

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

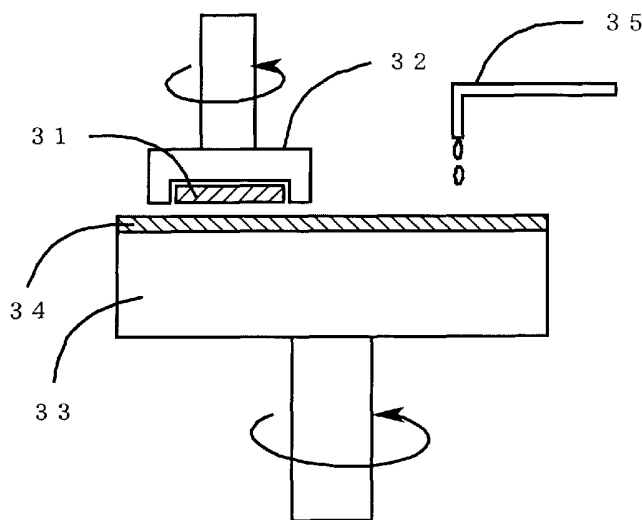
(10) 国際公開番号
WO 2004/010487 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/304 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009259 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金 喜則 (KON, Yoshinori) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県 横浜市 神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 中沢 伯人 (NAKAZAWA, Norihito) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県 横浜市 神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 石田 千恵 (ISHIDA, Chie) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 22 日 (22.07.2003)
(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2002-212679 2002 年 7 月 22 日 (22.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイミケミカル株式会社 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県 茅ヶ崎市 茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号 Kanagawa (JP). 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都 千代田区 有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都 千代田区 神田東松下町 3 8 番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR ABRASIVE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND METHOD OF POLISHING

(54) 発明の名称: 半導体用研磨剤、その製造方法及び研磨方法



(57) Abstract: A semiconductor abrasive comprising cerium oxide abrasive grains, water and an additive wherein the additive is an anionic surfactant or water-soluble organic polymer, such as ammonium polyacrylate, and the pH value at 25°C is in the range of 3.5 to 6 and wherein the concentration of additive is in the range of 0.01 to 0.5% based on the total mass of abrasive. This abrasive simultaneously exhibits dispersion stability, excellent scratch property and excellent polishing planarization characteristics. In particular, this abrasive realizes excellent polishing planarization characteristics having reduced dishing dispersion at the polishing of a semiconductor substrate comprising silicon base plate (1) and, superimposed thereon, silicon nitride film (3) and silicon oxide film (2). Further, the time required for pattern wafer polishing can be reduced by the use of this abrasive.

(57) 要約: 酸化セリウム砥粒、水及び添加剤を含む半導体用研磨剤であって、前記添加剤は、例えばポリアクリル酸アンモニウム等の水溶性有機高分子又は陰イオン性界面活性剤であり、25°CにおけるpHが3.5~6であり、かつ添加剤の濃度が研磨剤全質量の0.01

[続葉有]

WO 2004/010487 A1



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

～ 0.5 % である半導体用研磨剤を提供する。この研磨剤は、分散安定性、優れたスクラッチ特性、及び優れた研磨の平坦化特性を同時に備えている。特に、この研磨剤は、シリコン基板 1 上にシリコン窒化膜 3 とシリコン酸化膜 2 が形成された半導体基板を研磨する場合にディッシングのバラツキが少ない優れた研磨の平坦化特性が得られ、また、この研磨剤を使用すると、パターンウェハの研磨時間を短縮できる。

明細書

半導体用研磨剤、その製造方法及び研磨方法

技術分野

本発明は、半導体デバイス製造工程における化学的機械的研磨用の半導体用研磨剤及び研磨方法に関し、特に、シャロートレンチ分離や層間絶縁膜の平坦化に適した酸化セリウムを含む半導体用研磨剤、その製造方法及び研磨方法に関する。

背景技術

近年、半導体デバイスの高集積化・高機能化の要請から、素子の高密度化のための微細加工技術の開発が進められている。特に、化学的機械的研磨法（Chemical Mechanical Polishing：以下CMPという）による平坦化技術の重要性が高まっている。例えば、半導体デバイスの微細化や配線の多層化が進むにつれ、製造工程における各層での表面の凹凸（段差）が大きくなりやすい。この段差がフォトリソグラフィの焦点深度を越え、十分な解像度が得られなくなるという問題を防ぐために、多層配線形成工程での層間絶縁膜や埋め込み配線の平坦化技術が重要である。

また、従来の半導体デバイスでは、トランジスタなどの素子間を電気的に分離するために、LOCOS（Local Oxidation of Silicon）法というシリコン基板の選択的熱酸化法が用いられてきたが、熱酸化で形成される分離領域が体積膨張のため表面に凸凹を発生させる問題があった。また、横方向へ酸化が進行して素子領域に食い込む問題もあり、微細化の障害となっていた。そのため、近年ではシャロートレンチによる素子分離法（Shallow Trench Isolation：以下STIという）が導入されている。これは、素子領域を電気的に絶縁するために、シリコン基板にトレンチ溝を設け、トレンチ溝内にシリコン酸化膜などの絶縁膜を埋め込むものである。

図1を用いてSTI工程について説明する。図1（a）は、素子領域をシリコン窒化膜3等でマスクして、シリコン基板1にトレンチ溝10を形成した後、ト

トレンチ溝 10 を埋め込むようにシリコン酸化膜 2 などの絶縁膜を堆積した状態である。この状態において、CMP によって、凸部であるシリコン窒化膜 3 上の余分なシリコン酸化膜 2 を研磨除去し、凹部であるトレンチ溝 10 内の絶縁膜を残すことにより、トレンチ内に絶縁膜を埋め込んだ阻止分離構造が得られる。CMP の際、シリコン酸化膜の研磨速度とシリコン窒化膜の研磨速度に選択比を持たせ、図 1 (b) のようにシリコン窒化膜 3 が露出した時点で研磨が終了するように、シリコン窒化膜 3 をストッパーとして使用することが一般的である。

ここで、研磨が過剰であると、図 1 (c) に示すようにトレンチ溝部 10 に埋め込まれたシリコン酸化膜が研磨されて窪み、ディッシングと呼ばれる窪み 20 のような構造的欠陥が発生し、平坦化が不十分になったり、電気的な性能が劣化する場合がある。ディッシングの程度はトレンチ溝の幅に依存し、特に幅の広いトレンチ溝ではディッシングが大きくなる傾向がある。

従来より、CMP に用いられる研磨砥粒としてはシリカ砥粒が一般的であったが、シリコン酸化膜の研磨速度とシリコン窒化膜の研磨速度の選択比が小さいため、STI 工程においてはこれらに対する研磨選択性に優れた酸化セリウム砥粒が用いられるようになってきている。

日本特許第 3 2 7 8 5 3 2 号には、酸化セリウム砥粒と、添加剤としてカルボキシル基又はカルボキシル基の塩からなる親水基を含む有機化合物を含む研磨剤により、凹部に対し凸部を優先的に研磨し平坦化する技術が開示されている。ここでいう添加剤はディッシングのトレンチ溝幅依存性を改善するものであり、広いトレンチ溝でもディッシングを低減するためには、上述の添加剤濃度が高い必要がある。しかし添加剤濃度を高めると、酸化セリウム砥粒の凝集を促進するため、砥粒の沈殿が起こり研磨剤の分散安定性が低下する。また、砥粒の凝集が起こるとスクラッチが増加し、デバイスが不良になるという問題もある。

例えば、日本特許第 3 2 7 8 5 3 2 号では、純水に砥粒として研磨液全質量の 1 % の酸化セリウムと、添加剤として 6 . 0 % のポリカルボン酸アンモニウム塩を含む研磨液の実施例が開示されている。しかし添加剤が高濃度であるため砥粒の凝集が著しく、研磨液を静置した場合、酸化セリウム砥粒は数分以内に完全に沈降する。CMP の研磨工程では、研磨を行わない待機時間があるため、研磨剤

が常に攪拌や流動されていない部分で砥粒の沈降が発生し、配管部品の閉塞の原因になることがある。

これを防ぐため、研磨パッド直前の配管内や研磨パッド上で研磨剤に添加剤を混合する方法もあるが、混合が不十分となったり濃度が不均一になりやすく、研磨特性が不安定になりやすい。また、パッド上に砥粒が凝集、付着しやすくなるため、スクラッチが増加するという問題もあった。

また、酸化セリウム砥粒は、従来のシリカ砥粒に比べ研磨特性は優れるものの、比重が大きいため沈降しやすい。さらに研磨特性の改善のため添加剤を過剰に添加すると凝集が促進され、凝集沈降が著しいという大きな問題がある。

特開 2000-160137 には、シャロートレンチ分離に適用可能な研磨剤として、酸化セリウム粒子、水、陰イオン性界面活性剤を含む研磨剤であって、その pH 及び粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) を、それぞれ pH を x 、粘度を y とする (x , y) 座標で表すと、A 点 (5.5, 0.9)、B 点 (5.5, 3.0)、C 点 (10.0, 3.0)、D 点 (9.0, 0.9) の 4 点で囲まれた領域範囲内にある研磨剤が好ましいものとして開示されている。そして、グローバルな平坦化を実現するためには、パターン凹部の研磨速度が凸部の研磨速度に比べて十分小さい研磨特性が得られる範囲に界面活性剤の添加量及び pH を調整する必要があり、研磨剤の粘度は、1.0 ~ 2.5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 、特に 1.0 ~ 1.4 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ が好ましいと記載されている。

また、界面活性剤の添加量とともに粘度が増加するので、粘度を 1.0 ~ 1.4 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内にしてパターン依存性の少ない平坦化特性を実現するためには、界面活性剤を添加した後の研磨剤の pH は 5.5 ~ 9、特に 6 ~ 8.5 が好ましく、この pH 範囲ではシリコン酸化膜の研磨速度とシリコン窒化膜の研磨速度の選択比を大きくできると記載されている。また、砥粒に対しあらかじめ微量の分散剤を添加することを例示している。

しかし、この公開公報の実施例に基づいて研磨剤を作製すると、砥粒を分散させた液に界面活性剤を添加することにより、平均粒径が砥粒分散液の平均粒径の 2 ~ 3 倍に凝集する。そのため、研磨剤中の砥粒の分散性が悪く、数分以内に砥粒が沈降し、使用が困難であり、研磨速度も不十分であった。また、界面活性剤

の濃度が高い場合はディッシングのバラツキが小さく平坦化特性に優れているが、界面活性剤の濃度が低めの実施例に基づく研磨剤では、ディッシングのバラツキが大きく平坦化特性がよくなかった。

さらに、界面活性剤の濃度が高くなると、スクラッチ数が急激に増加する。これは、界面活性剤の濃度が高いと酸化セリウム砥粒の凝集、沈降が促進され、研磨パッド上に蓄積されるためと考えられる。すなわち、研磨砥粒中にスクラッチの原因となる粗大粒子が僅かでも存在すると、砥粒が凝集することにより研磨パッド上に蓄積し、スクラッチの増加の原因となっていると考えられる。また、凝集により巨大化した研磨砥粒凝集体そのものもスクラッチの原因になる場合もあると考えられる。

このように、従来技術においては、研磨剤の分散安定性及び優れたスクラッチ特性と、優れた研磨の平坦化特性との両方を備える研磨剤は得られておらず、十分な特性の半導体デバイスを得ることが難しかった。

発明の開示

そこで本発明は、上述の課題を解決し、分散安定性、優れたスクラッチ特性、及び優れた研磨の平坦化特性を同時に備える半導体用研磨剤を提供することを目的とする。

本発明は、酸化セリウム砥粒、水及び添加剤を含む半導体用研磨剤であって、前記添加剤は水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上であり、25℃におけるpHが3.5～6であり、かつ前記添加剤の濃度が研磨剤全質量の0.01～0.5%であることを特徴とする半導体用研磨剤を提供する。

また、本発明は、上述の半導体用研磨剤の製造方法であって、酸化セリウム砥粒と水を含むA液と、上述の添加剤と水を含むB液とを混合することを特徴とする半導体用研磨剤の製造方法を提供する。

さらに本発明は、半導体用研磨剤を供給しながら、被研磨面と研磨パッドとを接触させかつ相對運動させて行う研磨方法において、前記研磨剤として上述の半導体用研磨剤を用い、前記被研磨面として半導体基板を研磨することを特徴とす

る研磨方法を提供する。

図面の簡単な説明

図1 STI工程において、半導体研磨剤により半導体デバイス基板を研磨する際の工程を示す模式的な断面図である。

図2 本発明の研磨方法に適用可能な研磨装置の一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明では、研磨砥粒として酸化セリウムを用いるが、従来より、シリコン酸化膜を初めとするガラス系の材料の研磨において、酸化セリウム砥粒が特異的に速い研磨速度を示すことが知られている。これは、酸化セリウムと被研磨材中の酸化ケイ素が接触することにより、両者の間に化学的な結合が生じ、単なる機械的作用以上の研削力を生ずるためである。したがって、酸化セリウムを用いた研磨においては、砥粒と研磨対象物の接触の制御が重要である。

STI工程や層間絶縁膜のCMP工程では、表面に凹凸のあるシリコン酸化膜等の研磨対象物を効率的に平坦化することが求められる。すなわち、凸部を選択的に研磨することが望ましい。これを実現するために、酸化セリウム砥粒の表面に吸着してシリコン酸化膜等の研磨対象物との直接の接触を妨げ、研磨を抑制する添加剤を研磨剤中に含有させることが必要である。このような添加剤を加えることにより、高い圧力が加わると酸化セリウム砥粒の表面に吸着した添加剤が剥れ、研磨対象物との接触が生じ、研磨が進むことになる。

研磨対象物を研磨パッド等に押しつけ相對運動させる一般的な研磨方法においては、研磨対象物の表面に加わる圧力は、その表面形状によって局所的に異なる。凸部は凹部に比べ、加わる圧力が高いため、凸部では酸化セリウム砥粒の表面に吸着した添加剤が剥れやすく、研磨対象物との接触が生じて研磨が進みやすくなり、凸部を凹部に対して選択的に研磨することが可能となる。

水系分散媒中の酸化セリウム表面は、中性から酸性においては正に帯電しているため、添加剤としては水溶性有機高分子や陰イオン性の界面活性剤が好ましく

、本発明でも採用している。水溶性有機高分子としてはカルボン酸基又はカルボン酸アンモニウム塩基（ $-\text{COONH}_4$ ）等を有するポリマーが好ましい。

また、STI工程では、通常、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜の研磨速度に選択性を持たせ、シリコン窒化膜をストッパーとして使用する。水系分散媒中で中性から酸性（pH 3程度）の範囲においては、シリコン酸化膜の表面は負に帯電しており、シリコン窒化膜の表面は正に帯電しているため、上記の陰イオン性の添加剤はシリコン窒化膜の表面に選択的に吸着する。そのため、酸化セリウム砥粒とシリコン窒化膜の接触が妨げられることになり、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜の研磨速度に選択性を発現させることができる。

従来知られている半導体用研磨剤では、上述のように、凸部を選択的に研磨し、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜の研磨速度に選択性を発現させるには、上述の添加剤濃度が2～3%の範囲で、かつ研磨剤のpHが7～8程度すなわち中性付近であることが望ましいと考えられてきた。しかし、この条件では添加剤による砥粒の凝集が著しく、研磨による平坦化特性は優れていても砥粒の分散安定性が不十分であった。

本発明の発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、研磨剤のpHの範囲を選択することにより、研磨剤中の添加剤の量を少なくしても、研磨による平坦化特性を高めることができ、さらに研磨剤中の砥粒の分散安定性も高められることがわかり、本発明に至った。本発明の半導体用研磨剤では添加剤の濃度が研磨剤全質量の0.01～0.5%（質量比）であるが、従来は、この濃度範囲では添加剤濃度が低すぎて、必要とされる研磨特性を発現させるには不十分であると考えられていた。しかし研磨剤のpHが3.5～6であると、従来より低い添加剤濃度で十分な研磨特性が発現できる。さらには添加剤濃度が減少すると添加剤による砥粒の凝集が発生し難くなるため、分散安定性も改善され、研磨による平坦化特性と砥粒の分散安定性を両立できる。

本発明におけるpH範囲では、中性付近に比べて、酸化セリウム表面の正の電位が高まるため、添加剤が酸化セリウム表面に吸着しやすくなる。また、添加剤の負電荷が多い場合には、添加剤同士の電氣的反発により添加剤が酸化セリウム表面に多重に吸着するのが難しい。しかし、このpH領域では、添加剤自体の解

離度は小さくなり負の電荷が少なくなるので、多重に吸着が可能である。また、添加剤として例えばカルボン酸基を有する水溶性有機高分子を使用する場合は、該水溶性有機高分子が未解離であると、水素結合により水溶性有機高分子同士が、酸化セリウム表面上で絡み合い多重に吸着しやすくなる。このため、本発明における pH 領域では、添加剤濃度が低くても、酸化セリウム砥粒の表面に添加剤が十分吸着するため、研磨の平坦化特性を発現できる。

本発明の研磨剤の pH は 3.5 ～ 6 であるが、特に pH 4 ～ 5 が好ましい。pH が低すぎると、平坦化特性発現に必要な、シリコン窒化膜表面に吸着する添加剤の量が極端に少なくなるため、シリコン窒化膜の表面保護が不十分になる。また、添加剤の電荷が小さくなるため、添加剤の酸化セリウム砥粒に対する吸着力も弱まる。さらに、酸化セリウム表面に吸着した添加剤の電荷も小さくなるため、電気的な反発が減り研磨剤の分散安定性が悪くなる傾向がある。また逆に、pH が高すぎると、平坦化特性を発現するためには多量の添加剤が必要となるため、酸化セリウム砥粒の分散性が悪くなり、研磨剤は凝集、沈降が進みやすい。

本発明における酸化セリウム砥粒は特に限定されないが、例えば特開平 11-12561 又は特開 2001-35818 に開示される酸化セリウム砥粒が好ましく使用できる。すなわち、硝酸セリウム (IV) アンモニウム水溶液にアルカリを加えて水酸化セリウムゲルを作製し、濾過、洗浄、焼成して得た酸化セリウム粉末が好ましく使用できる。また、高純度の炭酸セリウムを粉碎後焼成し、さらに粉碎、分級して得られる酸化セリウム砥粒も好ましく使用できる。

酸化セリウム砥粒の平均粒径は、0.05 ～ 0.5 μm 、特に 0.1 ～ 0.3 μm 、さらには 0.1 ～ 0.2 μm が好ましい。平均粒径が大きすぎると、半導体基板表面にスクラッチなどの研磨キズが発生しやすくなるおそれがある。また平均粒径が小さすぎると、研磨速度が低くなるおそれがある。また、単位体積あたりの表面積の割合が大きいため、表面状態の影響を受けやすく、pH や添加剤濃度等の条件によっては研磨剤が凝集しやすくなる場合がある。

平均粒径の測定には、レーザー回折・散乱式、動的光散乱式、光子相関式などの粒度分布計を使用することができる。粒子径がある程度大きく沈降しやすいような場合には、レーザー回折・散乱式の粒度分布計が好ましく、上述の範囲はレ

一ザ一回折・散乱式の粒度分布計を用いて測定した場合の好ましい範囲である。

本発明における添加剤は、水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上である。水溶性有機高分子としてはカルボン酸基又はカルボン酸塩基を有するものが好ましく、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のカルボン酸基を有するモノマーの単独重合体や、当該重合体のカルボン酸基の部分がアンモニウム塩等の塩となっている単独重合体が挙げられる。また、カルボン酸基を有するモノマーと、カルボン酸塩基を有するモノマーや、カルボン酸塩基を有するモノマーとカルボン酸のアルキルエステル等の誘導体との共重合体も好ましい。さらにポリビニルアルコール等の水溶性有機高分子類、オレイン酸アンモニウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等の陰イオン性界面活性剤が好適に使用できる。

特に、カルボン酸基又はその塩を有するポリマーが好ましい。具体的には、ポリアクリル酸、又はポリアクリル酸のカルボン酸基の少なくとも一部がカルボン酸アンモニウム塩基に置換されたポリマー（以下、ポリアクリル酸アンモニウムと称する）等が挙げられる。本発明の研磨剤中に後述する無機酸又は無機酸塩を含有させる場合は、pHを本発明の研磨剤の範囲に調整するためにポリアクリル酸アンモニウムが特に好ましい。

ここでポリアクリル酸アンモニウム等の水溶性有機高分子を添加剤として使用する場合は、その分子量は1000～50000、特に2000～30000が好ましい。

本発明における無機酸又は無機酸塩としては、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ホウ酸、炭酸及びそれらのアンモニウム塩又はカリウム塩等を例示できる。無機酸又は無機酸塩により、研磨剤のpHを調整することができる。

本発明の製造方法は、研磨剤の長期保存安定性や研磨諸特性の安定性の点に鑑み、酸化セリウム砥粒と水を含むA液と、添加剤と水を含むB液とを作製し、研磨の前にA液とB液を混合して半導体用研磨剤を得る方法を採用している。A液とB液の混合方法としては、研磨パッド直前の配管内や研磨パッド上で混合する方法もあるが、本発明の半導体用研磨剤は混合後もほとんど凝集が進まず、実用的に十分な期間安定であるため、あらかじめ混合しておいてもよい。すなわち、

A液とB液を半導体研磨剤保管タンクに入れ、プロペラ攪拌機などで攪拌混合したり、循環ラインにより研磨剤を絶えず流動させたりする、一般に用いられる半導体研磨剤供給装置を利用できる。

本発明においては、酸化セリウム砥粒と添加剤とが十分混合し、砥粒表面への添加剤の吸着状態を安定化させるために、酸化セリウム砥粒と水を含むA液と添加剤と水とを含むB液とをあらかじめ混合、攪拌した後に研磨液を使用することが好ましい。研磨液はA液とB液の混合直後でも使用可能であるが、数分間以上の混合後に使用することが好ましい。特に混合後15分以上経過してから研磨剤を使用することが好ましい。混合されてできた半導体研磨剤をポンプを介して研磨装置に供給することにより安定的にCMP研磨が可能である。供給ラインには、半導体研磨剤の均一化のため循環ラインを設けてもよい。

A液の作製では、純水や脱イオン水に酸化セリウム砥粒を分散させる方法が好ましく、分散の際には超音波のエネルギーにより凝集体をほぐして砥粒を水中に分散させる超音波分散機や、ホモジナイザーや、砥粒同士を衝突させ衝突の運動エネルギーにより凝集体をほぐして砥粒を水中に分散させるホモジナイザー（商品名、スギノマシン社製）、ナノマイザー（商品名、吉田機械興業社製）等を用いることが好ましい。また、その際に分散剤を同時に添加することが好ましい。ここで分散剤とは、研磨砥粒を純水等の分散媒中に安定的に分散させるために添加するものであるが、分散剤には上述の添加剤と同様のものが使用できる。すなわち、本発明における添加剤は、B液だけでなくA液にも分散剤の機能を有するものとして添加できる。

分散剤を添加する場合、その濃度としては、酸化セリウム砥粒の質量に対して質量比で0.1～1.0%、さらには0.3～0.7%の範囲が好ましい。この濃度範囲より分散剤の濃度が低いと砥粒の分散性が不十分となりやすく、この範囲より分散剤の濃度が高いと砥粒の凝集が徐々に進む傾向が見られる。

B液の作製では、純水や脱イオン水に上述の添加剤を溶解させる方法を例示できる。また、B液に無機酸又は無機酸塩を含有させ、あらかじめpH調整を行うことにより、A液とB液を混合して作製される半導体用研磨剤のpHを所定の値にすることもできる。また、混合後の半導体用研磨剤のpHを所定の値にする方

法としては、上記添加剤のpHを制御する方法も採用できる。例えば、添加剤としてカルボン酸とカルボン酸の塩とからなる共重合体を使用する場合、カルボン酸とカルボン酸の塩との重合比率を制御することによりpH調整する方法も採用できる。

A液及びB液の濃度は、例えば研磨使用時の濃度の2倍とし、A液とB液を質量比で1：1で混合することにより、所定の濃度とすることができる。また、保管や輸送の利便性のため、例えばA液及びB液の濃度は、砥粒や添加剤等の成分の濃度を研磨使用時の濃度の10倍程度とし、使用時に2倍濃度に希釈し、さらにA液とB液を質量比で1：1に混合することにより、所定の濃度になるようにしてもよい。また、10倍濃度のA液、B液及び脱イオン水を、質量比で1：1：8となるように混合することにより所定の濃度になるようにすることもできるが、濃度調整方法はこれらに限定されない。

本発明の半導体研磨剤で研磨する半導体基板としては、前述のシャロートレンチ分離用のSTI基板が好ましい例として挙げられる。上述のとおり、本発明の半導体用研磨剤は、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜に対する研磨速度選択性が高く、かつシリコン酸化膜に対して高研磨速度でディッシングの少ない研磨が可能である。したがって、本発明の研磨剤は、シリコン基板1上にシリコン酸化膜2とシリコン窒化膜3が形成された半導体基板を研磨する際に有効である。さらに応用として、多層配線間の層間絶縁膜の平坦化のための研磨にも本発明の研磨剤は有効である。

シリコン酸化膜2としては、テトラエトキシシランを原料にプラズマCVD法で成膜したいわゆるPE-TEOS膜が挙げられる。また、高密度プラズマCVD法で成膜されたいわゆるHDP膜も挙げられる。シリコン窒化膜3としては、シラン又はジクロロシランとアンモニアを原料として、低圧CVD法やプラズマCVD法で成膜したものが例示できる。また、シリコン酸化膜のかわりとして、SiOF膜、BPSG (Boro-Phospho-Silicate Glass) 膜、PSG (Phospho-Silicate Glass) 膜等も使用できる。また、シリコン窒化膜のかわりとしてSiON膜、SiCN膜等也可以使用できる。

本発明の半導体用研磨剤を用いて半導体基板を研磨する方法としては、半導体用研磨剤を供給しながら、半導体基板の被研磨面と研磨パッドとを接触させ、かつ相對運動させて行う研磨方法が好ましい。研磨装置としては、一般的な研磨装置を使用できる。例えば図2は、本発明の研磨方法に適用可能な研磨装置の一例を示す図である。研磨剤供給配管35から半導体用研磨剤36を供給しながら、研磨ヘッド32に半導体基板31を保持し、研磨定盤33表面に貼り付けた研磨パッド34に接触させ、かつ研磨ヘッド32と研磨定盤33を回轉させ相對運動させる方式であるが、これに限定されない。

ここで、研磨ヘッド34は回轉だけでなく直線運動をしてもよい。研磨定盤33及び研磨パッド34が半導体基板31と同程度又はそれ以下の大きさであってもよい。その場合は研磨ヘッド32と研磨定盤33を相對的に移動させることにより、半導体基板の全面を研磨できるようにすることが好ましい。また研磨定盤33及び研磨パッド34は回轉式でなくてもよく、例えばベルト式で一方向に移動するものでもよい。

研磨条件は特に制限されないが、研磨ヘッド34に荷重をかけ研磨パッド34に押しつける圧力を変化させることにより研磨速度を向上できる。このときの研磨圧力は、0.5～50kPa程度が好ましく、研磨速度の半導体基板内均一性、平坦性、スクラッチ等の研磨欠陥防止の観点から、3～40kPa程度が特に好ましい。また研磨定盤、研磨ヘッドの回轉数は50～500rpm程度が好ましいが、これに限定されない。

研磨パッドとしては一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質樹脂、非多孔質樹脂等からなるものを使用できる。また、研磨パッドの表面に、半導体用研磨剤の供給を促進させたり、半導体用研磨剤が一定量溜まるようにするために、格子状、同心円状、らせん状などの溝加工がなされていてもよい。

以下、本発明の実施例を説明する。なお、各例においてpHの測定は25℃にて行った。

[例1]

酸化セリウム砥粒と分散剤としての分子量5000のポリアクリル酸アンモニウムとを質量比で100：0.7となるようにして脱イオン水中で攪拌しながら

混合し、超音波分散、フィルターリングを施して、液全質量に対する砥粒の質量比の濃度が10%（以下、実施例において「%」はこのような質量比の割合を示す。）、分散剤濃度0.07%の混合液を作製した。これを脱イオン水で5倍に希釈し、砥粒濃度2%、分散剤濃度0.014%の砥粒混合液Aを作製した。砥粒混合液AのpHは7.6であり、平均粒径は0.18 μm であった。

次に脱イオン水中に、分子量5000のポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、0.070%の硝酸水溶液でpHが5.7～5.8となるようにpH調整を行い、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0.60%の添加液Bを作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液Bを攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度1%、分散剤として加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0.007%、添加液から加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0.3%、pHが6.0の半導体用研磨剤を作製した。なお、pHの測定は横河電機社製のpH81-11で行った。研磨剤の組成、pH、平均粒径及び研磨剤が凝集沈殿するまでの時間を表1に、研磨特性の評価結果を表2に示す。

研磨剤も砥粒混合液Aも平均粒径は0.18 μm であった。すなわち添加液Bとの混合により、砥粒の凝集は進まなかった。この半導体用研磨剤を静置して分散安定性を評価したところ、1週間以上経過しても分散が維持された。この分散状態は添加剤を加えていない砥粒混合液Aと同程度であり、分散性は非常に良好である。なお、粒度分布の測定は、レーザー散乱・回折装置（堀場製作所製、商品名：LA-920）を使用した。

また、研磨特性を評価するために、CMP研磨装置（Applied Materials社製、商品名：Mirra）を使用して研磨を行った。このとき研磨パッドはRodel社製の2層パッドIC-1400、K-grooveを使用し、研磨パッドのコンディショニングには、三菱マテリアル社製のMEC100-PH3.5Lを使用した。研磨圧力は21 kPa、研磨定盤及び研磨ヘッドの回転数はそれぞれ、123 rpm及び97 rpmとした。

研磨速度の測定にはKLA-Tencor社製の膜厚計UV-1280SEを使用し、表面段差の測定にはKLA-Tencor社製のプロファイラーHRP-100を使用した。スクラッチの評価にはKLA-Tencor社製のSF6

420を用いた。被研磨物としての半導体基板（ベタ膜）には、International SEMATECH社製のPE-TEOSシリコン酸化膜及びシリコン窒化膜のブランケット基板を使用した。また、パターンウェハの研磨特性の評価については、International SEMATECH社製のSTIパターンウェハ964CMP000又は864CMP000を用いた。これに埋め込まれている酸化膜は、膜厚800nmのPE-TEOSシリコン酸化膜である。

ブランケット（ベタ膜）の研磨特性は、シリコン酸化膜に対する研磨速度（ O_x ）が220nm/分、シリコン窒化膜に対する研磨速度（N）が6.1nm/分であり、研磨速度の選択比 O_x/N は36と十分に大きかった。パターンウェハの研磨時間は135秒であり、ディッシングのバラツキは65nmであり、スクラッチは20～30個であった。

なお、ディッシングのバラツキは以下のように評価した。すなわち、一つのチップ内における、幅10、25、50、100、250及び500 μ mのライン・アンド・スペースパターンでのディッシング量の最大値と最小値の差をバラツキとした。ここで、ライン・アンド・スペースパターンは、シャロートレンチ分離の模擬的なパターンであり、凹部であるトレンチ溝部と凸部であるシリコン窒化膜マスク部とが交互に並んだパターンである。一つのチップ内には様々な線幅のライン・アンド・スペースパターンがあるが、今回の評価では、それぞれの幅が等間隔であり、かつ上記の6種類の幅のパターンについて行った。

[例2]

例1と同様に砥粒混合液Aを作製し、添加液Bの調製においてpH調整を行うための硝酸水溶液の濃度を0.044%とし、ポリアクリル酸アンモニウムの濃度が0.017%となるようにした以外は例1と同様にしてpHが約4.4の添加液Cを作製した。この砥粒混合液Aと添加液Cを攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度1%、分散剤として加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0.007%、添加液から加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0.085%、pH5.0の半導体用研磨剤を作製した。

上記半導体用研磨剤の評価は、例1と同様に行った。研磨剤の組成、pH及び

平均粒径を表 1 に、他の評価結果を表 2 に示す。

〔例 3〕

例 1 と同様に砥粒混合液 A を作製し、添加液 B の調製において pH 調整を行うための硝酸水溶液の濃度を 0.012% とし、ポリアクリル酸アンモニウムの濃度が 0.02% となるようにした以外は例 1 と同様にして pH が約 2.9 の添加液 D を作製した。この砥粒混合液 A と添加液 D を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度 1%、分散剤として加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度 0.007%、添加液から加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度 0.01%、pH 4.0 の半導体用研磨剤を作製した。

上記半導体用研磨剤の評価は、例 1 と同様に行った。研磨剤の組成、pH 及び平均粒径を表 1 に、他の評価結果を表 2 に示す。

〔例 4〕

例 1 における砥粒混合液 A の作製において、分散剤のポリアクリル酸アンモニウムの濃度を酸化セリウム砥粒に対して 0.5% とした以外は例 1 と同様にして砥粒濃度 2%、分散剤濃度 0.01% の砥粒混合液 E を作製した。その pH は 7.6 であり、平均粒径は 0.18 μm であった。次に例 1 と同様にして添加液 B を作製し、砥粒混合液 E と添加液 B を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度 1%、分散剤として加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度 0.005%、添加液から加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度 0.3%、pH 6.0 の半導体用研磨剤を作製した。

上記半導体用研磨剤の評価は、研磨パッドとして R o d e l 社製の単層パッド IC-1000、K- g r o o v e を使用し、半導体基板として P E - T E O S シリコン酸化膜のかわりに H D P シリコン酸化膜を用い、パターンウェハとして I n t e r n a t i o n a l S E M A T E C H 社の S T I パターンウェハ 964 のパターンでトレンチ溝を掘った基板に、H D P 法により膜厚 800 nm のシリコン酸化膜を埋め込んだものを用いた以外は例 1 と同様に行った。研磨剤の組成、pH 及び平均粒径を表 1 に、他の評価結果を表 2 に示す。

〔例 5〕

例 4 と同様にして砥粒混合液 E を作製し、例 2 と同様にして添加液 C を作製し

た。この砥粒混合液Eと添加剤液Cを攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度1%、分散剤として加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0.005%、添加液から加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0.085%、pH5.0の半導体用研磨剤を作製した。

上記半導体用研磨剤の評価は、例4と同様に行った。研磨剤の組成、pH及び平均粒径を表1に、他の評価結果を表2に示す。

[例6]

例4と同様にして砥粒混合液Eを作製し、添加液Bの調製においてpH調整を行うための硝酸水溶液の濃度を0.072%とし、ポリアクリル酸アンモニウムの濃度が0.306%となるようにした以外は例1と同様にしてpHが約4.4の添加液Fを作製した。この砥粒混合液Eと添加剤液Fを攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度1%、分散剤として加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0.005%、添加液から加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0.153%、pH5.0の半導体用研磨剤を作製した。

上記半導体用研磨剤の評価は、研磨パッドとしてRodel社製の2層パッドIC-1400、K-grooveを使用し、研磨圧力は28kPa、研磨定盤及び研磨ヘッドの回転数はそれぞれ123rpm及び127rpmとした。パターンウェハとしてはInternational SEMATECH社のSTIパターンウェハ964のパターンでトレンチ溝を掘った基板に、HDP法により膜厚600nmのシリコン酸化膜を埋め込んだものを用いた以外は例1と同様に行った。研磨剤の組成、pH及び平均粒径を表1に、他の評価結果を表2に示す。

[例7（比較例）]

例4と同様にして砥粒混合液Eを作製し、添加液Bの調製においてpH調整を行うための硝酸水溶液の濃度を0.079%とし、ポリアクリル酸アンモニウムの濃度が0.34%となるようにした以外は例1と同様にしてpHが約4.4の添加液Gを作製した。この砥粒混合液Eと添加剤液Gを攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度1%、分散剤として加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0.005%、添加液から加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度

0. 17%、pH 5. 0の半導体用研磨剤を作製した。

上記半導体用研磨剤の評価は例6と同様に行った。研磨剤の組成、pH及び平均粒径を表1に、他の評価結果を表2に示す。ただし、表2におけるパターンウェハ研磨時間は、パターンの段差を解消し平坦化するまでの時間としており、シリコン窒化膜3上に50nmの酸化膜が残った状態である。ディッシングバラツキの値は、トレンチ部10に埋め込まれた酸化膜の膜厚バラツキである。

本実施例では酸化膜は完全に除去できていないが、他の実施例に比べてバラツキが極めて小さい良好な結果が得られた。本実施例の半導体用研磨剤の場合、HDP法によるシリコン酸化膜の埋めこみ厚さを550nm程度に薄くすれば、バラツキを低減したままシリコン窒化膜上の酸化膜を完全に除去することができる。さらに平坦化された後に、別の研磨剤により残った50nm程度の酸化膜を除去することも可能である。

[例8 (比較例)]

例1と同様に砥粒混合液Aを作製した。添加液は、ポリアクリル酸アンモニウムの濃度が2. 0%となるように純水に添加した液を用いた。この砥粒混合液Aと添加液を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度1%、分散剤として加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0. 007%、添加液から加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度1. 0%の半導体用研磨剤を作製した。pHは7. 0であった。

上記半導体用研磨剤の評価は、例1と同様に行った。研磨剤の組成、pH及び平均粒径を表1に、他の評価結果を表2に示す。砥粒混合液Aの平均粒径が0. 18 μ mであるのに対し、研磨剤の平均粒径は0. 27 μ mであり、凝集が進み始めていることがわかる。また、ディッシングのバラツキが大きかった。

[例9 (比較例)]

添加液におけるポリアクリル酸アンモニウムの濃度を3. 0%とした以外は例8と同様にして砥粒濃度1%、分散剤として加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度0. 007%、添加液から加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度1. 5%の半導体用研磨剤を作製した。pHは7. 0であった。

上記半導体用研磨剤の評価は、例1と同様に行った。研磨剤の組成、pH及び

平均粒径を表 1 に、他の評価結果を表 2 に示す。砥粒混合液 A の平均粒径が 0.18 μm であるのに対し、研磨剤の平均粒径は 0.39 μm であり、数分もたたないうちに研磨剤中の砥粒は凝集し沈降した。

〔例 10 (比較例) 〕

添加液におけるポリアクリル酸アンモニウムの濃度を 4.0 % とした以外は例 8 と同様にして砥粒濃度 1 %、分散剤として加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度 0.007 %、添加液から加えられたポリアクリル酸アンモニウムの濃度 2.0 % の半導体用研磨剤を作製した。pH は 7.0 であった。

上記半導体用研磨剤の評価は、例 1 と同様に行った。研磨剤の組成、pH 及び平均粒径を表 1 に、他の評価結果を表 2 に示す。砥粒混合液 A の平均粒径が 0.18 μm であるのに対し、研磨剤の平均粒径は 0.46 μm であり、数分もたたないうちに研磨剤中の砥粒は凝集し沈降した。また、パターンウェハの研磨については時間をかけても完全に研磨することができなかった。スクラッチの数も非常に多かった。

表 1

	酸化セリウム 濃度 (%)	分散剤:ポリアクリル 酸アンモニウム濃度 (%)	添加液:ポリアクリル酸 アンモニウム濃度 (%)	pH	平均粒径 (μm)	凝集沈殿 時間
例 1	1.0	0.007	0.3	6.0	0.18	>1週間
例 2	1.0	0.007	0.085	5.0	0.18	>1週間
例 3	1.0	0.007	0.01	4.0	0.18	>1週間
例 4	1.0	0.005	0.3	6.0	0.18	>1週間
例 5	1.0	0.005	0.085	5.0	0.18	>1週間
例 6	1.0	0.005	0.153	5.0	0.18	>1週間
例 7	1.0	0.005	0.17	5.0	0.18	>1週間
例 8	1.0	0.007	1.0	7.0	0.27	<数十分
例 9	1.0	0.007	1.5	7.0	0.39	<数分
例 10	1.0	0.007	2.0	7.0	0.46	<数分

表 2

	シリコン酸化膜 研磨速度 O_x (nm/分)	シリコン窒化膜 研磨速度 N (nm/分)	研磨 速度比 O_x/N	パターンウ ェハ研磨時 間 (秒)	ディッシン グバラツキ (nm)	スクラッチ (個/ウェハ)
例 1	2 2 0	6. 1	3 6	1 3 5	6 5	2 0 ~ 3 0
例 2	2 1 0	6. 1	3 4	1 2 0	4 0	2 0 ~ 3 0
例 3	1 9 0	7. 0	2 7	1 2 0	3 0	2 0 ~ 3 0
例 4	2 1 0	6. 1	3 4	1 4 5	5 0	2 0 ~ 3 0
例 5	1 8 0	6. 1	3 0	1 3 5	3 0	2 0 ~ 3 0
例 6	5 0	1 0	5	1 3 5	3 0	3 0 ~ 4 0
例 7	2 0	1 0	2	1 2 0	2 0	3 0 ~ 4 0
例 8	2 5 0	6. 5	3 8	1 5 0	1 7 0	3 0 ~ 4 0
例 9	1 2 0	6. 0	2 0	1 8 0	1 0 0	> 1 5 0
例 10	5 0	6. 0	8	3 6 0	6 0	> 数百

ブランケット（ベタ膜）の研磨特性については、本発明の実施例である例 1 ~ 5 は比較例である例 9、10 に比べて研磨速度の選択比が十分に大きい。また、パターンウェハの研磨時間は、比較例である例 8 ~ 10 に比べて短い。ディッシングのバラツキも比較例に比べて大幅に改善されている。また、スクラッチは例 1 ~ 5 のいずれも 20 ~ 30 個程度であり、比較例より少ない。

また、例 6、7 は、比較例である例 10 に比べて、砥粒の凝集や分散性が大幅に改善されている。さらに、パターンウェハの研磨時間が短く、ディッシングのバラツキも例 10 に比べ少ない。例 6、7 は砥粒の凝集が少なく分散性が良好となっているため、スクラッチも例 8 に比べ少ない。なお、例 6、7 は研磨選択比が比較例より小さいが、これは研磨の圧力と回転数を高くしたためにシリコン窒化膜の研磨速度が大きくなったためである。しかし、ディッシングやスクラッチのレベルとしては他の実施例と遜色ない。

このように本発明の半導体用研磨剤は、研磨による平坦化特性も研磨液の砥粒の分散安定性も優れており、さらにはスクラッチの改善もされている。

産業上の利用可能性

本発明の半導体用研磨剤は分散安定性に優れているとともに、本発明の研磨剤を用いるとディッシングのバラツキが少ない優れた研磨の平坦化特性が得られ、また、パターンウェハの研磨時間を短縮できる。さらには、添加剤を混合しても粒径が増大しないため、スクラッチも改善される。

本発明の半導体用研磨剤の製造方法は、長期安定性、再現性に優れた半導体用研磨剤を作製することができる。

本発明の研磨方法により、平坦化特性、スクラッチ低減が可能であり、半導体デバイスの歩留りを向上することができる。また、パターンウェハの研磨時間を短縮できるので、スループットも向上させることもできる。

請求の範囲

1. 酸化セリウム砥粒、水及び添加剤を含む半導体用研磨剤であって、前記添加剤は水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上であり、25℃における前記研磨剤のpHが3.5～6であり、かつ前記添加剤の合計の濃度が研磨剤全質量の0.01～0.5%であることを特徴とする半導体用研磨剤。
2. 前記添加剤は、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子である請求の範囲1に記載の半導体用研磨剤。
3. 前記水溶性有機高分子は、ポリアクリル酸又はポリアクリル酸アンモニウムである請求の範囲2に記載の半導体用研磨剤。
4. 前記水溶性有機高分子は、分子量が1000～500000である請求の範囲2又は3に記載の半導体用研磨剤。
5. 無機酸又は無機酸塩をさらに含有する請求の範囲1～4のいずれかに記載の半導体用研磨剤。
6. 酸化セリウム砥粒と水を含むA液と、水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上からなる添加剤と水とを含むB液とを混合し、25℃における前記研磨剤のpHが3.5～6であり、かつ前記添加剤の合計の濃度が研磨剤全質量の0.01～0.5%となるようにすることを特徴とする半導体用研磨剤の製造方法。
7. 前記添加剤は、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子である請求の範囲6に記載の半導体用研磨剤の製造方法。
8. 前記水溶性有機高分子は、ポリアクリル酸又はポリアクリル酸アンモニウムである請求の範囲7に記載の半導体用研磨剤の製造方法。
9. 前記B液には無機酸又は無機酸塩が含まれる請求の範囲6～8のいずれかに記載の半導体用研磨剤の製造方法。
10. 半導体用研磨剤を供給しながら、被研磨面と研磨パッドとを接触させかつ相対運動させて行う研磨方法において、前記研磨剤として酸化セリウム砥粒、水及び添加剤を含む半導体用研磨剤であって、前記添加剤は水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上であり、25℃にお

る前記研磨剤のpHが3.5～6であり、かつ前記添加剤の合計の濃度が研磨剤全質量の0.01～0.5%である半導体用研磨剤を用い、前記被研磨面として半導体基板を研磨することを特徴とする研磨方法。

11. 前記半導体基板が、少なくともシリコン酸化膜2を含む半導体デバイス用基板である請求の範囲10に記載の研磨方法。

12. 前記半導体基板は、シリコン基板1上にシリコン窒化膜3とシリコン酸化膜2が形成されたものである請求の範囲10に記載の研磨方法。

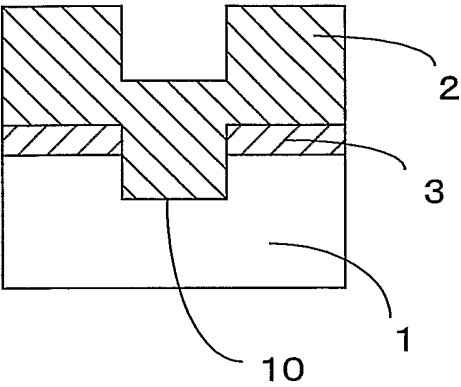
13. 前記添加剤は、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子である請求の範囲10～12のいずれかに記載の研磨方法。

14. 前記水溶性有機高分子は、ポリアクリル酸又はポリアクリル酸アンモニウムである請求の範囲10～13のいずれかに記載の半導体用研磨剤。

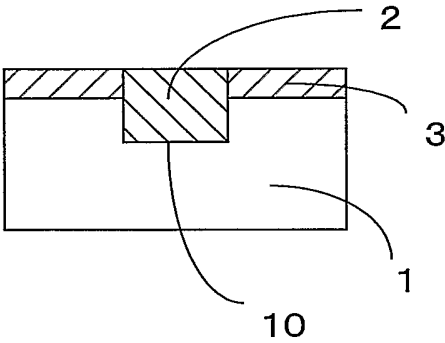
15. 無機酸又は無機酸塩をさらに含有する請求の範囲10～14のいずれかに記載の半導体用研磨剤。

図 1

(a)



(b)



(c)

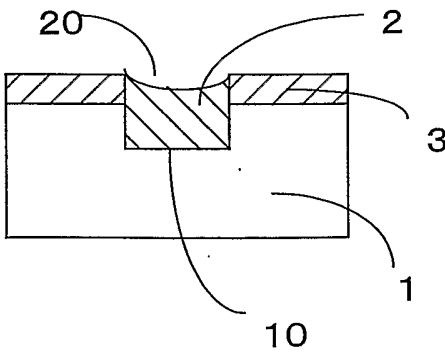
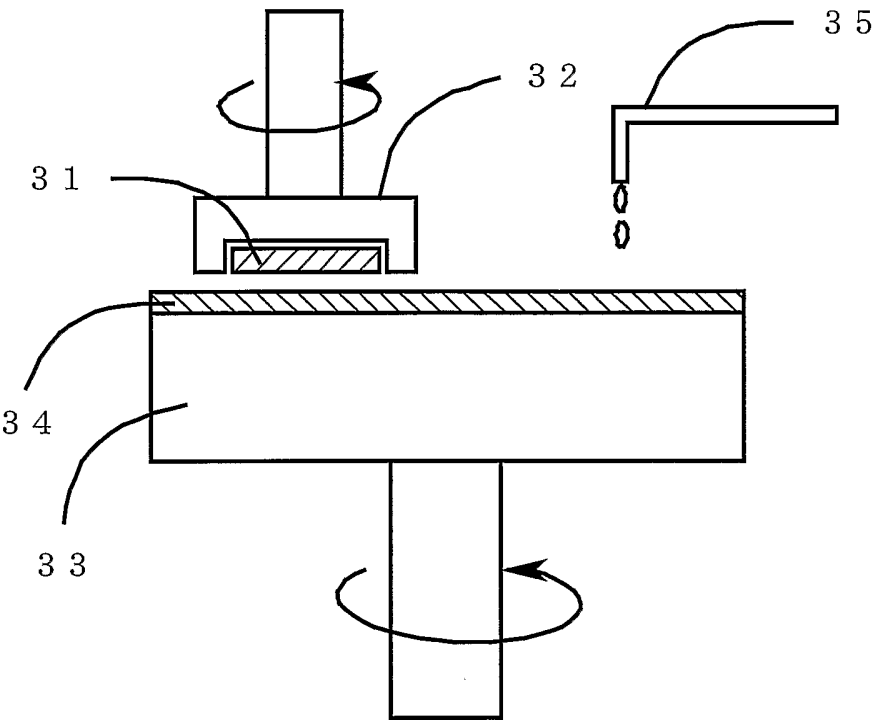


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/304

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/304, 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	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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	EP 0826757 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 04 March, 1998 (04.03.98), Page 5, lines 5 to 9; page 12, lines 48 to 50 & JP 10-125638 A Claim 1; page 4, right column, line 49 to page 5, left column, line 5	1-15
A	US 2001/0034191 A1 (Haruki NOJO), 25 October, 2001 (25.10.01), Par. No. [0052] & JP 8-22970 A Par. No. [0028]	1-15
A	JP 10-102040 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2003 (21.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09259

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 2001-284296 A (Eternal Chemical Co., Ltd.), 12 October, 2001 (12.10.01), Claim 1 (Family: none)	1-15
A	JP 2000-158341 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims 2, 4 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L21/304

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. Cl⁷ H01L21/304, 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 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003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 請求の範囲の番号
A	EP 0826757 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 1998.03.04, 第5頁第5-9行, 第12頁第48-50行 & JP 10-125638 A, 【請求項1】, 第4頁右欄第49行-第5頁左欄第5行	1-15
A	US 2001/0034191 A1 (Haruki NOJO) 2001.10.25, [0052] & JP 8-22970 A, 【0028】	1-15
A	JP 10-102040 A (日立化成工業株式会社) 1998.04.21, 【請求項1】-【請求項4】 (ファミリーなし)	1-15

☒ 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 21.10.03

国際調査報告の発送日 04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
紀本 孝



3P 8815

電話番号 03-3581-1101 内線 3363

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 請求の範囲の番号
A	JP 2001-284296 A (エターナル ケミカル シーオー. , エルディー ディー) 2001. 10. 12, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2000-158341 A (住友金属工業株式会社) 2000. 06. 13, 【請求項 2】 , 【請求項4】 (ファミリーなし)	1 - 1 5