

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日

2013 年 6 月 13 日 (13.06.2013)

W O | P C T

(10) 国際公開番号

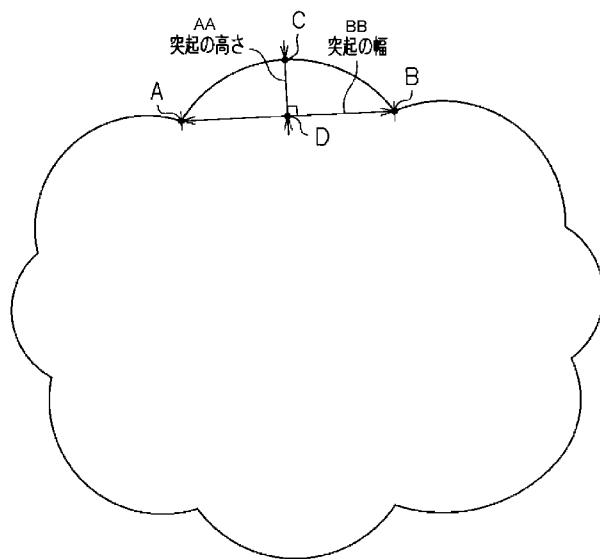
W O 2013/084686 A 1

- (51) 国際特許分類 :
C09K 3/14 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/079698
- (22) 国際出願日 : 2012 年 11 月 15 日 (15.11.2012)
- (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 2011-270621 2011 年 12 月 9 日 (09.12.2011) JP
- (71) 出願人 : 株式会社 フジミインコーポレーテツ
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 Ai-
chi (JP).
- (72) 発明者 : 玉井 一誠 (TAMAI, Kazuse り; 〒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ツ 内
Aichi (JP). 芦高 主史 (ASHITAKA, Keiji); 〒
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ツ
内 Aichi (JP).
- (74) 代理人 : 恩田 博宣, 外 (ONDA, Hironori et al.); 〒
500873 1 岐阜県岐阜市大宮町 2 丁目 1 2 番地の
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, ML, 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.

[続葉有]

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

(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



AA HEIGHT OF PROTRUSION
BB WIDTH OF PROTRUSION

(57) Abstract: This polishing composition contains abrasive grains having a plurality of protrusions on the surface. The average of the values obtained by dividing the height of a protrusion on the surface of an abrasive grain having a particle size larger than the average particle size based on the volume of the abrasive grains among the abrasive grains in the polishing composition by the width at the base of the same protrusion is 0.170 or higher. The average height of a protrusion on the surface of an abrasive grain having a particle size larger than the average particle size based on the volume of the abrasive grains is 3.5 nm or higher. The amount of organic alkali contained in the polishing composition is 100 mmol per kilogram of abrasive grains in the polishing composition.

(57) 要約 : 本発明の研磨用組成物は、複数の突起を表面に有する砥粒を含有する。研磨用組成物中の砥粒のうち砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きな砥粒が表面に有する突起の高さをそれぞれ同じ突起の基部における幅で除することにより得られる値の平均は 0.170 以上である。また、砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きな砥粒が表面に有する突起の平均高さは 3.5 nm 以上である。研磨用組成物中に含まれる有機アルカリの量は、研磨用組成物中の砥粒 1 kg につき 100 mmol 以下である。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可[△]): 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))

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、複数の突起を表面に有する砥粒を含有した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] 非球形の粒子を研磨用組成物の砥粒として使用することは研磨用組成物による研磨速度を向上させる手段として有効である。例えば特開2007-153732号公報（特許文献1）には、多数の小突起を表面に有するコロイダルシリカ粒子をシリコンウェーハの鏡面研磨に用いることの開示がある。また特開2009-149493号公報（特許文献2）には、短径/長径比が0.01～0.8の範囲にあって複数の疣状突起を表面に有するシリカ粒子を含んだシリカゾルを砥粒として使用した研磨用組成物の開示がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-153732号公報
特許文献2：特開2009-149493号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の発明者は、複数の突起を表面に有する砥粒を含有した研磨用組成物について実験を重ねた結果、この研磨用組成物による親水性の研磨対象物の研磨速度が、研磨用組成物に含まれる有機アルカリの影響を強く受けることを見出した。本発明は、発明者によるこのような新たな知見に基づいてなされたものであり、その目的とするところは、親水性の研磨対象物をより高い研磨速度で研磨することができる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

[0005] 上記の目的を達成するために、本発明の第1の様態では、親水性の研磨対象物の表面を研磨するための研磨用組成物であって、複数の突起を表面に有する砥粒を含有し、前記砥粒のうち砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きな砥粒が表面に有する突起の高さをそれぞれ同じ突起の基部における幅で除することにより得られる値の平均が 0.170 以上であり、前記砥粒のうち砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きな砥粒が表面に有する突起の平均高さが 3.5 nm 以上であり、研磨用組成物中に含まれる有機アルカリの量が、研磨用組成物中の前記砥粒 1 kg につき 100 mmol 以下である研磨用組成物を提供する。

[0006] 上記の様態において、研磨用組成物の pH は有機アルカリの酸解離定数 pK_a の値の ± 2 の範囲であることが好ましい。

[0007] 上記の様態において、前記砥粒はコロイダルシリカであってもよい。その場合、当該コロイダルシリカ中に含まれる金属不純物の量は 1 質量 ppm 以下であることが好ましい。

[0008] 本発明の第2の様態では、上記第1の様態の研磨用組成物を用いて、 40 度以下の水接触角を有する研磨対象物の表面、例えば金属酸化物膜を研磨する研磨方法を提供する。

[0009] 本発明の第3の様態では、上記第1の様態の研磨用組成物を用いて、 40 度以下の水接触角を有する研磨対象物の表面を研磨して基板を製造する基板の製造方法を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、親水性の研磨対象物を高い研磨速度で研磨することができ、その研磨用組成物と、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。

図面の簡単な説明

[001 1] [図1] 本発明の一実施形態に係る研磨用組成物中に含まれる砥粒の外形を投影した輪郭を示す図。

[図2] (a) は、実施例 1、2 及び比較例 2、3 の研磨用組成物で使用したコロイダルシリカ砥粒の走査型電子顕微鏡写真、(b) は、比較例 1 の研磨用組成物で使用したコロイダルシリカ砥粒の走査型電子顕微鏡写真。

[図3] (a) 及び (b) は、実施例 1、2 及び比較例 1～3 の研磨用組成物を用いて、酸化シリコン膜を研磨したときの研磨速度と pH との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[001 2] 以下、本発明の一実施形態を説明する。

[001 3] 本実施形態の研磨用組成物は、親水性の研磨対象物の表面を研磨する用途で使用される。より具体的には、シリコンウェーハや化合物半導体ウェーハなどの半導体ウェーハ上に形成された金属酸化物膜を研磨する用途、特にシリコンウェーハ上に形成された酸化シリコン膜を研磨する用途で使用される。酸化シリコン膜は、ケイ素の単一酸化物又は複合酸化物からなる膜であり、その具体例としては、TEOS (tetraethylosilicate) 膜、BPSG (borophosphosilicate glass) 膜、PSG (phosphosilicate glass) 膜、SOG (spin on glass) 膜、熱酸化膜が挙げられる。ただし、金属酸化物膜は酸化シリコン膜に限られるものでなく、その他の金属酸化物膜の例としては、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、スズ、亜鉛、アンチモン、インジウム、マグネシウム、ホウ素、ニオブなどの金属の単一酸化物又は複合酸化物からなる膜が挙げられる。あるいは金属酸化物膜は、アンチモンドーパ酸化スズ (ATO)、フッ素ドーパ酸化スズ、リンドーパ酸化スズ、スズドーパ酸化インジウム (ITO)、又はフッ素ドーパ酸化インジウムのようにドーパントで修飾された金属酸化物からなるものであってもよい。研磨対象物の親水性の程度は水接触角によって表すことが可能であり、本実施形態の研磨用組成物は特に、40度以下の水接触角を有する研磨対象物の表面を研磨する用途、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。水接触角の測定は、一般に $e/2$ 法で行われ、例えば協和界面科学株式会社製のウェーハ洗浄処理評価装置 "CA-X 200" を用いて行うことができる。

[0014] 本実施形態の研磨用組成物は、複数の突起を表面に有する砥粒を少なくとも含有している。このような異形の砥粒を使用した場合、非異形すなわち球形の砥粒を使用した場合に比べて、研磨用組成物による研磨速度が向上するという有利がある。

[0015] 研磨用組成物中の砥粒は、例えば、金属酸化物、ダイヤモンド、炭化ケイ素、窒化ケイ素又は窒化ホウ素からなる粒子であるが、これらに限定されなし。金属酸化物粒子の具体例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア又はマグネシアからなる粒子が挙げられる。その中でもシリカ粒子が好ましく、特に好ましいのはコロイダルシリカである。

[0016] 研磨用組成物中の砥粒が表面に有する突起の数は、砥粒 1 つあたり平均で 3 つ以上であることが好ましく、より好ましくは 5 つ以上である。

[0017] ここでいう突起とは、砥粒の粒子径に比べて十分に小さい高さ及び幅を有するものである。さらに言えば、図 1 において点 A 及び点 B を通る曲線 AB として示されている部分の長さが、砥粒の最大内接円の円周長さ、より正確には、砥粒の外形を投影した輪郭に内接する最大の円の円周長さの 4 分の 1 を超えないような突起である。なお、突起の幅とは、突起の基部における幅のことをいい、図 1 においては点 A と点 B の間の距離として表されるものである。また、突起の高さとは、突起の基部と、その基部から最も離れた突起の部位との間の距離のことをいい、図 1 においては直線 AB と直交する線分 CD の長さとして表されるものである。

[0018] 研磨用組成物中の砥粒のうち砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きな砥粒が表面に有する突起の高さをそれぞれ同じ突起の基部における幅で除することにより得られる値の平均は 0.170 以上であることが必須であり、好ましくは 0.245 以上、より好ましくは 0.255 以上である。この値の平均が大きくなるにつれて、突起の形状が比較的鋭いことが理由で、

研磨用組成物による研磨速度が向上する。なお、砥粒の各突起の高さ及びその基部における幅は、一般的な画像解析ソフトウェアを用いて、走査型電子顕微鏡による砥粒の画像を解析することにより求めることができる。

[0019] 研磨用組成物中の砥粒のうち砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きな砥粒が表面に有する突起の平均高さは3.5 nm以上であることが必須であり、好ましくは4.0 nm以上である。この突起の平均高さが大きくなるにつれて、研磨用組成物による研磨速度が向上する。

[0020] 研磨用組成物中の砥粒の体積基準平均粒子径は10～300 nmであることが好ましい。砥粒の体積基準平均粒子径が上記範囲内にある場合、研磨用組成物の沈降安定性が向上するのに加え、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面粗さが小さくなりやすい。砥粒の体積基準平均粒子径は、研磨用組成物中の全砥粒の積算体積の50%に達するまで動的光散乱法による粒子径の小さい砥粒から順に砥粒の体積を積算したときに最後に積算される砥粒の粒子径に等しい。

[0021] 研磨用組成物中の砥粒の体積基準95%粒子径(D95値)は500 nm以下であることが好ましく、より好ましくは400 nm以下である。砥粒の体積基準95%粒子径が小さくなるにつれて、研磨用組成物の沈降安定性が向上するのに加え、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面粗さが小さくなりやすい。砥粒の体積基準95%粒子径は、研磨用組成物中の全砥粒の積算体積の95%に達するまで動的光散乱法による粒子径の小さい砥粒から順に砥粒の体積を積算したときに最後に積算される砥粒の粒子径に等しい。

[0022] 研磨用組成物中の砥粒は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、ホウ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、銀、鉛などの金属不純物の含有量が1質量ppm以下であることが好ましい。金属不純物の含有量は例えばICP質量分析装置により測定が可能である。

[0023] 複数の突起を表面に有するコロイダルシリカ砥粒は、例えば以下の方法で

製造することができる。すなわち、まず、アンモニア水が触媒として加えられたメタノールと水の混合溶液にアルコキシシランを連続的に添加して加水分解することによりコロイダルシリカ粒子を含んだスラリーを得る。得られたスラリーを加熱してメタノール及びアンモニアを留去する。その後、有機アルカリを触媒としてスラリーに加えてから、70℃以上の温度で再びアルコキシシランを連続的に添加して加水分解することにより、コロイダルシリカ粒子の表面に複数の突起を形成する。ここで使用が可能な有機アルカリの具体例としては、トリエタノールアミンなどのアミン化合物や、水酸化テトラメチルアンモニウムなどの第四級アンモニウム化合物が挙げられる。この方法によれば、金属不純物の含有量が1質量PPm以下のコロイダルシリカ砥粒を容易に得ることが可能である。

[0024] なお、アルコキシシランの加水分解によりコロイダルシリカを製造する一般的な方法は、例えば作花済夫の著による「ゾル—ゲル法の科学」の第154～156頁に記載されている。また、特開平11—60232号公報には、ケイ酸メチル又はケイ酸メチルとメタノールの混合物を水、メタノール及びアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩からなる混合溶媒中に滴下してケイ酸メチルと水とを反応させることにより製造される繭型コロイダルシリカの開示がある。特開2001—48520号公報には、アルキルシリケートを酸触媒で加水分解した後、アルカリ触媒を加えて加熱してケイ酸の重合を進行させて粒子成長させることにより製造される細長形状のコロイダルシリカの開示がある。特開2007—153732号公報には、特定の種類の加水分解触媒を特定の量で使用することにより、易加水分解性オルガノシリケートを原料として多数の小突起を有するコロイダルシリカを製造できることが記載されている。特開2002—338232号公報には、単分散のコロイダルシリカに凝集剤を添加することにより球状に二次凝集させることの記載がある。特開平07—118008号公報及び国際公開第2007/018069号には、細長などの異形のコロイダルシリカを得るために、ケイ酸ソーダから得られる活性ケイ酸にカルシウム塩又はマグネシウム塩を添

加することの開示がある。特開2001-11433号公報には、ケイ酸ソーダから得られる活性ケイ酸にカルシウム塩を添加することにより数珠状のコロイダルシリカを得ることの開示がある。特開2008-169102号公報には、シート粒子の表面に微小粒子を生成及び成長させることで金平糖のように多数の小突起を有するコロイダルシリカを製造できることが記載されている。複数の突起を表面に有するコロイダルシリカ砥粒は、これらの文献に記載の方法を単独又は組み合わせて使用することにより製造することも可能である。

[0025] 本実施形態の研磨用組成物には、砥粒の製造時に触媒として使用した有機アルカリが不可避免的に混入することがある。あるいは、意図的に有機アルカリを研磨用組成物に添加することもありうる。しかしいずれの場合も、研磨用組成物に含まれる有機アルカリの量は、研磨用組成物中の砥粒1kgにつき100mmol以下である必要がある。なぜならばそうでないと、研磨用組成物による研磨速度が大きく低下するからである。特に有機アルカリの酸解離定数 pK_a の値に近い pH を研磨用組成物が有する場合、研磨速度の低下は顕著である。したがって、有機アルカリによって研磨速度の低下が起る理由は、研磨用組成物中で解離した有機アルカリが親水性の研磨対象物の表面、より具体的には金属酸化物膜の表面に吸着することが原因と推測される。シリコン基板のような撥水性の研磨対象物の場合には有機アルカリによる研磨速度の低下が認められないこともこうした推測を裏付けている。

[0026] また、研磨用組成物中の有機アルカリの含有量を上記のように制限することは、研磨用組成物の pH の値が有機アルカリの pK_a と近い場合、より具体的には有機アルカリの pK_a の値の±2の範囲の pH を研磨用組成物が有する場合に、研磨速度の低下を特に有効に抑えることができるといえる。こうした発想は、有機アルカリの酸解離定数 pK_a の値に近い pH を研磨用組成物が有する場合に親水性の研磨対象物の研磨速度が特に低下するという本発明の発明者による新たな知見に基づいてはじめて得られたものである。例えば、研磨用組成物に含まれる有機アルカリがトリエタノールアミンの場合

合であれば、トリエタノールアミンの pK_a の値は7.6であるので、研磨用組成物の pH が5.6～9.6の範囲の場合に特に効果的であるといえる。また、研磨用組成物に含まれる有機アルカリが水酸化テトラメチルアンモニウムの場合であれば、水酸化テトラメチルアンモニウムの pK_a の値は9.8であるので、研磨用組成物の pH が7.8～11.8の範囲の場合に特に効果的であるといえる。

[0027] なお、研磨用組成物中の有機アルカリの含有量は、研磨用組成物による親水性の研磨対象物の研磨速度がさらに向上することから、研磨用組成物中の砥粒1kgにつき50mmol以下であることが好ましい。研磨用組成物中の有機アルカリの含有量は、キャピラリー電気泳動法（CE）又はキャピラリー電気泳動—質量分析法（CE—MS）で測定することができる。

[0028] 本実施形態によれば以下の作用効果が得られる。

[0029] 本実施形態の研磨用組成物に含まれる砥粒のうち砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きな砥粒が表面に有する突起の高さをそれぞれ同じ突起の基部における幅で除することにより得られる値の平均は0.170以上である。また、研磨用組成物中の砥粒のうち砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きな砥粒が表面に有する突起の平均高さは3.5nm以上である。つまり、研磨用組成物中の砥粒のうち機械的な研磨作用の特に高い大粒子径の砥粒が比較的長く鋭い形状の突起を有している。このため、本実施形態の研磨用組成物は、高い研磨速度で研磨対象物を研磨することができる。

[0030] 加えて、本実施形態の研磨用組成物に含まれる有機アルカリの量は、研磨用組成物中の砥粒1kgにつき100mmol以下である。有機アルカリが親水性の研磨対象物の表面に吸着すると研磨用組成物による研磨対象物の研磨が阻害を受けてしまうが、このように研磨用組成物中の有機アルカリの含有量を制限することにより、有機アルカリが原因の研磨速度の低下を有効に抑えることができる。

[0031] したがって、本実施形態の研磨用組成物は、親水性の研磨対象物の表面を研磨する用途、より具体的には、金属酸化物膜を研磨する用途での使用に適

する。

[0032] 前記実施形態は次のように変更してもよい。

[0033] ・ 前記実施形態の研磨用組成物は、公知の添加剤を必要に応じてさらに含有してもよい。例えば、(a) アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属塩、アンモニア、アンモニウム塩等の無機アルカリ、(b) 塩酸、リン酸、硫酸、ホスホン酸、硝酸、ホスフィン酸、ホウ酸等の無機酸、あるいは、酢酸、イタコン酸、コハク酸、酒石酸、クエン酸、マレイン酸、グリコール酸、マロン酸、メタンスルホン酸、ギ酸、リンゴ酸、ダルコン酸、アラニン、グリシン、乳酸、hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDPJ)、nitrotris(methylene phosphonic acid) (NTMP)、phosphonobutanetricarboxylic acid (PBTC) 等の有機酸、(c) ノニオン性、アニオン性、カチオン性又は両性の界面活性剤、(d) 水溶性セルロース、ビニル系ポリマー、ポリアルキレンオキサイド等の水溶性ポリマー、(e) ポリアミン、ポリホスホン酸、ポリアミノカルボン酸、ポリアミノホスホン酸等のキレート剤、(f) 過酸化水素、過酸化物、オキシ酸、酸性金属塩化合物等の酸化剤、(g) 防かび剤、殺菌剤、殺生物剤等のその他の添加剤のいずれかを含有してもよい。

[0034] ・ 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って調製されてもよい。

[0035] ・ 前記実施形態の研磨用組成物は、親水性の研磨対象物を研磨する以外の用途で使用されてもよい。

[0036] 次に、本発明の実施例及び比較例を説明する。

[0037] 実施例 1

コロイダルシリカ砥粒を純水と混合することにより、コロイダルシリカ砥粒の含有量が 10.0 質量%の研磨用組成物を調製した。使用したコロイダルシリカ砥粒は、図 2 (a) に示す走査型電子顕微鏡写真で明らかなように複数の突起を表面に有していた。コロイダルシリカ砥粒のうちコロイダルシリカ砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きなコロイダルシリカ砥粒が表面に有する突起の高さの平均は 4.25 nm であった。コロイダルシリ

カ砥粒のうちコロイダルシリカ砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きなコロイダルシリカ砥粒が表面に有する突起の高さをそれぞれ同じ突起の基部における幅で除することにより得られる値の平均は0.310であった。コロイダルシリカ砥粒の体積基準平均粒子径は85nmであった。コロイダルシリカ砥粒の体積基準95%粒子径は116nmであった。コロイダルシリカ砥粒中の金属不純物の含有量は1ppm未満であった。得られた研磨用組成物のPHを測定したところ、その値は7.0であった。また、研磨用組成物中には、コロイダルシリカ砥粒の製造時に触媒として使用したトリエタノールアミンが不可避免的に混入しており、その含有量を測定したところ、研磨用組成物中のコロイダルシリカ砥粒1につき5mmolであった。

[0038] 実施例 2

実施例1の研磨用組成物にトリエタノールアミンを添加して、研磨用組成物中に含まれる有機アルカリの量を研磨用組成物中のコロイダルシリカ砥粒1kgにつき50mmolにまで増加させた。トリエタノールアミンの添加後に研磨用組成物のPHを測定したところ、その値は8.5であった。

[0039] 比較例 1

コロイダルシリカ砥粒を純水と混合することにより、コロイダルシリカ砥粒の含有量が10.0質量%の研磨用組成物を調製した。使用したコロイダルシリカ砥粒は、図2(b)に示す走査型電子顕微鏡写真で明らかなように表面に突起を有していなかった。コロイダルシリカ砥粒の体積基準平均粒子径は131nmであった。コロイダルシリカ砥粒の体積基準95%粒子径は212nmであった。コロイダルシリカ砥粒中の金属不純物の含有量は1ppm未満であった。得られた研磨用組成物のpHを測定したところ、その値は7.5であった。この研磨用組成物中には検出可能なレベルの有機アルカリは含まれていなかった。

[0040] 比較例 2

実施例1の研磨用組成物にトリエタノールアミンを添加して、研磨用組成物中に含まれる有機アルカリの量を研磨用組成物中のコロイダルシリカ砥粒

1 k g につき 1 4 0 m m o l にまで増加させた。トリエタノールアミンの添加後に研磨用組成物の P H を測定したところ、その値は 8 . 9 であった。

[0041] 比較例 3

実施例 1 の研磨用組成物に水酸化テトラメチルアンモニウムを添加して、研磨用組成物に含まれる有機アルカリの量を研磨用組成物中のコロイダルシリカ砥粒 1 k g につき 1 4 0 m m o l にまで増加させた。トリエタノールアミンの添加後に研磨用組成物の p H を測定したところ、その値は 9 . 7 であった。

[0042] 乳酸又は水酸化カリウムを添加して p H を調整することにより、実施例 1 , 2 及び比較例 1 ~ 3 の各研磨用組成物から p H 3 . 0 、 p H 7 . 0 及び p H 1 1 . 0 の研磨用組成物を調製した。得られた研磨用組成物をそれぞれ用いて、酸化シリコン膜を表面に有するシリコンウェーハ、具体的には直径 5 0 . 8 m m の P E — T E O S (p L a s m a - e n h a n c e d t e t r a e t h y l o r t h o s i l i c a t e) プランケットウェーハの表面を表 1 に記載の条件で研磨した。このときに以下の計算式に従って求めた研磨速度の値を表 2 及び図 3 (a) , (b) に示す。

[0043] 研磨速度 [A / m i n] = 研磨前後のウェーハの重量の差 [g] / 研磨時間 [分] / ウェーハ表面の面積 [c m ²] (= 2 0 . 2 6 c m ²) / T E O S 膜の真密度 [g / c m ³] (= 2 . 2 g / c m ³) × 1 0 ⁸

[0044] [表 1]

研磨機 : C E T R 社製の " C P — 4 "
研磨パッド : ニッタ/ハース株式会社製の " I C 1 0 0 0 A 2 P A D D D I (k g r v) "
ヘッド回転数 : 3 0 0 r p m
定盤回転数 : 3 0 0 r p m
線速度 : 1 1 3 m / m i n
研磨用組成物の供給速度 : 1 3 m L / m i n
研磨時間 : 1 分
研磨圧力 : 2 0 . 6 9 k P a

[0045]

[表 2]

	pH3.0での研磨速度[A/min]	pH7.0での研磨速度[A/min]	pH11.0での研磨速度[A/min]
実施例 1	1491	695	1390
実施例 2	1525	370	1402
比較例 1	1065	213	953
比較例 2	1150	147	1185
比較例 3	1450	706	561

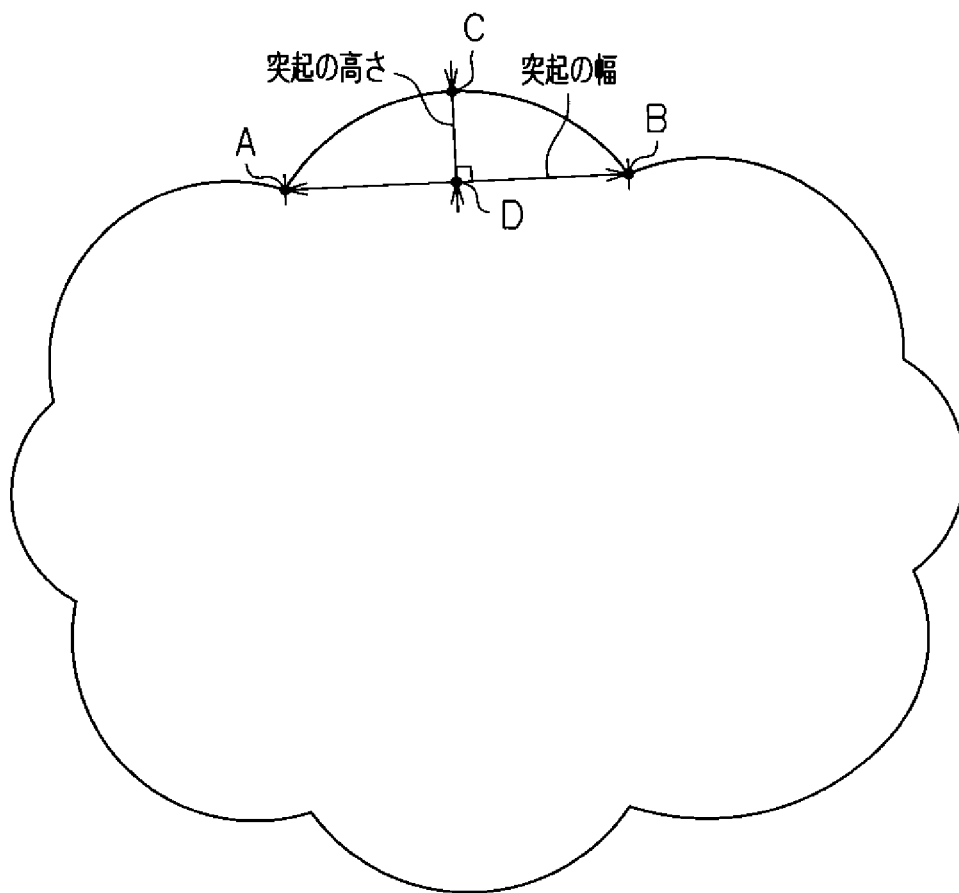
表 2 及び図 3 (a) に示すように、実施例 1、2 の研磨用組成物を使用した場合には、砥粒の表面に突起の無い比較例 1 の研磨用組成物を使用した場合と比べて、pH に関係なく高い研磨速度が得られた。また、トリエタノールアミンの含有量がコロイダルシリカ砥粒 1 kg につき 100 mmol を超える比較例 2 の研磨用組成物を使用した場合と比べても、pH に関係なく高い研磨速度が得られた。

[0046] また、表 2 及び図 3 (b) に示すように、実施例 1、2 の研磨用組成物を使用した場合には、水酸化テトラメチルアンモニウムの含有量がコロイダルシリカ砥粒 1 kg につき 100 mmol を超える比較例 3 の研磨用組成物を使用した場合と比べて、少なくとも pH 11.0 のときに高い研磨速度が得られた。

請求の範囲

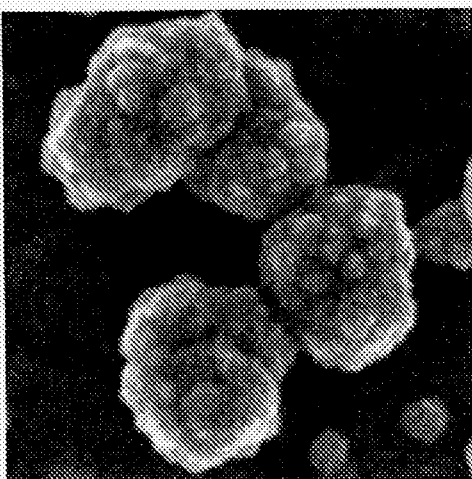
- [請求項1] 親水性の研磨対象物の表面を研磨するための研磨用組成物であって、
- 、
- 複数の突起を表面に有する砥粒を含有し、
- 前記砥粒のうち砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きな砥粒が表面に有する突起の高さをそれぞれ同じ突起の基部における幅で除することにより得られる値の平均が0.170以上であり、
- 前記砥粒のうち砥粒の体積基準平均粒子径よりも粒子径の大きな砥粒が表面に有する突起の平均高さが3.5nm以上であり、
- 研磨用組成物中に含まれる有機アルカリの量が、研磨用組成物中の前記砥粒1kgにつき100mmol以下であることを特徴とする研磨用組成物。
- [請求項2] 研磨用組成物のpHが前記有機アルカリの酸解離定数pKaの値の±2の範囲である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記砥粒はコロイダルシリカであり、当該コロイダルシリカ中に含まれる金属不純物の量が1質量ppm以下である、請求項1又は2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて、40度以下の水接触角を有する研磨対象物の表面を研磨することを特徴とする研磨方法。
- [請求項5] 前記研磨対象物が金属酸化物膜である、請求項4に記載の研磨方法。
- 。
- [請求項6] 請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて、40度以下の水接触角を有する研磨対象物の表面を研磨することにより、基板を製造することを特徴とする基板の製造方法。

[図1]

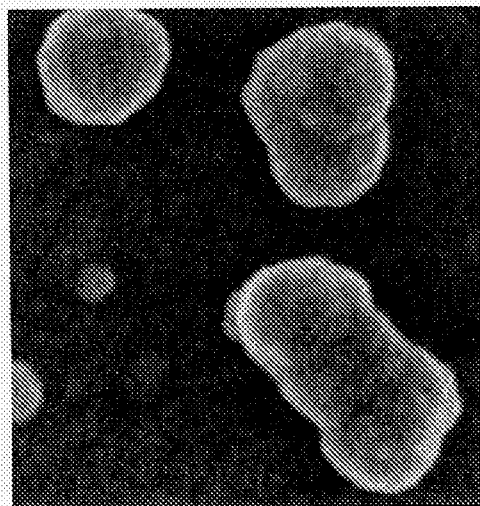


[図2]

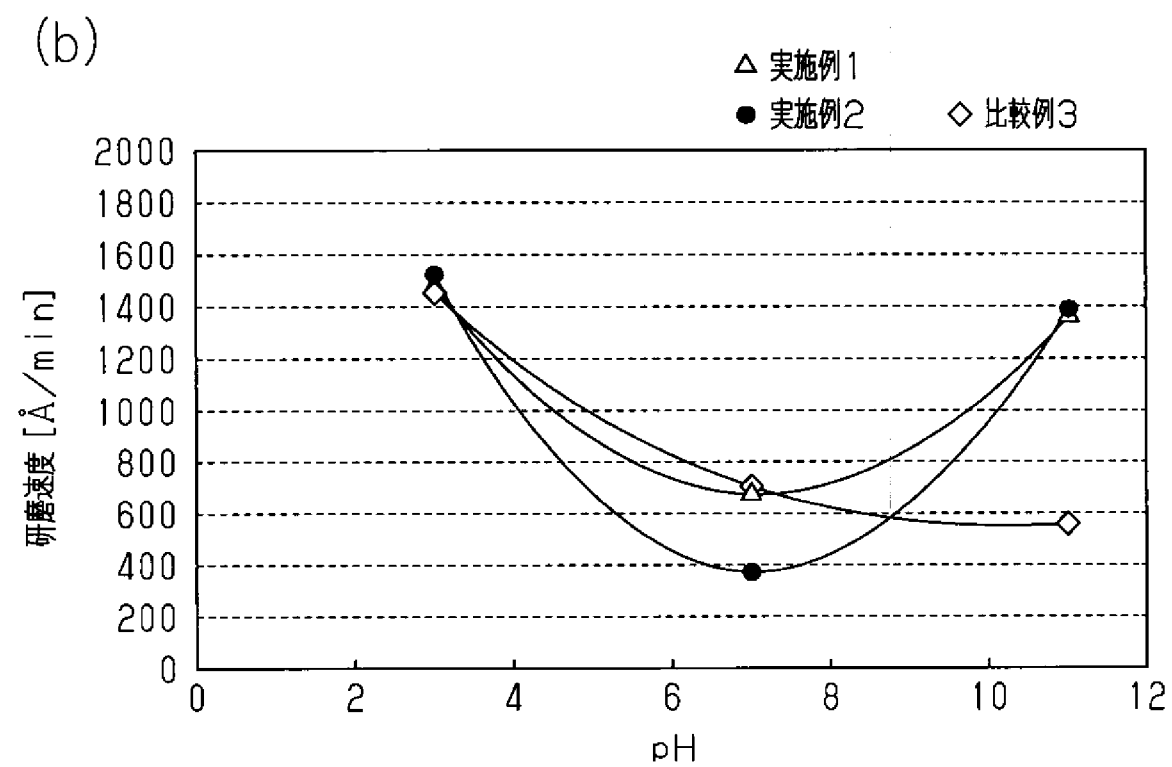
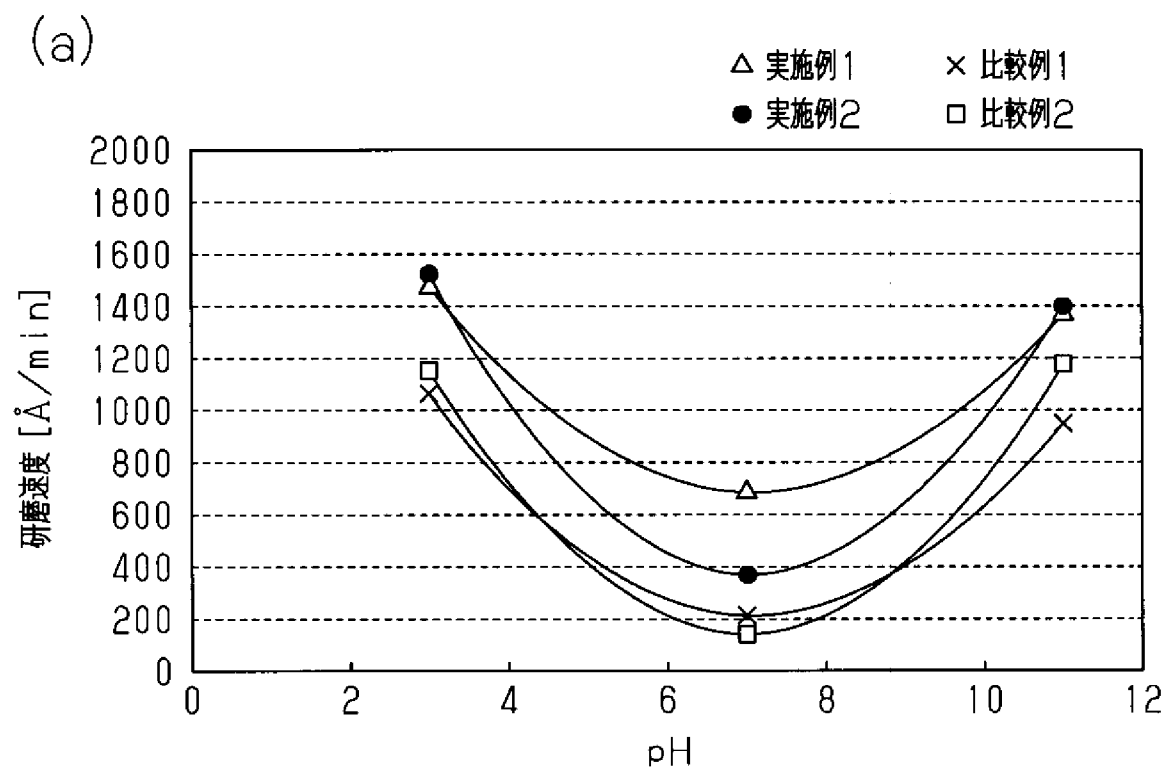
(a)



(b)



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 079698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14 (2006.01)i, B24B37/00 (2012.01)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, 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	1996-2012
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2012	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JST Plus / JST 7580 (JDream I)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Kazus ei TAMAI et al., "Analysis of Polishing Friction Factor for Material Removal Rate Improvement in CMP", Sentan Kako, 01 July 2011 (01.07.2011), vol. 29, no. 1, pages 53 to 58	1, 2, 4-6 3
Y A	JP 2007-153732 A (Tama Chemicals Co., Ltd.), 21 June 2007 (21.06.2007), claims; paragraph [0001]; Background Art (Family: none)	3 1, 2, 4-6



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

"I" 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
30 November, 2012 (30.11.12)Date of mailing of the international search report
11 December, 2012 (11.12.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K3/14 (2006. 01) i , B24B37/00 (2012. 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 (I P C))

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, 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	1 9 2 2 -
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 -
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2

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)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

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 Y	玉井一誠、外 7 名 , CMP における材料除去能率向上に向けた研磨抵抗の要因解析 , 先端加工 , 2011. 07. 01 , 第 29 巻 , 第 1 号 , 第 53-58 頁	1 , 2 , 4-6 3
Y A	JP 2007-153732 A (多摩化学工業株式会社) 2007. 06. 21 , 【特許請求の範囲】 , 【001】 , 【背景技術】 (ファミリーなし)	3 1 , 2 , 4-6

Γ 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

IA 「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」

IE 「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」

「 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) 」

IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」

IP 「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

「 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」

「 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」

IY 「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」

I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

3 0 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 2 . 2 0 1 2

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)

藤代 亮

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

4 V

3 8 5 0