

(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  
2013 年 11 月 21 日(21.11.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/172111 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/304 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)  
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/060347
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 4 日(04.04.2013)
- (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 2012-114596 2012 年 5 月 18 日(18.05.2012) 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: 大和 泰之(YAMATO, Yasuyuki); 〒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). 赤塚 朝彦(AKATSUKA, Tomohiko); 〒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: 恩田 誠, 外(ONDA, Makoto et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目 1 2 番地 1 Gifu (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLISHING COMPOSITION, POLISHING METHOD USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 研磨用組成物並びにそれを用いた研磨方法及び基板の製造方法

(57) Abstract: This polishing composition contains an abrasive grit and a water-soluble polymer. The water-soluble polymer is an anionic compound having an acid dissociation constant (pKa) of no greater than 3. Cited as specific examples of such a compound are polyvinyl sulfonic acid, polystyrene sulfonic acid, polyallyl sulfonic acid, polyacrylic acid ethyl sulfonic acid, polyacrylic acid butyl sulfonic acid, poly(2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid), and polyisoprene sulfonic acid. The abrasive grit exhibits a negative zeta potential at a pH of 3.5 and lower. Colloidal silica can be cited as a specific example of such an abrasive grit.

(57) 要約: 本発明の研磨用組成物は、水溶性重合体と砥粒とを含有する。水溶性重合体は、3 以下の酸解離定数 pKa を有するアニオン性の化合物である。そのような化合物の具体例としては、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリル酸エチルスルホン酸、ポリアクリル酸ブチルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、ポリイソプレンスルホン酸が挙げられる。砥粒は、pH 3.5 以下において負のゼータ電位を示す。そのような砥粒の具体例としては、コロイダルシリカが挙げられる。



WO 2013/172111 A1

## 明 細 書

発明の名称：

研磨用組成物並びにそれを用いた研磨方法及び基板の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、窒化ケイ素の層とその窒化ケイ素の層の上に設けられた酸化ケイ素の層とを有する研磨対象物を研磨する用途で例えば使用される研磨用組成物に関する。本発明はまた、その研磨用組成物を用いた研磨方法及び基板の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 半導体装置製造における研磨工程は一般に、化学機械研磨（CMP）により実施される。具体的には、シャロートレンチ分離（STI）、層間絶縁膜（ILD膜）の平坦化、タングステンプラグ形成、銅と低誘電率膜とからなる多層配線の形成などの工程でCMPは用いられている。そのうちSTIでは、窒化ケイ素の層をストッパーとして使用してCMPにより酸化ケイ素の層を研磨除去することが一般的である。

[0003] 特許文献1～3に開示されているように、STIなどの特定のCMP用途で酸化セリウム砥粒を使用することが知られている。酸化セリウム砥粒は、窒化ケイ素と比較して選択的に酸化ケイ素を研磨除去することができる能力を有している点で、このような用途での使用に適している。しかしながら、酸化セリウム砥粒は一般に高価であり、また、容易に沈降するために保存安定性に劣る点でも不利がある。そのため、酸化セリウム砥粒をコロイダルシリカなどの別の砥粒で代替する要求が生じている。同じ用途で酸化セリウム砥粒の代わりに別の砥粒を含有した研磨用組成物を使用する場合には、研磨用組成物の酸化ケイ素研磨速度を低下させることなく窒化ケイ素研磨速度をいかに抑えるかが重要である。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2004-010487号

特許文献2：国際公開第2008-032681号

特許文献3：特開2011-181946号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] そこで本発明の目的は、STIなどの特定のCMP用途で酸化セリウム砥粒を含有した研磨用組成物の代替として使用が可能な研磨用組成物を提供すること、またその研磨用組成物を用いた研磨方法及び基板の製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0006] 上記の目的を達成するために、本発明の第1の態様では、アニオン性の水溶性重合体と、砥粒とを含有した研磨用組成物を提供する。水溶性重合体は、3以下の酸解離定数 $pK_a$ を有し、砥粒は、 $pH$ 3.5以下において負のゼータ電位を示す。

[0007] 研磨用組成物は3.5以下の $pH$ を有することが好ましい。

[0008] 水溶性重合体は、例えばスルホ基を有する。

[0009] 砥粒は、例えば、有機酸を固定化したコロイダルシリカである。

[0010] 本発明の第2の態様では、第1の層と、前記第1の層の上に設けられた第2の層とを有し、前記第1の層は、 $pH$ 3.5以下において正のゼータ電位を示す一方、前記第2の層は前記第1の層とは別の材料から形成されている研磨対象物を、上記第1の態様の研磨用組成物を用いて研磨することの特徴とする研磨方法を提供する。

[0011] 本発明の第3の態様では、第1の層と、前記第1の層の上に設けられた第2の層とを有し、前記第1の層は、 $pH$ 3.5以下において正のゼータ電位を示す一方、前記第2の層は前記第1の層とは別の材料から形成されている研磨対象物を、上記第1の態様の研磨用組成物を用いて研磨することにより、基板を製造することの特徴とする基板の製造方法を提供する。

## 発明の効果

[0012] 本発明によれば、S T I などの特定のCMP用途で酸化セリウム砥粒を含有した研磨用組成物の代替として使用が可能な研磨用組成物と、その研磨用組成物を用いた研磨方法及び基板の製造方法とが提供される。

## 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の一実施形態を説明する。

[0014] 本実施形態の研磨用組成物は、水溶性重合体及び砥粒を水に混合することにより調製される。従って、研磨用組成物は水溶性重合体及び砥粒を含有する。

[0015] 本実施形態の研磨用組成物は、窒化ケイ素の層と、その窒化ケイ素の層の上に直接設けられた酸化ケイ素の層とを有する研磨対象物を研磨する用途、さらに言えばその研磨対象物を研磨して基板を製造する用途で使用される。窒化ケイ素の層は、p H 3. 5 以下において正のゼータ電位を示す。

[0016] 本実施形態の研磨用組成物は、このように金属を研磨する用途での使用を特に意図していないため、金属研磨用の組成物に通常含まれている酸化剤や金属防食剤のような成分を含有していない。

[0017] <水溶性重合体>

研磨用組成物中に含まれる水溶性重合体は、3 以下の酸解離定数  $p K a$  を有するアニオン性の化合物であって、スルホ基やホスホン基などのアニオン基を有している。このような化合物の具体例としては、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリル酸エチルスルホン酸、ポリアクリル酸ブチルスルホン酸、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）、ポリイソプレンスルホン酸、及びこれらの酸の塩が挙げられる。

[0018] 研磨用組成物中の水溶性重合体は、上記の研磨対象物を研磨する用途で研磨用組成物を使用したとき、酸化ケイ素の層の研磨除去後に生じる窒化ケイ素の層の表面に吸着し、それにより、研磨用組成物によって窒化ケイ素の層が研磨されるのを妨げる働きをする。

[0019] 研磨用組成物中の水溶性重合体の含有量は10質量ppm以上であることが好ましく、より好ましくは50質量ppm以上、さらに好ましくは100質量ppm以上である。水溶性重合体の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による窒化ケイ素の層の研磨を妨げるのに十分な量の水溶性重合体が窒化ケイ素の層の表面に容易に吸着する。

[0020] 研磨用組成物中の水溶性重合体の含有量はまた、100000質量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは50000質量ppm以下、さらに好ましくは10000質量ppm以下である。水溶性重合体の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物中の砥粒の凝集が起こりにくくなる。従って、研磨用組成物の保存安定性が向上する有利な効果がある。

[0021] 研磨用組成物中の水溶性重合体の分子量は100以上であることが好ましく、より好ましくは300以上である。水溶性重合体の分子量が大きくなるにつれて、研磨用組成物による窒化ケイ素の層の研磨を妨げるのに十分な量の水溶性重合体が窒化ケイ素の層の表面に容易に吸着する。

[0022] 研磨用組成物中の水溶性重合体の分子量は500000以下であることが好ましく、より好ましくは300000以下である。水溶性重合体の分子量が小さくなるにつれて、研磨用組成物中の砥粒の凝集が起こりにくくなる。従って、研磨用組成物の保存安定性が向上する有利な効果がある。

[0023] 水溶性重合体は、水溶性重合体中のモノマー単位のうちアニオン基を有するモノマー単位が占める数の割合が10%以上であることが好ましい。この割合が高くなるにつれて、研磨用組成物による窒化ケイ素の層の研磨を妨げるのに十分な量の水溶性重合体が窒化ケイ素の層の表面に容易に吸着する。

[0024] <砥粒>

研磨用組成物に含まれる砥粒は、pH3.5以下において負のゼータ電位を示す。pH3.5以下において負のゼータ電位を示す限り、使用する砥粒の種類は特に限定されないが、例えば、表面修飾したコロイダルシリカの使用が可能である。コロイダルシリカの表面修飾は、例えば、アルミニウム、チタン又はジルコニウムなどの金属あるいはそれらの酸化物をコロイダル

シリカと混合してシリカ粒子の表面にドーブさせることにより行うことができる。あるいは、シリカ粒子の表面に有機酸の官能基を化学的に結合させること、すなわち有機酸の固定化により行うこともできる。コロイダルシリカと有機酸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 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など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 Photolabile 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。

[0025] 研磨用組成物中の砥粒の含有量は0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上である。砥粒の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による酸化ケイ素の層の研磨速度が向上する有利な効果がある。

[0026] 研磨用組成物中の砥粒の含有量はまた、20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。砥粒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、砥粒の凝集が起こりにくい。また、研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨することによりスクラッチの少ない研磨面が得られやすい。

- [0027] 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、より好ましくは7 nm以上、さらに好ましくは10 nm以上である。砥粒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酸化ケイ素の層の研磨速度が向上する有利な効果がある。なお、砥粒の平均一次粒子径の値は、例えば、BET法で測定される砥粒の比表面積に基づいて計算することができる。
- [0028] 砥粒の平均一次粒子径はまた、100 nm以下であることが好ましく、より好ましくは90 nm以下、さらに好ましくは80 nm以下である。砥粒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て研磨対象物を研磨することによりスクラッチの少ない研磨面が得られやすい。
- [0029] 砥粒の平均二次粒子径は150 nm以下であることが好ましく、より好ましくは120 nm以下、さらに好ましくは100 nm以下である。砥粒の平均二次粒子径の値は、例えば、レーザー光散乱法により測定することができる。
- [0030] 砥粒の平均二次粒子径の値を平均一次粒子径の値で除することにより得られる砥粒の平均会合度は1.2以上であることが好ましく、より好ましくは1.5以上である。砥粒の平均会合度が大きくなるにつれて、研磨用組成物による酸化ケイ素の層の研磨速度が向上する有利な効果がある。
- [0031] 砥粒の平均会合度はまた、4以下であることが好ましく、より好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下である。砥粒の平均会合度が小さくなるにつれて、研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨することによりスクラッチの少ない研磨面が得られやすい。
- [0032] <研磨用組成物のpH>
- 研磨用組成物のpHは6.0以下であることが好ましく、より好ましくは4.0以下、さらに好ましくは3.5以下である。研磨用組成物のpHが小さくなるにつれて、研磨用組成物による酸化ケイ素の層の研磨速度が向上する有利な効果がある。
- [0033] 研磨用組成物のpHを所望の値に調整するのにpH調整剤を使用してもよい。使用するpH調整剤は酸及びアルカリのいずれであってもよく、また無

機及び有機の化合物のいずれであってもよい。

[0034] 本実施形態によれば以下の作用及び効果が得られる。

[0035] ・ 本実施形態の研磨用組成物は、3以下の酸解離定数 $pK_a$ を有するアニオン性の水溶性重合体を含有している。そのため、窒化ケイ素の層と、その窒化ケイ素の層の上に設けられた酸化ケイ素の層とを有する研磨対象物を研磨する用途で研磨用組成物を使用したときには、酸化ケイ素の層の研磨除去後に生じる窒化ケイ素の層の表面に水溶性重合体が吸着する。この吸着により、窒化ケイ素の層の表面に砥粒が近づくのを妨げる立体障害が窒化ケイ素の層の表面に生じ、その結果、研磨用組成物による窒化ケイ素の層の研磨が妨げられることになる。また、水溶性重合体の吸着により窒化ケイ素の層の表面のゼータ電位が正から負に変わることにより、窒化ケイ素の層に対する砥粒の静電的な反発が生じることも、研磨用組成物による窒化ケイ素の層の研磨が妨げられる原因になる。かくして、研磨用組成物による窒化ケイ素の研磨速度は低下する。その一方で、酸化ケイ素の層の表面に水溶性重合体が吸着することはなく、そのため、研磨用組成物による酸化ケイ素の研磨速度は低下しない。その結果、窒化ケイ素と比較して選択的に酸化ケイ素を研磨除去すること、より具体的には、酸化ケイ素の研磨速度を窒化ケイ素の研磨速度で除した値を例えば5以上、さらに言えば10以上又は20以上に調整することが可能となる。従って、窒化ケイ素の層をストッパーとして使用して酸化ケイ素の層を研磨除去することが可能であり、本実施形態の研磨用組成物は、そのような工程を有するSTIなどのCMP用途で好適に使用することができる。

[0036] ・ 研磨用組成物中に含まれる砥粒が有機酸を固定化したコロイダルシリカである場合には、保存安定性に特に優れた研磨用組成物が得られる。その理由は、有機酸を固定化したコロイダルシリカは、有機酸が固定化されていない通常のコロイダルシリカに比べて、研磨用組成物中でのゼータ電位の絶対値が大きい傾向があるためである。研磨用組成物中でのゼータ電位の絶対値が大きくなるにつれて、シリカ粒子同士の間の静電的斥力が強まるために

、ファンデルワールス力による引力が原因のコロイダルシリカの凝集は起こりにくくなる。例えば酸性のpH領域において、有機酸を固定化したコロイダルシリカのゼータ電位は一般に $-15\text{ mV}$ 以下の負の値を示すのに対し、通常のコロイダルシリカのゼータ電位はゼロに近い値を示す。

[0037] 前記実施形態は次のように変更されてもよい。

[0038] ・ 前記実施形態の研磨用組成物は、水溶性重合体を二種類以上含有してもよい。この場合、一部の水溶性重合体については3以下の酸解離定数 $pK_a$ を有するアニオン性の化合物でなくてもよい。

[0039] ・ 前記実施形態の研磨用組成物は、砥粒を二種類以上含有してもよい。この場合、一部の砥粒については $pH\ 3.5$ 以下において負のゼータ電位を示すものでなくてもよい。

[0040] ・ 前記実施形態の研磨用組成物は、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、乳酸などの有機酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩を含有してもよい。あるいは、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸などの無機酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩を含有してもよい。これらのアンモニウム塩又はアルカリ金属塩は、研磨用組成物による酸化ケイ素の層の研磨速度を向上させる研磨促進剤としての機能を果たす。

[0041] ・ 前記実施形態の研磨用組成物は、防腐剤のような公知の添加剤を必要に応じてさらに含有してもよい。また、酸化剤や金属防食剤をさらに含有してもよい。

[0042] ・ 前記実施形態の研磨用組成物は一液型であってもよいし、二液型を始めとする多液型であってもよい。

[0043] ・ 前記実施形態の研磨用組成物は、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。

[0044] ・ 前記実施形態の研磨用組成物は、窒化ケイ素の層と、その窒化ケイ素の層の上に設けられた酸化ケイ素の層とを有する研磨対象物を研磨する以外の用途で使用されてもよい。例えば、酸化ケイ素以外の層が窒化ケイ素の層の上に設けられた研磨対象物を研磨する用途で使用されてもよい。あるいは、 $\text{pH}$  3.5 以下において正のゼータ電位を示す窒化ケイ素以外の層の上に酸化ケイ素が設けられた研磨対象物を研磨する用途で使用されてもよい。

[0045] 次に、本発明の実施例及び比較例を説明する。

[0046] コロイダルシリカゾルを水で希釈し、 $\text{pH}$ 調整剤として有機酸を添加して $\text{pH}$ の値を3.0に調整することにより比較例1の研磨用組成物を調製した。コロイダルシリカゾルを水で希釈し、そこに1000質量ppmの水溶性重合体を加えた後、有機酸を添加して $\text{pH}$ の値を3.0に調整することにより実施例1、2及び比較例2～4の研磨用組成物を調製した。各研磨用組成物中の水溶性重合体の詳細は表1に示すとおりである。

[0047] なお、表1中には示していないが、実施例1、2及び比較例1～4の研磨用組成物はいずれも、スルホン酸を固定化したコロイダルシリカ（平均一次粒子径35nm、平均二次粒子径70nm、平均会合度2）を5質量%と、研磨促進剤として0.5質量%の無機アンモニウム塩とを含有している。

[0048] [表1]

|      | 水溶性重合体の種類           | 水溶性重合体の $\text{pKa}$ | 水溶性重合体の分子量  |
|------|---------------------|----------------------|-------------|
| 比較例1 | -                   | -                    | -           |
| 比較例2 | ポリアクリル酸             | 4.3                  | 20000～30000 |
| 比較例3 | ポリマレイン酸             | 3.1 以上 4.0 以下        | 8000        |
| 比較例4 | ポリマレイン酸-ポリアクリル酸共重合体 | 3.1 以上 4.0 以下        | 3000        |
| 実施例1 | ポリイソプレンスルホン酸        | 3.0 以下               | 20000       |
| 実施例2 | ポリスチレンスルホン酸         | 3.0 以下               | 10000       |

[0049] 直径200mmの酸化ケイ素膜ブランケットウェーハを、実施例1、2及び比較例1～4の各研磨用組成物を用いて表2に記載の条件で1分間研磨し

たときの酸化ケイ素の研磨速度を表3の“酸化ケイ素の研磨速度”欄に示す。酸化ケイ素の研磨速度の値は、光干渉式膜厚測定装置を用いて測定される研磨前後の各ウェーハの厚みの差を研磨時間で除することにより求めた。

[0050] 直径200mmの窒化ケイ素膜ブランケットウェーハを、実施例1、2及び比較例1～4の各研磨用組成物を用いて表2に記載の条件で1分間研磨したときの窒化ケイ素の研磨速度を表3の“窒化ケイ素の研磨速度”欄に示す。窒化ケイ素の研磨速度の値は、光干渉式膜厚測定装置を用いて測定される研磨前後の各ウェーハの厚みの差を研磨時間で除することにより求めた。

[0051] 実施例1、2及び比較例1～4の各研磨用組成物について上記したようにして求められる酸化ケイ素の研磨速度を同じ研磨用組成物による窒化ケイ素の研磨速度で除することにより得られる値を表3の“酸化ケイ素の研磨速度／窒化ケイ素の研磨速度”欄に示す。

[0052] [表2]

|                                                                                                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 研磨機：片面CMP用研磨機<br>研磨パッド：ポリウレタンパッド<br>研磨圧力：2psi(約28kPa)<br>定盤回転数：100rpm<br>研磨用組成物：掛け流し使用<br>キャリア回転数：100rpm |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|

[0053] [表3]

|      | 酸化ケイ素の研磨速度<br>[Å/min] | 窒化ケイ素の研磨速度<br>[Å/min] | 酸化ケイ素の研磨速度/<br>窒化ケイ素の研磨速度 |
|------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
| 比較例1 | 400                   | 400                   | 1.0                       |
| 比較例2 | 400                   | 380                   | 1.1                       |
| 比較例3 | 400                   | 370                   | 1.1                       |
| 比較例4 | 400                   | 400                   | 1.0                       |
| 実施例1 | 400                   | 10                    | 40                        |
| 実施例2 | 400                   | 10                    | 40                        |

[0054] 表3に示すように、実施例1、2の研磨用組成物を用いた場合には、酸化

ケイ素の研磨速度を窒化ケイ素の研磨速度で除した値がいずれも40という高い値であり、窒化ケイ素よりも酸化ケイ素を選択的に研磨除去する目的で満足に使用できるレベルの結果が得られた。

[0055] これに対し、3以下の酸解離定数 $pK_a$ を有するアニオン性の水溶性重合体を含有しない比較例1～4の研磨用組成物の場合には、酸化ケイ素の研磨速度を窒化ケイ素の研磨速度で除した値がいずれもおよそ1という低い値であり、窒化ケイ素よりも酸化ケイ素を選択的に研磨除去する目的で満足に使用できるレベルの結果が得られなかった。

## 請求の範囲

- [請求項1] 第1の層及び第2の層を有する研磨対象物を研磨する用途で使用される研磨用組成物であって、
- 前記第1の層の上に前記第2の層は設けられており、
- 前記第1の層は、 $\text{pH}$  3.5以下において正のゼータ電位を示し、
- 前記第2の層は、前記第1の層とは別の材料から形成されており、
- 研磨用組成物は、アニオン性の水溶性重合体と、砥粒とを含有し、
- 前記水溶性重合体は、3以下の酸解離定数  $\text{pK}_a$  を有し、
- 前記砥粒は、 $\text{pH}$  3.5以下において負のゼータ電位を示すことを特徴とする研磨用組成物。
- [請求項2] 3.5以下の  $\text{pH}$  を有する、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記水溶性重合体はスルホ基を有する、請求項1又は2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 前記砥粒は有機酸を固定化したコロイダルシリカである、請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] 前記第1の層が窒化ケイ素の層である、請求項1～4のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] 第1の層及び第2の層を有する研磨対象物を研磨する方法であって、
- 、
- 前記第1の層の上に前記第2の層は設けられており、
- 前記第1の層は、 $\text{pH}$  3.5以下において正のゼータ電位を示し、
- 前記第2の層は、前記第1の層とは別の材料から形成されており、
- 前記研磨対象物の研磨は、請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて行われることを特徴とする方法。
- [請求項7] 第1の層及び第2の層を有する研磨対象物を研磨する工程を有する基板の製造方法であって、
- 前記第1の層の上に前記第2の層は設けられており、

前記第 1 の層は、pH 3.5 以下において正のゼータ電位を示し、  
前記第 2 の層は、前記第 1 の層とは別の材料から形成されており、  
前記研磨対象物の研磨は、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の研  
磨用組成物を用いて行われる  
ことを特徴とする方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060347

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09K3/14(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

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 | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2011/093153 A1 (JSR Corp.),<br>04 August 2011 (04.08.2011),<br>entire text; all drawings<br>& US 2013/0005219 A1 & EP 2533274 A1<br>& CN 102741985 A & SG 182790 A1<br>& KR 10-2012-0134105 A & TW 201139634 A1 | 1-7                   |
| A         | JP 2006-41252 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>09 February 2006 (09.02.2006),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                                                     | 1-7                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 June, 2013 (11.06.13)

Date of mailing of the international search report  
25 June, 2013 (25.06.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060347

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2004-31905 A (Samsung Electronics Co., Ltd.),<br>29 January 2004 (29.01.2004),<br>entire text; all drawings<br>& US 2003/0166381 A1 & KR 10-2003-0071286 A<br>& CN 1441017 A                           | 1-7                   |
| A         | JP 2006-318952 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>24 November 2006 (24.11.2006),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                                           | 1-7                   |
| A         | WO 2006/035779 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>06 April 2006 (06.04.2006),<br>paragraph [0069]<br>& JP 4755984 B2 & US 2008/0254717 A1<br>& CN 101032001 A & KR 10-2007-0044049 A<br>& TW 200918655 A | 1-7                   |
| A         | JP 2011-181884 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>15 September 2011 (15.09.2011),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                                          | 1-7                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09K3/14(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00, 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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | WO 2011/093153 A1（J S R株式会社）2011.08.04, 全文, 全図<br>& US 2013/0005219 A1 & EP 2533274 A1 & CN 102741985 A & SG 182790<br>A1 & KR 10-2012-0134105 A & TW 201139634 A1 | 1-7            |
| A               | JP 2006-41252 A（日立化成工業株式会社）2006.02.09, 全文, 全図<br>(ファミリーなし)                                                                                                         | 1-7            |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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）

西中村 健一

3 P

3 4 2 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 4

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                           |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2004-31905 A (三星電子株式会社) 2004. 01. 29, 全文, 全図<br>& US 2003/0166381 A1 & KR 10-2003-0071286 A & CN 1441017 A                                             | 1-7            |
| A                     | JP 2006-318952 A (日立化成工業株式会社) 2006. 11. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)                                                                                              | 1-7            |
| A                     | WO 2006/035779 A1 (日立化成工業株式会社) 2006. 04. 06, 段落【O O 6 9】 & JP 4755984 B2 & US 2008/0254717 A1 & CN 101032001 A<br>& KR 10-2007-0044049 A & TW 200918655 A | 1-7            |
| A                     | JP 2011-181884 A (日立化成工業株式会社) 2011. 09. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)                                                                                              | 1-7            |