm}^{-1})$) に対する比率 ($I(980\text{ cm}^{-1}) / I(800\text{ cm}^{-1})$) をそれぞれ算出した。

[0077] [表1]

(表1)

装置	Ramanar T-64000 (Jobin Yvon/愛宕物産株式会社)
測定モード	マクロラマン
測定配置	180° 散乱
ビーム径	$100\text{ }\mu\text{m}$
光源	Ar+レーザー/514.5 nm
レーザーパワー	200 mW
回折格子	Spectrograph 600 gr/mm
分散	Single 21A/mm
スリット	$100\text{ }\mu\text{m}$
検出器	CCD/Jobin Yvon 1024×256
サンプル量	2 ～ 3ml

[0078] <実施例1>

砥粒として砥粒1を準備した。砥粒1は、平均一次粒子径が32nm、平均二次粒子径が61nm、会合度が1.9、真密度が 2.10 g/cm^3 の、ゾルゲル法により作製したコロイダルシリカである。なお、砥粒1をラマン分光法で分析した際の $I(490\text{ cm}^{-1})$ は74.8であり、 $I(800\text{ cm}^{-1})$ は40.8であり、および $I(980\text{ cm}^{-1})$ は40.4であった。

[0079] 上記砥粒 1 を、組成物中の濃度が 1 質量%となるように、分散媒（純水）中で攪拌・分散させ、さらに、pH 調整剤として硫酸を混合液（分散液）の pH が 4.0 となるように加えることにより、研磨用組成物（研磨用組成物 1）を作製した（混合温度：約 25℃、混合時間：約 10 分）。なお、研磨用組成物（液温：25℃）の pH は、pH メータ（株式会社堀場製作所製 型番：LAQUA）により確認した。

[0080] <実施例 2>

実施例 1 において、組成物中の砥粒濃度を 0.5 質量%とした以外は実施例 1 と同様に、研磨用組成物（研磨用組成物 2）を作製した。

[0081] <実施例 3>

実施例 1 において、組成物中の砥粒濃度を 0.1 質量%とした以外は実施例 1 と同様に、研磨用組成物（研磨用組成物 3）を作製した。

[0082] <実施例 4>

実施例 1 において、組成物中の砥粒濃度を 3.0 質量%とした以外は実施例 1 と同様に、研磨用組成物（研磨用組成物 4）を作製した。

[0083] <実施例 5>

実施例 1 において、pH 調整剤として酢酸を用いた以外は実施例 1 と同様に、研磨用組成物（研磨用組成物 5）を作製した。

[0084] <実施例 6>

実施例 1 において、pH 調整剤として乳酸を用いた以外は実施例 1 と同様に、研磨用組成物（研磨用組成物 6）を作製した。

[0085] <実施例 7>

砥粒として砥粒 2 を準備した。砥粒 2 は、平均一次粒子径が 30 nm、平均二次粒子径が 62 nm、会合度が 2.1、真密度が 2.05 g/cm³ の、ゾルゲル法により作製したコロイダルシリカである。なお、砥粒 2 をラマン分光法で分析した際の $I(490\text{ cm}^{-1})$ は 70.8 であり、 $I(800\text{ cm}^{-1})$ は 35.2 であり、および $I(980\text{ cm}^{-1})$ は 42.6 であった。

[0086] 上記砥粒 2 を、組成物中の濃度が 1 質量%となるように、分散媒（純水）

中で攪拌・分散させ、さらに、pH調整剤として乳酸を混合液（分散液）のpHが4.0となるように加えることにより、研磨用組成物（研磨用組成物7）を作製した（混合温度：約25℃、混合時間：約10分）。なお、研磨用組成物（液温：25℃）のpHは、pHメータ（株式会社堀場製作所製 型番：LAQUA）により確認した。

[0087] <比較例1>

砥粒として砥粒3を準備した。砥粒3は、平均一次粒子径が35nm、平均二次粒子径が67nm、会合度が1.9、真密度が1.80g/cm³の、ゾルゲル法により作製したコロイダルシリカである。なお、砥粒3をラマン分光法で分析した際のI（490cm⁻¹）は62.0であり、I（800cm⁻¹）は23.7であり、およびI（980cm⁻¹）は51.6であった。

[0088] 上記砥粒3を、組成物中の濃度が1質量%となるように、分散媒（純水）中で攪拌・分散させ、さらに、pH調整剤として硫酸を混合液（分散液）のpHが4.0となるように加えることにより、研磨用組成物（研磨用組成物7）を作製した（混合温度：約25℃、混合時間：約10分）。なお、研磨用組成物（液温：25℃）のpHは、pHメータ（株式会社堀場製作所製 型番：LAQUA）により確認した。

[0089] <比較例2>

比較例1において、混合液（分散液）のpHを6.0とした以外は比較例1と同様に、研磨用組成物（研磨用組成物8）を作製した。

[0090] [研磨速度]

上記で得られた各研磨用組成物を用いて、研磨対象物（TEOSを原料とした酸化ケイ素基板、以下「酸化ケイ素基板」とも称する）を以下の研磨条件で研磨した際の研磨速度（TEOS RR）を測定した。

[0091] （研磨条件）

研磨機：小型卓上研磨機（日本エンギス株式会社製、EJ380IN）

研磨パッド：硬質ポリウレタン製パッド（ニッタ・ハース株式会社製、IC1000）

プラテン（定盤）回転速度：60 [rpm]

ヘッド（キャリア）回転速度：60 [rpm]

研磨圧力：3.0 [psi]

研磨用組成物（スラリー）の流量：100 [ml/min]

研磨時間：1 [min]

研磨速度（研磨レート）は、研磨対象物の研磨前後の膜厚を光干渉式膜厚測定装置（株式会社SCREENホールディングス製、ラムダエースVM2030）によって求めて、その差を研磨時間で除することにより評価した（下記式参照）。

[0092] [数6]

$$\text{研磨レート}[\text{\AA}/\text{min}] = \frac{\text{研磨前の膜厚}[\text{\AA}] - \text{研磨後の膜厚}[\text{\AA}]}{\text{研磨時間}[\text{min}]}$$

[0093] [欠陥（スクラッチ）]

上記で得られた各研磨用組成物を用いて、下記方法に従って、欠陥（スクラッチ）を評価した。詳細には、研磨対象物表面のスクラッチの個数は、ケーエルエー・テンコール2（KLA-TENCOR）株式会社製の欠陥検出装置（ウエハ検査装置）“Surfscan SP2”を用いて、ウエハ全面（ただし外周2mmは除く）上の0.13 μm以上の欠陥を検出した。検出した欠陥を、Review-SEM（RS-6000、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）で全数観察することで、欠陥（スクラッチ）数を集計した。得られた欠陥（スクラッチ）数を下記の判断基準に従って評価した。

[0094] （欠陥判断基準）

◎：0.1 μm以上の欠陥が20個以下

○：0.1 μm以上の欠陥が21個以上29個以下

△：0.1 μm以上の欠陥が30個以上50個以下

×：0.1 μm以上の欠陥が50個以上

[0095]

[表2]

	一次粒子径 (nm)	二次粒子径 (nm)	真密度 (g/cm ³)	ピーク強度比		砥粒濃度 (質量%)	pH 調整剤	pH	研磨レート (Å/min)	欠陥
				I(490cm ⁻¹) /I(800cm ⁻¹)	I(980cm ⁻¹) /I(800cm ⁻¹)					
実施例 1	32	61	2.10	1.83	0.99	1	硫酸	4.0	1555	◎
実施例 2	32	61	2.10	1.83	0.99	0.5	硫酸	4.0	1433	◎
実施例 3	32	61	2.10	1.83	0.99	0.1	硫酸	4.0	614	○
実施例 4	32	61	2.10	1.83	0.99	3	硫酸	4.0	1763	○
実施例 5	32	61	2.10	1.83	0.99	1	酢酸	4.0	1578	◎
実施例 6	32	61	2.10	1.83	0.99	1	乳酸	4.0	1512	◎
実施例 7	30	62	2.05	2.01	1.21	1	乳酸	4.0	696	△
比較例 1	35	67	1.80	2.62	2.18	1	硫酸	4.0	83	×
比較例 2	35	67	1.80	2.62	2.18	1	硫酸	6.0	13	×

[0096] 上記表 2 から明らかなように、実施例の研磨用組成物はシリカ濃度 0.1 ～ 3.0 質量%という低濃度であっても、比較例の研磨用組成物に比べて、酸化ケイ素基板の研磨速度をより向上させ、かつ酸化ケイ素基板表面のスク

ラッチも低減させうることが分かる。

[0097] なお、本出願は、2016年7月15日に出願された日本特許出願第2016-140568号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

請求の範囲

[請求項1] ラマン分光法により分析した際に以下の条件1：

[数1]

条件1：

$$I(490\text{cm}^{-1})/I(800\text{cm}^{-1}) \leq 2.30$$

上記条件1中、 $I(490\text{cm}^{-1})$ は、シリカ四員環構造に由来するピークの強度を表わし； $I(800\text{cm}^{-1})$ は、シリカランダムネットワーク構造に由来するピークの強度を表わす、を満たすシリカを準備し、前記シリカを分散媒と混合することを有する、研磨用組成物の製造方法。

[請求項2] 前記シリカは、ラマン分光法により分析した際に以下の条件2：

[数2]

条件2：

$$I(980\text{cm}^{-1})/I(800\text{cm}^{-1}) \leq 2.10$$

上記条件2中、 $I(980\text{cm}^{-1})$ は、シラノール基に由来するピークの強度を表わし；および $I(800\text{cm}^{-1})$ は、シリカランダムネットワーク構造に由来するピークの強度を表わす、を満たす、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] 前記シリカの含有量は、組成物全量に対して0.01質量%以上5質量%以下である、請求項1または2に記載の製造方法。

[請求項4] 前記シリカはコロイダルシリカである、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記分散媒は水を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

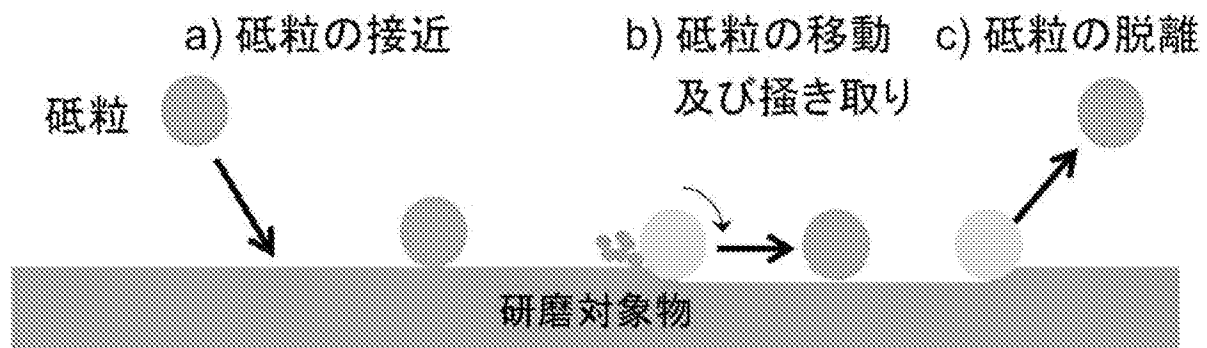
[請求項6] 前記シリカと混合後の混合液のpHを6.0未満に調整することを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記シリカは $1.90\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の真密度を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の方法によって研磨用組成物を

製造し、前記研磨用組成物を用いて、酸素原子およびケイ素原子を含む研磨対象物を研磨することを有する、研磨方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)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, C09G1/02, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2007-153732 A (Tama Chemicals Co., Ltd.), 21 June 2007 (21.06.2007), claims; examples 3, 7; table 1; paragraphs [0065] to [0067] (Family: none)	1-5, 7-8
X	WO 2011/162265 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 December 2011 (29.12.2011), claims; paragraphs [0017], [0026], [0031]; examples 1 to 8; table 1 & US 2013/0092871 A1 claims; paragraphs [0019], [0028], [0033]; examples 1 to 8; table 1 & TW 201217503 A & KR 10-2013-0084655 A & EP 2587526 A1 & CN 102947919 A	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
22 August 2017 (22.08.17)

Date of mailing of the international search report
05 September 2017 (05.09.17)

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/JP2017/021694

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/021599 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims; paragraphs [0052] to [0053], [0075] to [0077]; table 1 & US 2012/0094491 A1 claims; paragraphs [0062] to [0063], [0085] to [0088]; table 1 & TW 201113358 A & SG 176255 A & KR 10-2013-0029441 A & KR 10-2012-0023712 A & CN 105070657 A & CN 102449747 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)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（IPC））

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, C09G1/02, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2007-153732 A（多摩化学工業株式会社） 2007.06.21, 特許請求の範囲、実施例3, 7, 表1、【0065】 - 【0067】 （ファミリーなし）	1-5, 7-8
X	WO 2011/162265 A1（日産化学工業株式会社） 2011.12.29, 請求の範囲、[0017] [0026] [0031]、実施例1-8, 表1 & US 2013/0092871 A1 Claims, [0019] [0028] [0033]、Examples 1-8, TABLE 1 & TW 201217503 A & KR 10-2013-0084655 A & EP 2587526 A1	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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

22.08.2017

国際調査報告の発送日

05.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

澤村 茂実

4Z

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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	& CN 102947919 A WO 2011/021599 A1 (日立化成工業株式会社) 2011.02.24, 請求の範囲、[0052] - [0053] [0075] - [0077]、表 1 & US 2012/0094491 A1 Claims、[0062] - [0063] [0085] - [0088]、TABLE 1 & TW 201113358 A & SG 176255 A & KR 10-2013-0029441 A & KR 10-2012-0023712 A & CN 105070657 A & CN 102449747 A	1-8