

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明 細 書

発明の名称：研磨材スラリー

技術分野

[0001] 本発明は、研磨材スラリーに関する。

背景技術

[0002] 半導体素子の高密度・高精細化に伴い、半導体ウェハの製造工程において、CVD (Chemical Vapor Deposition) 等により薄膜が形成された後、その薄膜の表面を平坦化する技術として、CMP (Chemical Mechanical Polishing: 化学的機械研磨) 法が開発された。

[0003] CMP法のパフォーマンスは、研磨材スラリーの選択や、研磨パッドの選択等によって、大きく左右される。特に、研磨材スラリーの選択は、CMP法のパフォーマンスに大きな影響を及ぼす要因である。CMP法で用いられる研磨材スラリーには、二酸化ケイ素 (SiO_2) や酸化セリウム (IV) (CeO_2) といった研磨粒子が含まれている。例えば、特許文献1には、砥粒として酸化セリウム微粒子を含有する研磨材組成物が開示されている。ここで、特許文献1に開示された研磨材組成物は、純度が99質量%以上の酸化セリウム微粒子（その平均粒径 (D_{50}) が $0.01\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ ）と、キレート剤と、ポリアクリル酸基又はポリメタクリル酸基を持つ分散剤と、Mg、Al、K、C等の元素（その含有量が30ppm以下である）とを含有している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2001/080296号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に開示された研磨材組成物は、砥粒として含有

されている酸化セリウム微粒子が微細であることから、研磨レートが経時変化によって、低下するという不具合が生じていた。また、研磨工程における研磨レートの維持するために研磨材の管理コストの増加が生じていた。

[0006] 本発明は、上記課題に鑑みて、砥粒の粒径が微細であっても、経時変化による研磨レートの低下を抑制できる研磨材スラリーを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するためになされた本発明の研磨材スラリーは、酸化セリウム系砥粒と、水酸化マグネシウム系砥粒と、分散剤と、溶媒と、を有し、前記酸化セリウム系砥粒及び前記水酸化マグネシウム系砥粒の砥粒平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

本発明の研磨材スラリーは、酸化セリウム系砥粒と、水酸化マグネシウム系砥粒と、分散剤と、溶媒と、を有することにより、酸化セリウム系砥粒及び水酸化マグネシウム系砥粒の砥粒平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下と微細であっても、経時変化による研磨レートの低下を抑制することができる。

[0008] 酸化セリウム系砥粒として、酸化セリウム砥粒が好ましく、具体的には、酸化セリウム(Ⅳ)、酸化セリウム(Ⅲ)等が挙げられ、物質の安定性の観点から、酸化セリウム(Ⅳ)が好ましい。また、酸化セリウム系砥粒は、1種、又は2種以上の酸化セリウム系粒子を混同したものでもよい。なお、酸化セリウム系砥粒は、F(フッ素)、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどの他の元素を含むものであってもよい。特に、F(フッ素)、La、Pr、Ndなどの他の元素を含むものであってもよい。

[0009] 本発明の研磨材スラリーは、上述した酸化セリウム系砥粒に加え、水酸化マグネシウム系砥粒を有する。水酸化マグネシウム系砥粒は、酸化セリウム系砥粒に対して、被研磨物の研磨くず(研磨された後の微細な粉末)を吸着し、研磨性能の低下を抑制することから、添加剤として機能すると推測される。水酸化マグネシウム系砥粒として、例えば水酸化マグネシウム砥粒が好

ましい。また、水酸化マグネシウム系砥粒は、1種、又は2種以上の水酸化マグネシウム系粒子を混同したものでもよい。なお、水酸化マグネシウム系砥粒は、Ca、Si、Fe、Al、S、Bなどの他の元素を含むものであってもよい。特に、Ca、Siなどの他の元素を含むものであってもよい。

[0010] 本発明の研磨材スラリーは、上述した酸化セリウム系砥粒及び水酸化マグネシウム系砥粒に加え、後述する溶媒及び分散剤を有する。酸化セリウム系砥粒が微細であると凝集しやすいことから、分散剤を有することにより、溶媒に対する分散性が向上する。

[0011] 本発明の研磨材スラリーは、酸化セリウム系砥粒及び水酸化マグネシウム系砥粒の砥粒平均粒径が、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であると、研磨レートの低下を抑制し、また研磨面の表面粗さRaを小さくする観点から好ましい。また、酸化セリウム系砥粒及び水酸化マグネシウム系砥粒の砥粒平均粒径は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下であるとより好ましい。

[0012] ここで、酸化セリウム系砥粒及び水酸化マグネシウム系砥粒の砥粒平均粒径は、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定により測定される粒子径(D50)であり、以下のように測定することができる。

[0013] 動的光散乱法とは、懸濁溶液などの溶液にレーザ光などの光を照射することにより、ブラウン運動する粒子群からの光散乱強度を測定し、その強度の時間的変動から粒子径と分布を求める方法である。具体的には、粒度分布の評価方法は、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム（大塚電子株式会社製：ELS Z-2000ZS）を用いて、JIS Z 8828：2019「粒子径解析—動的光散乱法」に準拠して実施する。本発明の研磨材スラリーにおける固形分濃度が0.005質量%～0.1質量%となるように純水で希釈したものを測定試料とする。当該固形分濃度は、次のように算出することができる。まず、本発明の研磨材スラリー5gを採取し、大気雰囲気下にて180℃、60分加熱し、得られた固形分の質量(Xg)を測定する。そして、 Xg （固形分質量） $\div$ 5g（採取した本発明の研磨材スラリー質量） $\times$ 100を求めることによって、当該固形分濃度を算出することができる。

測定直前に、粒子補足性能が $11\mu\text{m}$ 以上のフィルタで当該測定試料を濾過し、超音波洗浄機（アズワン社製：VS-100111）にて3分間の超音波処理を実施する。さらに、当該測定試料の液温は 25°C に調整する。なお、粒子径（ D_{50} ）は、積算分布曲線の50%積算値を示す粒子径であるメジアン径（ D_{50} ）をいう。

[0014] さらに、酸化セリウム系砥粒の砥粒平均粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であると、本願課題を達成する観点で好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0015] また、水酸化マグネシウム系砥粒の砥粒平均粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であると、本願課題を達成する観点で好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0016] さらに、本発明の研磨材スラリーは、後述する本発明の研磨材スラリーの製造方法の内、酸化セリウム系砥粒及び水酸化マグネシウム系砥粒を粉砕する工程において、ペイントシェイカーやビーズミルを用いていることから、ペイントシェイカーやビーズミルで使用されるメディアの削り屑である ZrO_2 や、 Al_2O_3 を含有する。なお、本発明の研磨材スラリー中の ZrO_2 や、 Al_2O_3 の含有量は、本発明の研磨材スラリーの研磨性能に影響を与えるほどではない。

[0017] また、本発明の研磨材スラリーは、溶媒を有し、前記溶媒は、水を含むことを特徴とする。

本発明の研磨材スラリーは、水への分散性が高いため、溶媒として純水を用いることができる。また、溶媒として、純水の他に、アルコールや、ケトンなどの水溶性有機溶媒、又はこれらの混合物であると、研磨レートを十分高める点で好ましく、水であるとより好ましい。溶媒の含有量は、本発明の研磨材スラリーを100質量%としたとき、60質量%以上99.9質量%以下であると好ましく、80質量%以上90質量%以下であるとより好ましい。典型的には、溶媒の含有量は、本発明の研磨材スラリーを100質量%としたとき、98質量%以下であってもよく、97質量%以下であってもよ

く、95質量%以下であってもよい。

[0018] また、本発明の研磨材スラリーは、分散剤を有し、前記分散剤は、有機酸アルカリ金属塩、リン酸類、高分子分散剤から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする。

本発明の研磨材スラリーは、分散剤を有し、前記分散剤が、有機酸アルカリ金属塩、リン酸類、高分子分散剤から選ばれる1種以上を含むことにより、酸化セリウム系砥粒の凝集を抑制することができる。

[0019] 有機酸アルカリ金属塩は、クエン酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウムから選ばれる1種以上を含むと好ましい。さらに、クエン酸ナトリウムとして、クエン酸一ナトリウム、クエン酸二ナトリウム、クエン酸三ナトリウムが挙げられる。また、酒石酸ナトリウムとして、酒石酸一ナトリウム、酒石酸二ナトリウムが挙げられる。酒石酸ナトリウムとして、L体、D体、メソ体、およびこれらの混合物であってもよい。有機酸アルカリ金属塩として、水和物であってもよい。

[0020] さらに、本発明の研磨材スラリーに含まれる有機酸アルカリ金属塩の測定は、高速液体クロマトグラフィー法であると好ましい。高速液体クロマトグラフィー法を用いて、公知の方法によって、有機酸アルカリ金属塩の種類、及びその重量を測定することができる。また、本発明の研磨材スラリーに含まれる有機酸アルカリ金属塩を分離して測定することもできる。

[0021] リン酸類として、リン酸、縮合リン酸、及びそれらのアルカリ金属塩が挙げられる。ここで、当該アルカリ金属塩として、リン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、ウルトラポリリン酸ナトリウムから選択される1種以上のリン酸類が挙げられる。

[0022] さらに、本発明の研磨材スラリーに含まれるリン酸類の測定は、高速液体クロマトグラフィー法であると好ましい。高速液体クロマトグラフィー法において、ノンサプレッサ法陰イオン分析用カラムを用いることで、公知の方法によって、リン酸類の種類、及びその重量を測定することができる。例え

ば、ノンサプレッサ法陰イオン分析用カラムとして、Shodex ノンサプレッサ法用陰イオン分析用カラム IC 1-524A（昭光サイエンス株式会社製）が挙げられ、このノンサプレッサ法用陰イオン分析用カラムを用いることにより、本発明の研磨材スラリーに含まれるリン酸類を分離して測定することができる。

[0023] 高分子分散剤として、ポリアクリル酸、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸塩、及びそれらの共重合体から選択される１種以上の水溶性有機高分子等が挙げられる。高分子分散剤は、ポリアクリル酸塩であると特に好ましく、ポリアクリル酸アンモニウム塩であるとより好ましい。

[0024] また、本発明の研磨材スラリーは、前記研磨材スラリーを１００質量％としたとき、前記酸化セリウム系砥粒の含有量が０．５質量％以上４０質量％以下であり、前記水酸化マグネシウム系砥粒の含有量が、０．００５質量％以上２０質量％以下であることを特徴とする。

[0025] 本発明の研磨材スラリー中の酸化セリウム系砥粒の含有量が０．５質量％以上４０質量％以下であると、良好な研磨レートを実現できる観点から好ましい。また、酸化セリウム系砥粒の含有量は、３．０質量％以上３５．０質量％以下であるとより好ましく、４．０質量％以上３０．０質量％以下であるとさらに好ましく、５．０質量％以上２５．０質量％以下であると特に好ましく、１５．０質量％以上２５．０質量％以下であると最も好ましい。典型的には、本発明の研磨材スラリー中の酸化セリウム系砥粒の含有量は、４０質量％以下であってもよく、３８質量％以下であってもよく、３６質量％以下であってもよい。なお、本発明の研磨材スラリー中の酸化セリウム系砥粒の含有量は、本発明の研磨材スラリー中の全酸化希土（TREO）・希土類酸化物、及びＦ（フッ素）の総含有量とする。

[0026] また、本発明の研磨材スラリー中の水酸化マグネシウム系砥粒の含有量が、０．００５質量％以上２０質量％以下であると、研磨レートの低下を抑制することができる観点から好ましい。また、水酸化マグネシウム系砥粒の含有量は、０．０５質量％以上５質量％以下であるとより好ましく、０．１質

量%以上5質量%以下であるとさらに好ましく、0.5質量%以上3質量%以下であると特に好ましい。典型的には、本発明の研磨材スラリー中の水酸化マグネシウム系砥粒の含有量は、20質量%以下であってもよく、18質量%以下であってもよく、16質量%以下であってもよい。なお、本発明の研磨材スラリー中の水酸化マグネシウム系砥粒の含有量は、本発明の研磨材スラリー中のMg含有量とする。

[0027] ここで、全酸化希土（TREO）・希土類酸化物の含有量はICP-OES（誘導結合プラズマ発光分光分析法）装置又はICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）装置を用いて、またF（フッ素）含有量はフッ化物イオン電極法により測定される。さらに、水酸化マグネシウム系砥粒に含まれるMg含有量はICP-OES装置又はICP-MS装置を用いて、測定される。

[0028] 具体的には、本発明の研磨材スラリー100mlをガラスビーカーに入れ、120℃で24時間加熱乾燥することにより、乾燥した本発明の研磨材が得られる。当該乾燥した本発明の研磨材を用いて、各成分の含有量を測定する。全酸化希土（TREO）含有量は、シュウ酸塩沈殿・焼成・重量法により測定される（単位 固形物：質量%、液体：g/L）。その前処理として、当該乾燥した本発明の研磨材を、硝酸、過塩素酸、過酸化水素により溶解し、煮沸することにより、測定試料とする。また、測定対象が、液であれば、硝酸等により溶解する必要はなく、そのまま煮沸してもよい。

[0029] また、F（フッ素）含有量は、測定対象物である固形物（研磨材）を、アルカリ溶融・温湯抽出により溶液化してフッ化物イオン電極法により当該溶液中のF濃度を測定することにより、固形物中のF含有量（質量%）を算出することができる。

[0030] さらに、Mg含有量は、次のようにして求めることができる。当該乾燥した本発明の研磨材に、硝酸、過塩素酸、過酸化水素を添加し、加熱分解して溶液化し、ICP-OES装置を用いることにより、Mg濃度を測定できる。これに水酸化物の係数を乗じて添加した水酸化Mg含有量を見積もること

ができる。当該水酸化物の係数は、 $Mg(OH)_2/Mg = \{24.3 + (16.0 + 1.01) \times 2\} / 24.3 \div 2.40$ である。

[0031] さらに、本発明の研磨材スラリー中の分散剤の含有量が、0.001質量%以上15質量%以下であると、分散性が向上する観点から好ましい。また、分散剤の含有量は、0.001質量%以上10質量%以下であるとより好ましく、0.005質量%以上5質量%以下であるとさらに好ましく、0.5質量%以上3質量%以下であると特に好ましい。典型的には、本発明の研磨材スラリー中の分散剤の含有量は、15質量%以下であってもよく、13質量%以下であってもよく、11質量%以下であってもよい。

[0032] ここで、本発明の研磨材スラリー中の分散剤の含有量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC）、液体クロマトグラフィー法（LC）、液体クロマトグラフィー・質量分析法（LC-MS）により測定される。

[0033] なお、本明細書中、本発明の研磨材スラリー中の酸化セリウム系砥粒、水酸化マグネシウム系砥粒、及び分散剤の各含有量は、特段の説明がない限り、研磨開始前の研磨スラリー中における各含有量である。

[0034] また、本発明の研磨材スラリーは、前記酸化セリウム系砥粒の重量に対する前記水酸化マグネシウム系砥粒の重量の重量比が 1.25×10^{-4} 以上40以下であることを特徴とする。

本発明の研磨材スラリーに含まれる、前記酸化セリウム系砥粒の重量に対する前記水酸化マグネシウム系砥粒の重量の重量比が 1.25×10^{-4} 以上40以下であると、研磨レートの低下を抑制することができる観点で好ましい。

[0035] さらに、前記酸化セリウム系砥粒の重量に対する前記水酸化マグネシウム系砥粒の重量の重量比が0.001以上1以下であるとより好ましく、当該重量比が0.01以上0.1以下であるとさらに好ましい。

[0036] ここで、本発明の研磨材スラリー中の酸化セリウム系砥粒の重量は、上述したように、全酸化希土（TREO）・希土類酸化物、及びF（フッ素）の総含有量である。また、本発明の研磨材スラリー中の水酸化マグネシウム系

砥粒の重量は、上述したように水酸化Mg含有量である。これにより、前記酸化セリウム系砥粒の重量に対する前記水酸化マグネシウム系砥粒の重量の重量比が求められる。なお、酸化セリウム系砥粒に対するSEM-EDX分析により、当該酸化セリウム系砥粒中にMgを含有する場合、20粒子の酸化セリウム系砥粒におけるCeに対するMgの重量比を半定量分析の結果から平均値を算出する。本発明の研磨材スラリー全体に含まれるMg含有量から、当該酸化セリウム系砥粒に含まれるMg重量を除くことにより、水酸化マグネシウム系砥粒の重量を算出することができる。

[0037] また、本発明の研磨材スラリーは、前記酸化セリウム系砥粒は、酸化セリウム系砥粒を100質量%としたとき、Ce含有量がCeO₂換算で100質量%以下であり、La含有量がLa₂O₃換算で40質量%以下であり、F含有量がF換算で10質量%以下であり、Pr含有量がPr₆O₁₁換算で10質量%以下であり、Nd含有量がNd₂O₃換算で10質量%以下であることを特徴とする。

砥粒として用いられる酸化セリウム系砥粒は、酸化セリウムの純度が高ければ高いほど、研磨レートが高くなる点で好ましい。一方、酸化セリウムの粒子が不純物を含む場合、当該不純物としてのセリウム以外の希土類元素の割合が極力低いことも、研磨レートの向上の点で好ましい。セリウム以外の希土類元素の内、特にランタン(La)及びプラセオジム(Pr)の割合が低いと、研磨レートが更に一層向上する。

[0038] 本発明の酸化セリウム系砥粒中のCe含有量がCeO₂換算で100質量%以下であると、良好な研磨レートを実現できる観点で好ましい。また、当該Ce含有量が50質量%以上100質量%以下であるとより好ましく、60質量%以上100質量%以下であるとさらに好ましく、70質量%以上100質量%以下であると特に好ましく、80質量%以上100質量%以下であるとより特に好ましく、90質量%以上100質量%以下であるとまた特に好ましい。典型的には、当該Ce含有量が、100質量%以下であってもよく、98質量%以下であってもよく、96質量%以下であってもよい。

- [0039] 本発明の酸化セリウム系砥粒中のLa含有量が La_2O_3 換算で40質量%以下であってもよい。また、当該La含有量が0質量%以上40質量%以下であってもよく、0.1質量%以上40質量%以下であってもよく、20質量%以上40質量%以下であってもよい。典型的には、当該La含有量が、40質量%以下であってもよく、38質量%以下であってもよく、36質量%以下であってもよい。
- [0040] 本発明の酸化セリウム系砥粒中のF含有量がF換算で10質量%以下であってもよい。また、当該F含有量が0質量%以上10質量%以下であってもよく、2質量%以上8質量%以下であってもよい。典型的には、当該F含有量が、10質量%以下であってもよく、8質量%以下であってもよく、6質量%以下であってもよい。
- [0041] 本発明の酸化セリウム系砥粒中のPr含有量が Pr_6O_{11} 換算で10質量%以下であってもよい。また、当該Pr含有量が0質量%以上10質量%以下であってもよく、0.1質量%以上10質量%以下であってもよく、2質量%以上8質量%以下であってもよい。典型的には、当該Pr含有量が、10質量%以下であってもよく、8質量%以下であってもよく、6質量%以下であってもよい。
- [0042] 本発明の酸化セリウム系砥粒中のNd含有量が Nd_2O_3 換算で10質量%以下であってもよい。また、当該Nd含有量が0質量%以上10質量%以下であってもよく、0.1質量%以上10質量%以下であってもよく、0.1質量%以上5質量%以下であってもよい。典型的には、当該Nd含有量が、10質量%以下であってもよく、8質量%以下であってもよく、6質量%以下であってもよい。
- [0043] 本発明の酸化セリウム系砥粒中の各含有量は、次のようにして求めることができる。具体的には、 CeO_2/TREO は、上述した全酸化希土（TREO）測定を行って得られた測定試料を、過塩素酸及び過酸化水素により溶解し、ICP-OES法により測定して、算出することができる。また、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{TREO}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ についても、同

様に算出することができる。

[0044] さらに、本発明の研磨材スラリーは、上述した酸化セリウム系砥粒、水酸化マグネシウム系砥粒、分散剤、および溶媒以外の任意の添加剤を含有してもよい。ここで、任意の添加剤は、分散剤、pH調整剤、粘度調整剤、キレート剤、酸化剤、界面活性剤、及び防錆剤などである。任意の添加剤の含有量は、本発明の研磨材スラリーを100質量%としたとき、10質量%以下であると好ましく、5質量%以下であるとより好ましく、3質量%以下であるとさらに好ましい。典型的には、当該任意の添加剤の含有量が、10質量%以下であってもよく、8質量%以下であってもよく、6質量%以下であってもよい。

[0045] 上述した本発明の研磨材スラリーを用いて被研磨物を研磨する研磨方法について、以下説明する。

[0046] 本発明の研磨材スラリーを、研磨パッドに供給し、被研磨物の被研磨面と当該研磨パッドを接触させ、両者間の相対運動により研磨する研磨方法が挙げられる。ここで、本発明の研磨材スラリーをかけ流しする方法や、当該研磨パッドに供給され研磨に使用された本発明の研磨材スラリーを回収し、回収した本発明の研磨材スラリーを再度当該研磨パッドに供給する操作を繰り返す行うといった本発明の研磨材スラリーを循環させる方法であってもよい。本発明の研磨材スラリーは、循環して繰り返して被研磨物を研磨することができるため、使用量を抑えることができる。ここで、研磨パッドは、例えば従来から用いられている不織布やこれにポリウレタンやエポキシ等の樹脂を含浸させてなるパッド、並びにスエード材などを用いることができる。研磨圧力は、5 kPa以上 1.0×10^2 kPa以下、特に5 kPa以上 5.0×10 kPa以下であると、研磨力及び研磨治具の取り扱い易さ等の点から好ましい。研磨材スラリーの供給量は、10 mL/min以上2000 mL/min以下であると好ましく、50 mL/min以上800 mL/min以下であるとより好ましい。

[0047] 本発明の研磨材スラリーにより研磨される被研磨物は、例えばガラス、石

英、酸化ケイ素、ケイ素（シリコンウェハ等）、モース硬度が8以上の高硬度材料などが挙げられる。さらに、本発明の研磨材スラリーは、酸化セリウムに起因する被研磨物への化学反応によって化学的機械的研磨（CMP、Chemical Mechanical Polishing）も期待できる。加えて、本発明の研磨材スラリーに、酸化剤、例えば過マンガン酸カリウムや過酸化水素などの酸化剤を添加することにより、より効果的に化学反応を加速させたCMP工程も可能となる。CMP工程で研磨される被研磨物は、例えばモース硬度が8以上の高硬度材料である。ここで、モース硬度とは、標準物質に対しての傷の付き方を元に硬度を数値化するものであって、モース硬度計を用いて常法により測定できる。モース硬度は、柔らかいものから順に1から10までの標準物質が指定されており、具体的な標準物質は、モース硬度1がタルク、2が石こう、3が方解石、4が蛍石、5が燐灰石、6が正長石、7が石英、8がトパーズ、9がコランダム、および10がダイヤモンドである。モース硬度は、モース硬度で硬度8以上の高硬度材料は、例えば、炭化ケイ素（モース硬度約9）、窒化ガリウム（モース硬度約9）、ダイヤモンド等が挙げられる。

[0048] また、本発明の研磨材スラリーにより研磨される被研磨物は、表面に酸化ケイ素層を有するシリコンウェハなどが好ましく、多層構造であったり、その他にも複数の材料を複合化した複合化材料であってもよい。特に、ケイ素（シリコン）等にあっては、基板（ウェハ）を有する半導体素子の製造工程における、STI（シャロートレンチ分離、Shallow Trench Isolation）構造の形成、プリメタル絶縁材料又は層間絶縁材料の平坦化、プラグ又は埋め込み金属配線の形成などに際して、本発明の研磨材スラリーを用いることができる。

[0049] 次に、上述した本発明の研磨材スラリーの製造方法について、以下説明する。本発明の研磨材スラリーの製造方法として、湿式粉碎による製造方法と、乾式粉碎による製造方法とが挙げられる。

[0050] 後述する湿式粉碎による製造方法、或いは乾式粉碎による製造方法におい

て、原料として用いられる酸化セリウム（砥粒、 CeO_2 ）、或いは水酸化マグネシウム（添加剤、砥粒、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）の原料粒径は、レーザ回折・散乱式粒度分布測定法により測定される体積基準の積算分率50%の粒径（ D_{50} ）である。具体的には、原料の濃度が0.01%濃度程度になるように水で希釈することにより計測用試料を調製する。そして、レーザ回折・散乱法粒度分布測定装置（マイクロトラック株式会社製：MT3300EXII）を用いて体積基準の積算分率50%の粒径（ D_{50} ）の測定を実施する。

[0051] 先ず、本発明の研磨材スラリーの湿式粉砕による製造方法について、以下説明する。

[0052] 容器に、純水、酸化セリウム（砥粒、 CeO_2 ）、水酸化マグネシウム（添加剤、砥粒、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）、及び分散剤（例えば、クエン酸三ナトリウム）を入れ、当該容器をペイントシェーカー（60Hz）にセットし、当該容器を高速度回転させることにより、これらの混合物をスラリー化させる。なお、ペイントシェイカーではなく、ビーズミルを用いてもよい。

[0053] 当該容器に、ビーズ（ジルコニア製 $\phi 0.1\text{mm}$ ）を入れ、スラリー化させた混合物を湿式粉砕することにより、当該混合物中の酸化セリウムを粉砕する。

[0054] 当該容器内の混合粉砕された酸化セリウムを含む混合物を、フィルタを用いて濾過することにより、ビーズと分離し、そのスラリーを採取する。

[0055] そして、採取した上澄み液を加熱式水分計で当該上澄み液中の固形分濃度、すなわち酸化セリウム系砥粒濃度を測定し、所定濃度になるように純水を投入し、混合することにより、本発明の研磨材スラリーが得られる。

[0056] 次に、本発明の研磨材スラリーの乾式粉砕による製造方法について、以下説明する。

[0057] 容器に、酸化セリウム（砥粒、 CeO_2 ）と、ビーズ（ジルコニア製 $\phi 0.4\text{mm}$ ）とを入れ、当該容器をペイントシェーカー（60Hz）にセットし、当該容器を高速度回転させることにより、酸化セリウムを乾式粉砕させる

- 。
- [0058] 当該容器内の乾式粉碎された酸化セリウムを含む混合物を、フィルタを用いて、ビーズと分離し、その乾式粉碎された酸化セリウムを含む混合物を採取する。
- [0059] その後、さらに容器に、純水、乾式粉碎された酸化セリウム（砥粒、 CeO_2 ）、水酸化マグネシウム（添加剤、砥粒、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）、及び分散剤（例えば、クエン酸三ナトリウム）を入れ、当該容器をペイントシェーカー（60Hz）にセットし、当該容器を高速度回転させることにより、これらの混合物をスラリー化させる。
- [0060] そして、採取したスラリーを、粒子補足性能（例えば、 $2\mu\text{m}$ 以上の粒子補足性能）を有するフィルタで濾過を行い、加熱式水分計で当該上澄み液中の固形分濃度、すなわち酸化セリウム系砥粒濃度を測定し、所定濃度になるように純水を投入し、混合することにより、本発明の研磨材スラリーが得られる。
- [0061] なお、本明細書において「 $X \sim Y$ 」（ X 、 Y は任意の数字）と表現する場合、特に断らない限り、「 X 以上 Y 以下」の意と共に、「好ましくは X より大きい」或いは「好ましくは Y より小さい」旨の意も包含する。また、「 X 以上」（ X は任意の数字）或いは「 Y 以下」（ Y は任意の数字）と表現する場合、「 X より大きいことが好ましい」或いは「 Y 未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

発明の効果

- [0062] 本発明の研磨材スラリーは、砥粒の粒径が微細であっても、経時変化による研磨レートの低下を抑制できる。

図面の簡単な説明

- [0063] [図1]実施例1～9、及び比較例1～5に係る研磨材スラリーの物性値及び測定結果の一覧表である。

発明を実施するための最良の形態

- [0064] 以下、本発明に係る実施形態の研磨材スラリーについて、以下の実施例に

よりさらに説明する。但し、以下の実施例は、本発明を限定するものではない。

[0065] (実施例1)

先ず、容器に、純水、酸化セリウム系砥粒として酸化セリウム (CeO_2 、原料粒径 $2.2 \mu\text{m}$)、添加剤及び水酸化マグネシウム系砥粒として水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、原料粒径 $3.5 \mu\text{m}$)、分散剤としてクエン酸三ナトリウムを入れ、混合することにより、酸化セリウムを含む混合物スラリーを得た。ここで、実施例1に係る研磨材スラリーを100質量%としたとき、水酸化マグネシウムの添加量は、0.78質量%であった。また、実施例1に係る研磨材スラリーを100質量%としたとき、クエン酸三ナトリウムの添加量は、0.6質量%であった。

[0066] 次に、当該容器をペイントシェーカー (60Hz) にセットし、当該容器を高速度回転させ、酸化セリウム (CeO_2) 及び水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) の最終的な砥粒平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ となるように湿式粉碎を行った。

[0067] 当該容器内の湿式粉碎された酸化セリウムを含む混合物スラリーを、フィルタを用いて濾過することにより、ビーズと分離し、その混合物スラリーを採取した。

[0068] 採取した混合物スラリーを加熱式水分計で当該上澄み液中の固形分濃度、すなわち酸化セリウム系砥粒濃度が、実施例1に係る研磨材スラリーを100質量%としたとき、10質量%になるように純水を投入し、実施例1に係る研磨材スラリーを得た。

[0069] (実施例2)

実施例2は、水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) の原料粒径を、 $6 \mu\text{m}$ としたこと以外、実施例1と同様な製造方法を実施し、実施例2に係る研磨材スラリーを得た。

[0070] (実施例3)

実施例3は、水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) の原料粒径を、 0.1

5 μm としたこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 3 に係る研磨材スラリーを得た。

[0071] (実施例 4)

実施例 4 は、水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) の添加量を、0.1 質量%としたこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 4 に係る研磨材スラリーを得た。

[0072] (実施例 5)

実施例 5 は、分散剤をクエン酸三ナトリウムから、グルコン酸三ナトリウムに変更したこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 5 に係る研磨材スラリーを得た。

[0073] (実施例 6)

実施例 6 は、分散剤をクエン酸三ナトリウムから、(L) - 酒石酸二ナトリウム・二水和物に変更したこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 6 に係る研磨材スラリーを得た。

[0074] (実施例 7)

実施例 7 は、水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) の添加量を、0.01 質量%としたこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 7 に係る研磨材スラリーを得た。

[0075] (実施例 8)

実施例 8 は、水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) の添加量を、10 質量%としたこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 8 に係る研磨材スラリーを得た。

[0076] (実施例 9)

実施例 9 は、酸化セリウム系砥粒である酸化セリウム (CeO_2)、及び水酸化マグネシウム系砥粒である水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) の最終的な砥粒平均粒径が 0.3 μm となるように湿式粉碎を行ったこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、実施例 9 に係る研磨材スラリーを得た。

[0077] (比較例 1)

比較例 1 は、添加剤を水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$ 、原料粒径 $3.5 \mu m$) から、水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$ 、原料粒径 $26.9 \mu m$) に変更したこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、比較例 1 に係る研磨材スラリーを得た。

[0078] (比較例 2)

比較例 2 は、添加剤を水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$ 、原料粒径 $3.5 \mu m$) から、水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$ 、原料粒径 $70.1 \mu m$) に変更したこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、比較例 2 に係る研磨材スラリーを得た。

[0079] (比較例 3)

比較例 3 は、添加剤を添加しなかったこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、比較例 3 に係る研磨材スラリーを得た。

[0080] (比較例 4)

比較例 4 は、酸化セリウム系砥粒である酸化セリウム (CeO_2)、及び水酸化マグネシウム系砥粒である水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) の砥粒平均粒径を $0.7 \mu m$ としたこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、比較例 4 に係る研磨材スラリーを得た。

[0081] (比較例 5)

比較例 5 は、添加剤を添加しなかったこと、および酸化セリウム系砥粒である酸化セリウム (CeO_2) の砥粒平均粒径を $0.7 \mu m$ としたこと以外、実施例 1 と同様な製造方法を実施し、比較例 5 に係る研磨材スラリーを得た。

[0082] そして、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 5 に係る研磨材スラリーについて、次のような物性値を測定した。以下、測定した物性値、及びその物性値の測定方法を示すとともに、測定結果を図 1 に示す。

[0083] 〈成分分析〉

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 5 に係る研磨材スラリーに用いられた酸化セリウム系砥粒中の各含有量の内、全酸化希土 (TREO) は、シュウ酸塩沈

殿・焼成・重量法により測定した（単位 固形物：質量％、液体：g/L）。

当該測定の前処理として、測定対象物が固形物（研磨材原料、或いは研磨材）である場合、硝酸、過塩素酸、過酸化水素により溶解し、煮沸した。測定対象物が液体である場合、そのまま煮沸した。具体的には、実施例1～9及び比較例1～5に係る研磨材スラリー100mlを、それぞれガラスビーカーに入れ、120℃で24時間加熱乾燥することにより、乾燥粉の状態にし、60％硝酸5mL、60％過塩素酸5mL、及び35％過酸化水素水1mLを加えることにより溶解させ、煮沸し、実施例1～9及び比較例1～5に係る測定試料とした。そして、実施例1～9及び比較例1～5に係る測定試料を、シュウ酸塩沈殿・焼成・重量法により、全酸化希土（TREO）含有量を測定した。 CeO_2 /TREOは、上述した全酸化希土（TREO）測定を行って得られた測定試料を、60％硝酸5mL、60％過塩素酸5mL、及び35％過酸化水素水1mLを加えることにより溶解し、ICP-OES法により測定して、算出した。また、 La_2O_3 /TREO、 Pr_6O_{11} /TREO、 Nd_2O_3 /TREOについても、同様に算出した。また、フッ素（F）の含有量は、当該測定試料を、アルカリ溶融・温湯抽出により溶液化してフッ化物イオン電極法により当該溶液中のF濃度を測定することにより、当該測定試料中のF含有量（質量％）を算出した。

[0084] 実施例1～9及び比較例1～5に係る研磨材スラリーに用いられた水酸化マグネシウム系砥粒の含有量は、上述した固形物（研磨材原料、或いは研磨材）測定試料に、60％硝酸5mL、60％過塩素酸5mL、及び35％過酸化水素水1mLを添加し、加熱分解して溶液化し、ICP-OES装置を用いることにより、Mg濃度を測定した。これに水酸化物の係数を乗じて添加した水酸化Mg含有量を見積もることにより算出した。当該水酸化物の係数は、上述した通り、2.40である。

[0085] 〈粒度評価〉

実施例1～9及び比較例1～5に係る研磨材スラリー中の酸化セリウム（ CeO_2 ）、水酸化マグネシウム（ $Mg(OH)_2$ ）、水酸化カルシウム（C

a (OH)₂)、水酸化アルミニウム (Al (OH)₃) の砥粒平均粒径は、動的光散乱法を用いた粒子径分布測定により測定される粒子径 (D50) である。ここで、粒度分布の評価方法は、ゼータ電位・粒径・分子量測定システム (大塚電子株式会社製: ELSZ-2000ZS) を用いて、JIS Z 8828: 2019「粒子径解析—動的光散乱法」に準拠して実施し、体積基準の積算分率50%の粒子径 (D50) を測定した。また、実施例1～9及び比較例1～5に係る研磨材スラリーを、必要に応じて各研磨材スラリーにおける固形分濃度が0.005質量%～0.1質量%となるように純水で希釈したものを測定試料とした。測定直前に、11μm孔径のフィルタで当該測定試料を濾過し、超音波洗浄機 (アズワン社製: VS-10011) にて3分間の超音波処理を実施した。さらに、当該測定試料の液温は25℃に調整した。なお、粒子径 (D50) は、積算分布曲線の50%積算値を示す粒子径であるメジアン径 (D50) をいう。

[0086] 〈研磨レート測定試験〉

実施例1～9及び比較例1～5に係る研磨材スラリーの研磨レートを、以下の手順により評価した。研磨対象は直径60mmのソーダライムガラスを用いた。研磨装置は、エム・エー・ティー社製片面ポリッシングマシンを用いた。定盤に取り付ける研磨パッドは、ポリウレタン製研磨パッドを用いた。さらに、測定に用いた研磨材スラリーは、実施例1～9及び比較例1～5に係る研磨材スラリーの砥粒濃度を100g/Lに調整したものをを用いた。また、研磨材スラリーの供給速度を600mL/minとし、研磨面に対する圧力を9.8kPa (100g/cm²) に設定し、研磨機の回転速度を60rpmに設定した。そして、研磨処理を実施し、研磨処理前後の研磨対象であるソーダライムガラスの質量を測定することにより、当該研磨処理によるソーダライムガラスの質量の減少量を求め、この値に基づき、研磨レートを算出した。20分間研磨処理を実施した後の研磨レートを初期レートとし、6時間研磨処理を実施した後の研磨レートを経時レートとした。初期レートが、0.45μm/min以上であれば「〇〇 (VERY GOOD) と

評価し、 $0.40\mu\text{m}/\text{min}$ 以上 $0.45\mu\text{m}/\text{min}$ 未満であれば「○（GOOD）」と評価し、 $0.40\mu\text{m}/\text{min}$ 未満であれば「×（BAD）」と評価した。経時レートが、初期レートの80%以上であれば「○○（VERY GOOD）」と評価し、初期レートの60%以上80%未満であれば「○（GOOD）」と評価し、初期レートの60%未満であれば「×（BAD）」と評価した。なお、経時レートは、 $0.2\mu\text{m}/\text{min}$ 以上であると好ましく、 $0.32\mu\text{m}/\text{min}$ 以上であるとより好ましく、 $0.36\mu\text{m}$ 以上であると特に好ましい。

[0087] 〈研磨精度評価〉

上述した研磨レート測定試験で6時間研磨処理が実施されたソーダライムガラスの被研磨面を純水で洗浄し、無塵状態で乾燥させた後、研磨精度の評価を行った。研磨精度の評価は、研磨処理後の当該被研磨面について、 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の測定範囲で、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope（AFM）；日立ハイテクサイエンス社製AFM5400L）を用いて測定し、当該被研磨面の表面粗さRaを算出することにより、評価した。表面粗さRaが、 0.24nm 未満であれば「○○（VERY GOOD）」と評価し、 0.25nm 以上 0.30 未満であれば「○（GOOD）」と評価し、 0.30nm 以上であれば「×（BAD）」と評価した。

[0088] 〈pH測定〉

実施例1～9及び比較例1～5に係る研磨材スラリーにpHメータ（HORIBA製：ガラス電極式水素イオン濃度指示器 D-53）の電極（HORIBA製：スタンダード ToupH 電極 9615S-10D）、液温が 25°C に安定したことを確認した後、pHを測定した。20分間研磨処理を実施した後に測定されたpHを初期pHとし、6時間研磨処理を実施した後に測定されたpHを経時pHとした。

[0089] 図1に示す通り、実施例1～9に係る研磨材スラリーは、添加剤として、水酸化マグネシウム系砥粒を有することにより、酸化セリウム系砥粒及び水

酸化マグネシウム系砥粒の砥粒平均粒径が $0.01\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ であっても、経時変化による劣化が抑えられた。

[0090] 実施例1～9に係る研磨材スラリーは、分散剤として、クエン酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウムから選ばれる1種以上を含むことにより、経時変化による劣化が抑えられた。

[0091] 実施例1～9に係る研磨材スラリーは、研磨レートが経時変化による低下が抑えられており、その表面粗さ R_a も優れていた。一方、比較例1、2に係る研磨材スラリーは、研磨処理の際、経時変化による過度な凝集が生じ、研磨不能、又は研磨処理を中断した。また、比較例4、5に係る研磨材スラリーは、酸化セリウム系砥粒、又は水酸化マグネシウム系砥粒の砥粒平均粒径が大きいことから、表面粗さ R_a が 0.30nm 以上であった。

[0092] 実施例1～9に係る研磨材スラリーは、 pH も経時変化による変動が抑えられていた。

[0093] 実施例1～9に係る研磨材スラリーは、研磨材スラリーを100質量%としたとき、酸化セリウム系砥粒の含有量が0.5質量%以上40質量%以下であり、水酸化マグネシウム系砥粒の含有量が、0.005質量%以上20質量%以下であると、良好な研磨レートを実現できた。

[0094] 実施例1～9に係る研磨材スラリーは、酸化セリウム系砥粒の重量に対する水酸化マグネシウム系砥粒の重量の重量比が 1.25×10^{-4} 以上40以下であると、研磨レートの低下を抑制することができた。

[0095] 実施例1～9に係る研磨材スラリーは、酸化セリウム系砥粒は、酸化セリウム系砥粒を100質量%としたとき、 Ce 含有量が CeO_2 換算で100質量%以下であり、 La 含有量が La_2O_3 換算で40質量%以下であり、 F 含有量が F 換算で10質量%以下であり、 Pr 含有量が Pr_6O_{11} 換算で10質量%以下であり、 Nd 含有量が Nd_2O_3 換算で10質量%以下であると、良好な研磨レートを実現できた。

[0096] 本明細書開示の発明は、各発明や実施形態の構成の他に、適用可能な範囲で、これらの部分的な構成を本明細書開示の他の構成に変更して特定したも

の、或いはこれらの構成に本明細書開示の他の構成を付加して特定したもの、或いはこれらの部分的な構成を部分的な作用効果が得られる限度で削除して特定した上位概念化したものを含む。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明に係る研磨材スラリーは、経時変化により研磨レートが低下しにくく、pHの変動が抑えられており、CMP法で用いられる研磨材として好適である。また、本発明に係る研磨材スラリーは、経時変化により研磨レートが低下しにくく、pHの変動が抑えられることから、従来よりも研磨材スラリーを長時間使用することができる。そのため製造物自体や、それに伴う廃棄物の量を減らすことができ、製造時及び廃棄物の処分におけるエネルギーコストも削減することが可能となる。これらの点により、天然資源の持続可能な管理及び効率的な利点、並びに脱炭素（カーボンニュートラル）化を達成することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化セリウム系砥粒と、
水酸化マグネシウム系砥粒と、
分散剤と、
溶媒と、
を有し、
前記酸化セリウム系砥粒及び前記水酸化マグネシウム系砥粒の砥粒平均粒径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする研磨材スラリー。
- [請求項2] 前記溶媒は、水を含むことを特徴とする請求項1に記載の研磨材スラリー。
- [請求項3] 前記分散剤は、有機酸アルカリ金属塩、リン酸類、高分子分散剤から選ばれる1種以上を含むことを特徴とする請求項1に記載の研磨材スラリー。
- [請求項4] 前記有機酸アルカリ金属塩は、クエン酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウムから選ばれる1種以上を含むことを特徴とする請求項1に記載の研磨材スラリー。
- [請求項5] 前記酸化セリウム系砥粒は、酸化セリウム砥粒であることを特徴とする請求項1に記載の研磨材スラリー。
- [請求項6] 前記研磨材スラリーを100質量%としたとき、
前記酸化セリウム系砥粒の含有量が0.5質量%以上40質量%以下であり、
前記水酸化マグネシウム系砥粒の含有量が、0.005質量%以上20質量%以下であることを特徴とする請求項1～5の何れか1つに記載の研磨材スラリー。
- [請求項7] 前記酸化セリウム系砥粒の重量に対する前記水酸化マグネシウム系砥粒の重量の重量比が 1.25×10^{-4} 以上40以下であることを特徴とする請求項1～5の何れか1つに記載の研磨材スラリー。

- [請求項8] 前記酸化セリウム系砥粒は、酸化セリウム系砥粒を100質量%としたとき、
Ce含有量がCeO₂換算で100質量%以下であり、
La含有量がLa₂O₃換算で40質量%以下であり、
F含有量がF換算で10質量%以下であり、
Pr含有量がPr₆O₁₁換算で10質量%以下であり、
Nd含有量がNd₂O₃換算で10質量%以下である
ことを特徴とする請求項1～5の何れか1つに記載の研磨材スラリー
- [請求項9] 請求項1～5の何れか1つに記載の研磨材スラリーを用いて被研磨物を研磨することを特徴とする研磨方法。

[図1]

	底粒(粉碎後)		底粒(粉碎前)		添加剤(粉碎前)		重量比		分散剤	
	種類	底粒平均粒径(μm)	種類	原料粒径(μm)	濃度(質量%)	種類	原料粒径(μm)	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)
実施例1	CeO ₂ +Mg(OH) ₂	0.1	CeO ₂	22.2	10	Mg(OH) ₂	3.5	0.78	クエン酸三ナトリウム	0.6
実施例2	CeO ₂ +Mg(OH) ₂	0.1	CeO ₂	22.2	10	Mg(OH) ₂	6.0	0.78	クエン酸三ナトリウム	0.6
実施例3	CeO ₂ +Mg(OH) ₂	0.1	CeO ₂	22.2	10	Mg(OH) ₂	0.15	0.78	クエン酸三ナトリウム	0.6
実施例4	CeO ₂ +Mg(OH) ₂	0.1	CeO ₂	22.2	10	Mg(OH) ₂	3.5	0.10	クエン酸三ナトリウム	0.6
実施例5	CeO ₂ +Mg(OH) ₂	0.1	CeO ₂	22.2	10	Mg(OH) ₂	3.5	0.78	グルコン酸三ナトリウム	0.6
実施例6	CeO ₂ +Mg(OH) ₂	0.1	CeO ₂	22.2	10	Mg(OH) ₂	3.5	0.78	(L)-酒石酸二ナトリウム・二水和物	0.6
実施例7	CeO ₂ +Mg(OH) ₂	0.1	CeO ₂	22.2	10	Mg(OH) ₂	3.5	0.01	クエン酸三ナトリウム	0.6
実施例8	CeO ₂ +Mg(OH) ₂	0.1	CeO ₂	22.2	10	Mg(OH) ₂	3.5	10.00	クエン酸三ナトリウム	0.6
実施例9	CeO ₂ +Mg(OH) ₂	0.3	CeO ₂	22.2	10	Mg(OH) ₂	3.5	0.78	クエン酸三ナトリウム	0.6
比較例1	CeO ₂ +Ca(OH) ₂	0.1	CeO ₂	22.2	10	Ca(OH) ₂	26.9	0.78	クエン酸三ナトリウム	0.6
比較例2	CeO ₂ +Al(OH) ₃	0.1	CeO ₂	22.2	10	Al(OH) ₃	70.1	0.78	クエン酸三ナトリウム	0.6
比較例3	CeO ₂	0.1	CeO ₂	22.2	10	-	-	-	クエン酸三ナトリウム	0.6
比較例4	CeO ₂ +Mg(OH) ₂	0.7	CeO ₂	22.2	10	Mg(OH) ₂	3.5	0.78	クエン酸三ナトリウム	0.6
比較例5	CeO ₂	0.7	CeO ₂	22.2	10	-	-	-	クエン酸三ナトリウム	0.6

評価					
初期レート(20min後)	経時レート(6hr後)	初期pH(20min後)	経時pH(6hr後)	Ra(6hr後)	
○(VERY GOOD)	○(VERY GOOD)	11.9	10.0	○(VERY GOOD)	
○(VERY GOOD)	○(VERY GOOD)	12.4	10.2	○(VERY GOOD)	
○(VERY GOOD)	○(VERY GOOD)	11.2	10.0	○(VERY GOOD)	
○(VERY GOOD)	○(VERY GOOD)	11.7	9.7	○(VERY GOOD)	
○(VERY GOOD)	○(VERY GOOD)	9.8	9.7	○(VERY GOOD)	
○(VERY GOOD)	○(VERY GOOD)	10.6	9.8	○(VERY GOOD)	
○(VERY GOOD)	○(GOOD)	12.0	9.8	○(VERY GOOD)	
○(VERY GOOD)	○(GOOD)	12.0	10.7	○(VERY GOOD)	
○(VERY GOOD)	○(GOOD)	12.0	10.0	○(GOOD)	
○(VERY GOOD)	測定不能	13.4	測定不能	測定不能	
○(GOOD)	測定不能	11.5	測定不能	測定不能	
○(GOOD)	×(BAD)	12.0	9.4	○(VERY GOOD)	
○(VERY GOOD)	○(VERY GOOD)	12.0	10.0	×(BAD)	
○(VERY GOOD)	○(GOOD)	12.1	9.4	×(BAD)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/003306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 21/304**(2006.01)i; **B24B 37/00**(2012.01)i; **C09G 1/02**(2006.01)i; **C09K 3/14**(2006.01)i

FI: H01L21/304 622D; B24B37/00 H; C09K3/14 550Z; C09G1/02; C09K3/14 550D

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304; B24B37/00; C09G1/02; 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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2011-524814 A (PPT RESEARCH, INC.) 08 September 2011 (2011-09-08) claims 1-10, paragraphs [0015]-[0025]	1-9
Y	JP 2017-063190 A (UBMATERIALS INC.) 30 March 2017 (2017-03-30) paragraphs [0035]-[0051]	1-9
Y	US 2019/0292406 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 26 September 2019 (2019-09-26) paragraphs [0036]-[0055]	1-9
X	WO 2001/080296 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 25 October 2001 (2001-10-25) page 6, line 19 to page 10, line 19	1-3, 5-9
Y		4
A	CN 106916566 A (WU, Jiao) 04 July 2017 (2017-07-04) entire text	1-9
A	JP 2019-520989 A (PPT RESEARCH, INC.) 25 July 2019 (2019-07-25) entire text, all drawings	1-9

☐ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

08 April 2024

Date of mailing of the international search report

16 April 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/003306

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-524814	A	08 September 2011	WO 2009/131556 A1 claims 1-10, page 5, line 10 to page 9, line 3 EP 2268777 A1 CN 102027101 A KR 10-2011-0013417 A	
JP	2017-063190	A	30 March 2017	TW 201712100 A CN 107011805 A KR 10-1693278 B1	
US	2019/0292406	A1	26 September 2019	CN 110317538 A KR 10-2019-0110662 A	
WO	2001/080296	A1	25 October 2001	US 2002/0059755 A1 paragraphs [0033]-[0047] EP 1274123 A1 TW 586157 B KR 10-2008-0005313 A	
CN	106916566	A	04 July 2017	(Family: none)	
JP	2019-520989	A	25 July 2019	WO 2017/223308 A1 entire text, all drawings CN 108137991 A KR 10-2019-0021186 A US 2016/0304748 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/304(2006.01)i; B24B 37/00(2012.01)i; C09G 1/02(2006.01)i; C09K 3/14(2006.01)i FI: H01L21/304 622D; B24B37/00 H; C09K3/14 550Z; C09G1/02; C09K3/14 550D		
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）） H01L21/304; B24B37/00; C09G1/02; 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 2011-524814 A（ピーピーティー リサーチ、インク。） 08.09.2011（2011-09-08） 請求項1-10，段落[0015]-[0025]	1-9
Y	JP 2017-063190 A（ユービーマテリアルズ インコーポレイテッド） 30.03.2017（2017-03-30） 段落[0035]-[0051]	1-9
Y	US 2019/0292406 A1（SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.） 26.09.2019（2019-09-26） 段落[0036]-[0055]	1-9
X	WO 2001/080296 A1（昭和電工株式会社） 25.10.2001（2001-10-25） 第6ページ第19行-第10ページ第19行	1-3, 5-9
Y		4
A	CN 106916566 A（WU JIAO） 04.07.2017（2017-07-04） 全文	1-9
☒ 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 “I” 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抵触するものではなく、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 08.04.2024	国際調査報告の発送日 16.04.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 宮久保 博幸 50 3136 電話番号 03-3581-1101 内線 3514	

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
A	JP 2019-520989 A (ピーピーティー リサーチ, インク.) 25.07.2019 (2019 - 07 - 25) 全文, 全図	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/003306

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2011-524814	A	08.09.2011	WO	2009/131556	A1	
				請求項1-10, 第5ページ第10行-第9ページ第3行			
				EP	2268777	A1	
				CN	102027101	A	
				KR	10-2011-0013417	A	

JP	2017-063190	A	30.03.2017	TW	201712100	A	
				CN	107011805	A	
				KR	10-1693278	B1	

US	2019/0292406	A1	26.09.2019	CN	110317538	A	
				KR	10-2019-0110662	A	

WO	2001/080296	A1	25.10.2001	US	2002/0059755	A1	
				段落[0033]-[0047]			
				EP	1274123	A1	
				TW	586157	B	
				KR	10-2008-0005313	A	

CN	106916566	A	04.07.2017	(ファミリーなし)			

JP	2019-520989	A	25.07.2019	WO	2017/223308	A1	
				全文, 全図			
				CN	108137991	A	
				KR	10-2019-0021186	A	
				US	2016/0304748	A1	
