



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월07일

(11) 등록번호 10-2714939

(24) 등록일자 2024년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09G 1/02 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01) H01L 21/306 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09G 1/02 (2013.01)

C09K 3/1409 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7031902

(22) 출원일자(국제) 2019년06월06일

심사청구일자 2021년10월05일

(85) 번역문제출일자 2021년10월05일

(65) 공개번호 10-2021-0134960

(43) 공개일자 2021년11월11일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/022612

(87) 국제공개번호 WO 2020/245994

국제공개일자 2020년12월10일

(56) 선행기술조사문헌

W02018179787 A1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 13 항

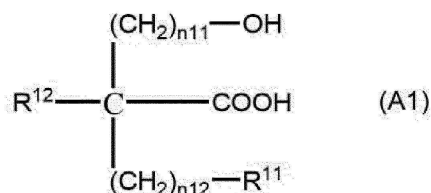
심사관 : 유밀

(54) 발명의 명칭 연마액 및 연마 방법

(57) 요약

금속 산화물을 포함하는 지립과, 하기 일반식 (A1)로 나타나는 구조를 갖는 하이드록시산 및 그 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 하이드록시산 화합물과, 물을 함유하는, 연마액.

[화학식 1]



[식 중, R¹¹은 수소 원자 또는 하이드록시기를 나타내고, R¹²는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, n₁₁은 0 이상의 정수를 나타내고, n₁₂는 0 이상의 정수를 나타낸다. 단, R¹¹ 및 R¹²의 쌍방이 수소 원자인 경우를 제외한다.]

(52) CPC특허분류

C09K 3/1454 (2013.01)

H01L 21/304 (2013.01)

H01L 21/30625 (2013.01)

(72) 발명자

고바야시 신고

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
쇼와덴코머티리얼즈가부시끼가이샤내

고미네 마유미

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
쇼와덴코머티리얼즈가부시끼가이샤내

다카하시 히사토

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
쇼와덴코머티리얼즈가부시끼가이샤내

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190035490 A

JP2000063805 A

JP2007053213 A

W02018173814 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

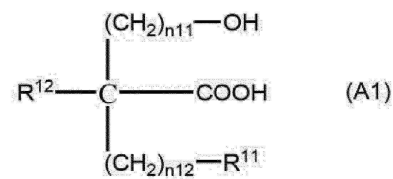
청구범위

청구항 1

금속 산화물을 포함하는 지립과, 하기 일반식 (A1)로 나타나는 구조를 갖는 하이드록시산 및 그 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 하이드록시산 화합물, 아미노산 성분, 및 물을 함유하고, 상기 지립의 함유량에 대한 상기 하이드록시산 화합물의 함유량의 비율이 0.50 이하이고,

상기 하이드록시산 화합물의 함유량에 대한 상기 아미노산 성분의 함유량의 비율이 1.0 이하인, 연마액.

[화학식 1]



[식 중, R¹¹은 수소 원자 또는 하이드록시기를 나타내고, R¹²는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, n11은 0 이상의 정수를 나타내고, n12는 0 이상의 정수를 나타낸다. 단, R¹¹ 및 R¹²의 쌍방이 수소 원자인 경우를 제외한다.]

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (A1)의 상기 n11이 0 또는 1인, 연마액.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (A1)의 상기 n12가 1인, 연마액.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 하이드록시산 화합물이, 글리세린산, 2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산, 2,2-비스(하이드록시메틸)뷰티르산, 및, 하이드록시아이소뷰티르산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 연마액.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 하이드록시산 화합물의 함유량이 0.01~1.0질량%인, 연마액.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 금속 산화물이 산화 세륨을 포함하는, 연마액.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 지립의 함유량이 0.10~3.0질량%인, 연마액.

청구항 8

청구항 1에 있어서,
상기 아미노산 성분이 글라이신을 포함하는, 연마액.

청구항 9

청구항 1에 있어서,
알칼리 성분을 더 함유하는, 연마액.

청구항 10

청구항 1에 있어서,
pH가 1.0~7.0인, 연마액.

청구항 11

청구항 1에 있어서,
pH가 3.0~5.0인, 연마액.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 연마액을 이용하여 피연마 재료를 연마하는 공정을 구비하는, 연마 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,
상기 피연마 재료가 산화 규소를 포함하는, 연마 방법.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 연마액, 및, 이것을 이용한 연마 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 제조의 분야에서는, 초(超) LSI 디바이스의 고성능화에 따라, 종래 기술의 연장선상의 미세화 기술에서는 고집적화 및 고속화를 양립시키는 것은 한계가 되어 오고 있다. 따라서, 반도체 소자의 미세화를 진행시키면서, 수직 방향으로도 고집적화하는 기술(즉, 배선을 다층화하는 기술)이 개발되고 있다. 이 기술은, 예를 들면, 하기 특허문헌 1에 개시되어 있다.

[0003] 배선이 다층화된 디바이스를 제조하는 프로세스에 있어서, 가장 중요한 기술의 하나로 CMP(케미컬 메커니컬 폴리싱) 기술이 있다. CMP 기술은, 화학 기상(氣相) 증착(CVD) 등에 의하여 기판 상에 피연마 재료를 형성하여 기체(基體)를 얻은 후, 그 기체의 표면을 평탄화하는 기술이다. 평탄화 후의 기체의 표면에 요철이 있으면, 노광 공정에 있어서의 초점 맞추기가 불가능해지거나, 미세한 배선 구조를 충분히 형성할 수 없거나 하는 등의 문제가 발생한다. CMP 기술은, 디바이스의 제조 공정에 있어서, 플라즈마 산화물(BPSG, HDP-SiO₂, p-TEOS 등)의 연마에 의하여 소자 분리 영역을 형성하는 공정, 층간 절연 재료를 형성하는 공정, 산화 규소를 금속 배선에 매립한 후에 플러그(예를 들면 Al·Cu 플러그)를 평탄화하는 공정 등에도 적용된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 미국 특허공보 제4944836호

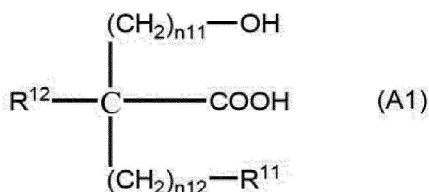
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 그런데, 기판 상에 소자 분리 영역을 형성하는 공정에 있어서는, 기판의 표면에 미리 마련된 홈을 메우도록 산화 규소가 CVD 등에 의하여 형성된다. 그 후, 산화 규소의 표면을 CMP에 의하여 평탄화함으로써 소자 분리 영역이 형성된다. 소자 분리 영역을 얻기 위한 요철이 표면에 마련된 기판 상에 산화 규소를 형성하는 경우, 산화 규소의 표면에도, 기판의 요철에 따른 요철이 발생한다. 요철을 갖는 표면의 연마에 있어서는, 불록부가 우선적으로 제거되는 한편, 오목부가 천천히 제거됨으로써 평탄화가 이루어진다.
- [0006] 반도체 생산의 스루풋을 향상시키기 위해서는, 기판 상에 형성된 산화 규소의 불필요한 부분을 가능한 한 빠르게 제거하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 소자 분리 영역의 협폭(狹幅)화에 대응하기 위하여, 샬로 · 트렌치 분리(STI)를 채용한 경우, 기판 상에 마련된 산화 규소의 불필요한 부분을 높은 연마 속도로 제거할 것이 요구된다.
- [0007] 기체의 표면에 형성되는 요철의 양태로서는 다양한 양태가 있으며, 배선폭에 기인하는 요철의 폭; 요철의 높이; 배선의 방향이 각 공정 또는 디바이스의 용도에 따라 상이할 수 있다. 그러나, 종래에서는, 동일한 연마액을 사용한 경우에, 하나의 기체는 양호하게 연마할 수 있었다고 해도, 반드시 동일하게 다른 기체를 양호하게 연마할 수 있다고는 할 수 없는 경우가 있다. 그 때문에, 연마액에 대해서는, 기체의 피연마면에 있어서의 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻을 것이 요구된다.
- [0008] 본 발명의 일 측면은, 상기 과제를 해결하고자 하는 것이며, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻는 것이 가능한 연마액을 제공한다. 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 연마액을 이용한 연마 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 측면은, 금속 산화물을 포함하는 지립(砥粒)과, 하기 일반식 (A1)로 나타나는 구조를 갖는 하이드록시산 및 그 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 하이드록시산 화합물과, 물을 함유하는, 연마액을 제공한다.
- [0010] [화학적식 1]



- [0011]
- [0012] [식 중, R¹¹은 수소 원자 또는 하이드록시기를 나타내고, R¹²는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, n₁₁은 0 이상의 정수를 나타내고, n₁₂는 0 이상의 정수를 나타낸다. 단, R¹¹ 및 R¹²의 쌍방이 수소 원자인 경우를 제외한다.]
- [0013] 본 발명의 다른 일 측면은, 상술한 연마액을 이용하여 피연마 재료를 연마하는 공정을 구비하는, 연마 방법을 제공한다.
- [0014] 상술한 연마액 및 연마 방법에 의하면, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻을 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일 측면에 의하면, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻는 것이 가능한 연마액을 제공할 수 있다. 또, 본 발명의 다른 일 측면에 의하면, 상기 연마액을 이용한 연마 방법을 제공할 수 있다. 이들 연마액 및 연마 방법은, 기체(예를 들면 반도체 웨이퍼)의 표면에 마련된 절연 재료(예를 들면 산화 규소)를 연마하기 위하여 이용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

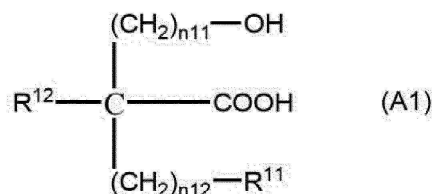
[0017] <정의>

[0018] 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타난 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 소정 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 다른 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값과 임의로 조합할 수 있다. 본 명세서에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다. "A 또는 B"란, A 및 B 중 어느 일방을 포함하고 있으면 되고, 양방 모두 포함하고 있어도 된다. 본 명세서에 예시하는 재료는, 특별히 설명하지 않는 한, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 조성물 중의 각 성분의 사용량은, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 설명하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다. 본 명세서에 있어서 "막"이라는 용어는, 평면도로 하여 관찰했을 때에, 전체면에 형성되어 있는 형상의 구조에 더하여, 일부에 형성되어 있는 형상의 구조도 포함된다. 본 명세서에 있어서 "공정"이라는 용어는, 독립적인 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우이더라도 그 공정의 초기 작용이 달성되면, 본 용어에 포함된다.

[0019] <연마액>

[0020] 본 실시형태에 관한 연마액은, 금속 산화물을 포함하는 지립과, 하기 일반식 (A1)로 나타나는 구조를 갖는 하이드록시산 및 그 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 하이드록시산 화합물과, 물을 함유한다. 본 실시형태에 관한 연마액은, CMP 연마액(CMP용 연마액)으로서 이용할 수 있다.

[0021] [화학적식 2]



[0022]

[0023] [식 중, R¹¹은 수소 원자 또는 하이드록시기를 나타내고, R¹²는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, n11은 0 이상의 정수를 나타내고, n12는 0 이상의 정수를 나타낸다. 단, R¹¹ 및 R¹²의 쌍방이 수소 원자인 경우를 제외한다.]

[0024] 본 실시형태에 관한 연마액에 의하면, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻는 것이 가능하며, 예를 들면, 배선펙에 기인하여 표면의 요철의 폭이 다른 각종 기체를 연마했을 때에, 요철의 폭에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻을 수 있다. 이와 같은 연마액은, 범용성이 높아, 표면 상태가 다른 각종 기체의 연마에 이용할 수 있다. 상술한 하이드록시산 화합물이, 금속 산화물을 포함하는 지립의 표면에 강하게 흡착되기 쉬움과 함께 당해 지립의 표면의 활성(活性)을 향상시킴으로써, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻을 수 있다고 추측된다. 단, 상기 효과가 얻어지는 요인은 당해 내용에 한정되지 않는다. 본 실시형태에 관한 연마액에 의하면, 요철을 갖는 산화 규소의 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 예를 들면, L/S(Line/Space)=50/50 μm의 조건에서는 12000 Å/min 이상의 연마 속도를 얻는 것이 가능하고, L/S=20/80 μm의 조건에서는 190000 Å/min 이상의 연마 속도를 얻을 수 있다.

[0025] 그런데, 종래, 요철을 갖지 않는 피연마면을 갖는 산화 규소의 웨이퍼(산화 규소의 블랭킷 웨이퍼)를 연마하는 경우는 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성할 수 있는 데 대하여, 요철을 갖는 피연마면을 갖는 산화 규소의 웨

이퍼(산화 규소의 패턴 웨이퍼)를 연마하는 경우에는, 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성할 수 없는 경우가 있다. 한편, 본 실시형태에 관한 연마액에 의하면, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 절연 재료(예를 들면 산화 규소)의 높은 연마 속도를 달성하면서, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻을 수 있다. 예를 들면, 본 실시형태에 관한 연마액에 의하면, 요철을 갖지 않는 산화 규소의 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 3000Å/min 이상(바람직하게는 5000Å/min 이상, 보다 바람직하게는 8000Å/min 이상)의 연마 속도를 얻을 수 있다. 본 실시형태에 관한 연마액에 의하면, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우의 쌍방에 있어서 높은 연마 속도를 얻는 것이 가능하고, 피연마면의 표면 상태(요철의 유무, 밀도 등)에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻을 수 있다. 또한, 산화 규소가 CMP에 의하여 연마되는 메커니즘에 대해서는 해명되지 않은 부분이 많아, 이와 같은 현상의 원인은 명확하지 않다.

[0026] 그런데, 절연 재료(예를 들면 산화 규소)의 연마 속도가 높은 연마액을 이용하면, 연마 종료 후의 피연마면이 거칠어져, 평탄성이 뒤떨어지는 경우가 있다. 그 때문에, 절연 재료의 연마 처리를 2단계로 나누어, 종류가 다른 연마액을 각각의 공정에서 사용함으로써 생산 효율의 향상을 도모하는 경우가 있다. 제1 공정(거친 절삭 공정)에서는, 절연 재료의 연마 속도가 높은 연마액을 사용하여 절연 재료의 대부분을 제거한다. 제2 공정(마무리 공정)에서는, 절연 재료를 천천히 제거하여, 피연마면이 충분히 평탄해지도록 마무리한다. 절연 재료에 대한 CMP를 2단계 이상으로 나누는 경우, 제1 공정에서는 평탄성보다 높은 연마 속도가 우선되기 때문에, 연마 속도의 저하는 생산성 저하를 초래할 수 있다. 한편, 본 실시형태에 관한 연마액에 의하면, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻는 것이 가능한 점에서, 절연 재료(예를 들면 산화 규소)에 대한 CMP를 2단계 이상으로 나누는 경우이더라도 생산성의 저하를 억제할 수 있다.

[0027] (지립)

[0028] 지립은, 금속 산화물을 포함한다. 금속 산화물은, 산화 세륨(세리아), 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 밀라이트 등을 포함할 수 있다. 지립의 구성 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 지립은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 산화 세륨을 포함하는 것이 바람직하다.

[0029] 산화 세륨을 포함하는 지립을 이용한 연마액은, 피연마면에 발생하는 연마 흠집이 비교적 적다는 장점을 갖는다. 종래, 피연마 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 지립으로서 실리카 입자를 포함하는 연마액이 널리 이용되고 있다. 그러나, 실리카 입자를 이용한 연마액은, 일반적으로 피연마면에 연마 흠집이 발생하기 쉽다는 과제가 있다. 배선평이 45nm 세대 이후의 미세 패턴을 갖는 디바이스에 있어서는, 종래 문제가 되지 않았던 것 같은 미세한 흠집이어도, 디바이스의 신뢰성에 영향을 줄 우려가 있다.

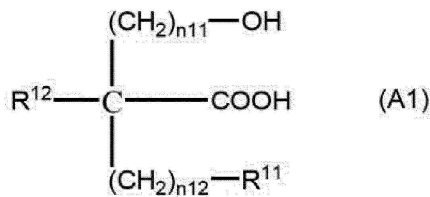
[0030] 산화 세륨을 사용하는 경우, 지립은, 결정립계를 갖는 다결정 산화 세륨(예를 들면, 결정립계에 둘러싸인 복수의 결정자를 갖는 다결정 산화 세륨)을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 구성의 다결정 산화 세륨 입자는, 단결정 입자가 응집된 단순한 응집체와는 다르며, 연마 중의 응력에 의하여 미세해짐과 동시에, 활성면(미세해지기 전은 외부에 노출되어 있지 않은 면)이 잇달아 나타나기 때문에, 피연마 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)의 높은 연마 속도를 고도로 유지할 수 있다고 생각된다. 이와 같은 다결정 산화 세륨 입자에 대해서는, 예를 들면, 국제 공개공보 W099/31195호에 자세하게 설명되어 있다.

[0031] 산화 세륨을 포함하는 지립의 제조 방법으로서, 특별히 제한은 없지만, 액상 합성; 소성, 또는, 과산화 수소 등에 의하여 산화시키는 방법 등을 들 수 있다. 상기 결정립계를 갖는 다결정 산화 세륨을 포함하는 지립을 얻는 경우에는, 탄산 세륨 등의 세륨원(源)을 소성하는 방법이 바람직하다. 상기 소성 시의 온도는, 350~900℃가 바람직하다. 제조된 산화 세륨 입자가 응집되어 있는 경우는, 기계적으로 분쇄하는 것이 바람직하다. 분쇄 방법으로서, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 제트 밀 등에 의한 건식 분쇄; 유성 비즈 밀 등에 의한 습식 분쇄가 바람직하다. 제트 밀은, 예를 들면, "화학 공학 논문집", 제6권, 제5호, (1980), 527~532페이지에 설명되어 있다.

[0032] 지립은, 금속 산화물 이외의 구성 성분을 포함해도 된다. 금속 산화물 이외의 구성 성분으로서, 세륨계 화합물(산화 세륨을 제외한다), 질화 규소, α-사이알론, 질화 알루미늄, 질화 타이타늄, 탄화 규소, 탄화 붕소 등을 들 수 있다. 세륨계 화합물로서는, 세륨 수산화물, 질산 암모늄세륨, 아세트산 세륨, 황산 세륨 수화물, 브로민산 세륨, 브로민화 세륨, 염화 세륨, 옥살산 세륨, 질산 세륨, 탄산 세륨 등을 들 수 있다.

- [0033] 지립에 있어서의 금속 산화물(예를 들면 산화 세륨)의 함유량의 하한은, 산화 규소의 높은 연마 속도가 얻어지기 쉬운 관점에서, 지립의 전체 질량(연마액에 포함되는 지립의 전체 질량)을 기준으로 하여, 50질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하며, 90질량% 이상이 더 바람직하고, 95질량% 이상이 특히 바람직하며, 97질량% 이상이 극히 바람직하고, 99질량% 이상이 매우 바람직하다. 금속 산화물을 포함하는 지립은, 실질적으로 금속 산화물로 이루어지는 양태(실질적으로 지립의 100질량%가 금속 산화물인 양태)여도 된다. 지립은, 지르코니아를 포함하지 않는 양태여도 된다.
- [0034] 지립의 평균 입경의 하한은, 피연마 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)의 높은 연마 속도가 얻어지기 쉬운 관점에서, 50nm 이상이 바람직하고, 70nm 이상이 보다 바람직하며, 80nm 이상이 더 바람직하고, 90nm 이상이 특히 바람직하다. 지립의 평균 입경의 상한은, 연마 흠집을 억제하기 쉬운 관점에서, 500nm 이하가 바람직하고, 300nm 이하가 보다 바람직하며, 280nm 이하가 더 바람직하고, 250nm 이하가 특히 바람직하며, 200nm 이하가 극히 바람직하고, 180nm 이하가 매우 바람직하며, 150nm 이하가 보다 한층 바람직하고, 120nm 이하가 더 바람직하며, 100nm 이하가 특히 바람직하다. 이들의 관점에서, 지립의 평균 입경은, 50~500nm가 바람직하다.
- [0035] 지립의 평균 입경을 제어하기 위해서는, 종래 공지의 방법을 사용할 수 있다. 산화 세륨 입자를 예로 들면, 지립의 평균 입경의 제어 방법으로서, 상술한 소성 온도, 소성 시간, 분쇄 조건 등의 제어; 여과, 분급 등의 적용 등을 들 수 있다. 지립의 평균 입경으로서, 지립이 분산된 연마액 샘플을 레이저 회절/산란식 입도 분포계로 측정된 산술 평균 직경을 이용할 수 있다. 지립의 평균 입경은, 예를 들면, 주식회사 호리바 세이사쿠쇼제의 LA-920(상품명) 등을 이용하여 측정되는 값이다.
- [0036] 연마액 중에 있어서의 지립의 제타 전위(표면 전위)는, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 양인(제타 전위가 0mV를 초과하는) 것이 바람직하다. 지립의 제타 전위의 하한은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 10mV 이상이 바람직하고, 20mV 이상이 보다 바람직하며, 30mV 이상이 더 바람직하고, 40mV 이상이 특히 바람직하며, 50mV 이상이 극히 바람직하고, 60mV 이상이 매우 바람직하다. 지립의 제타 전위의 상한은, 200mV 이하가 바람직하고, 150mV 이하가 보다 바람직하며, 100mV 이하가 더 바람직하고, 80mV 이하가 특히 바람직하며, 70mV 이하가 극히 바람직하다. 이들의 관점에서, 지립의 제타 전위는, 0mV 초과 200mV 이하가 바람직하고, 10~200mV가 보다 바람직하며, 30~70mV가 더 바람직하다. 지립의 제타 전위는, 예를 들면, 동적 광 산란식 제타 전위 측정 장치(예를 들면, 벡트만 · 쿨터 주식회사제, 상품명: DelsaNano C)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0037] 지립의 함유량은, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여 하기의 범위가 바람직하다. 지립의 함유량의 하한은, 높은 연마 속도가 달성되기 쉬운 관점에서, 0.01질량% 이상이 바람직하고, 0.05질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.10질량% 이상이 더 바람직하고, 0.10질량%를 초과하는 것이 특히 바람직하며, 0.15질량% 이상이 극히 바람직하고, 0.18질량% 이상이 매우 바람직하며, 0.18질량%를 초과하는 것이 보다 한층 바람직하고, 0.20질량% 이상이 더 바람직하며, 0.25질량% 이상이 특히 바람직하고, 0.25질량%를 초과하는 것이 극히 바람직하며, 0.30질량% 이상이 매우 바람직하고, 0.50질량% 이상이 보다 한층 바람직하며, 0.70질량% 이상이 더 바람직하고, 0.90질량% 이상이 특히 바람직하며, 0.95질량% 이상이 극히 바람직하다. 지립의 함유량의 상한은, 지립의 응집을 억제하기 쉬운 관점, 및, 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 5.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 3.0질량% 이하가 더 바람직하고, 2.0질량% 이하가 특히 바람직하며, 1.5질량% 이하가 극히 바람직하고, 1.0질량% 이하가 매우 바람직하다. 이들의 관점에서, 지립의 함유량은, 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.10~10질량%가 보다 바람직하며, 0.10~3.0질량%가 더 바람직하다.
- [0038] (하이드록시산 화합물)
- [0039] 본 실시형태에 관한 연마액은, 하기 일반식 (A1)로 나타나는 구조를 갖는 하이드록시산 및 그 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 하이드록시산 화합물(이하, "특정 하이드록시산 화합물"이라고 한다.)을 함유한다. 하이드록시산은, 하이드록시기를 갖는 카복실산이다.

[0040] [화학식 3]



[0041]

[0042] [식 중, R^{11} 은 수소 원자 또는 하이드록시기를 나타내고, R^{12} 는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, $n11$ 은 0 이상의 정수를 나타내고, $n12$ 는 0 이상의 정수를 나타낸다. 단, R^{11} 및 R^{12} 의 쌍방이 수소 원자인 경우를 제외한다.]

[0043] 일반식 (A1)로 나타나는 구조를 갖는 하이드록시산의 염으로서, 카복실기의 수소 원자가 알칼리 금속(예를 들면 나트륨 원자)으로 치환된 염 등을 들 수 있다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 특정 하이드록시산 화합물 이외의 하이드록시산 화합물을 함유해도 되고, 함유하고 있지 않아도 된다.

[0044] 특정 하이드록시산 화합물은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 하기의 특정 중 적어도 하나를 충족시키는 것이 바람직하다.

[0045] R^{12} 의 알킬기의 탄소수는, 0~3이 바람직하고, 0~2가 보다 바람직하며, 1 또는 2가 더 바람직하다.

[0046] R^{12} 의 아릴기는, 페닐기인 것이 바람직하다.

[0047] $n11$ 은, 0~3이 바람직하고, 0~2가 보다 바람직하며, 0 또는 1이 더 바람직하다.

[0048] $n12$ 는, 0~3이 바람직하고, 0~2가 보다 바람직하며, 0 또는 1이 더 바람직하고, 1이 특히 바람직하다.

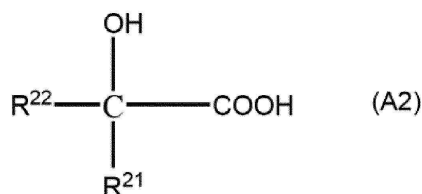
[0049] 특정 하이드록시산 화합물은, 분기된 탄소쇄를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0050] 특정 하이드록시산 화합물은, 폴리옥시알킬렌기(예를 들면 폴리옥시에틸렌기)를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0051] 특정 하이드록시산 화합물은, 분자량 90~200의 하이드록시산 및 그 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 분자량의 하한은, 95 이상이 바람직하고, 100 이상이 보다 바람직하며, 100을 초과하는 것이 더 바람직하고, 102 이상이 특히 바람직하며, 104 이상이 극히 바람직하다. 분자량의 상한은, 180 이하가 바람직하고, 170 이하가 보다 바람직하며, 160 이하가 더 바람직하고, 150 이하가 특히 바람직하다.

[0052] 특정 하이드록시산 화합물은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 하기 일반식 (A2)로 나타나는 구조를 갖는 하이드록시산 및 그 염, 및, 하기 일반식 (A3)으로 나타나는 구조를 갖는 하이드록시산 및 그 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.

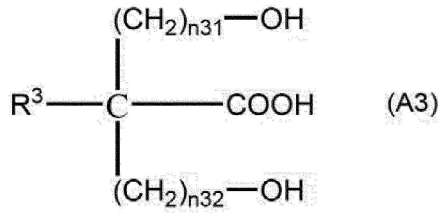
[0053] [화학식 4]



[0054]

[0055] [식 중, R^{21} 및 R^{22} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^{21} 및 R^{22} 의 탄소수의 합계는 2 이상이다.]

[0056] [화학식 5]



[0057]

[0058] [식 중, R³은 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, n₃₁은 0~2의 정수를 나타내며, n₃₂는 0 이상의 정수를 나타낸다.]

[0059] 일반식 (A2)로 나타나는 구조는, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 하기의 특징 중 적어도 하나를 충족시키는 것이 바람직하다.

[0060] R²¹의 알킬기의 탄소수는, 0~3이 바람직하고, 0~2가 보다 바람직하며, 1 또는 2가 더 바람직하다.

[0061] R²¹의 아릴기는, 페닐기인 것이 바람직하다.

[0062] R²¹ 및 R²²의 탄소수의 합계는, 2~9가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~4가 더 바람직하다.

[0063] 일반식 (A3)으로 나타나는 구조는, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 하기의 특징 중 적어도 하나를 충족시키는 것이 바람직하다.

[0064] R³은, 수소 원자 또는 알킬기인 것이 바람직하다.

[0065] R³의 알킬기의 탄소수는, 0~3이 바람직하고, 0~2가 보다 바람직하며, 1 또는 2가 더 바람직하다.

[0066] n₃₁은, 0 또는 1이 바람직하다.

[0067] n₃₂는, 0~3이 바람직하고, 0~2가 보다 바람직하며, 0 또는 1이 더 바람직하고, 1이 특히 바람직하다.

[0068] 특정 하이드록시산 화합물은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 글리세린산, 만델산, 2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산, 2,2-비스(하이드록시메틸)뷰티르산, 및, 하이드록시아이소뷰티르산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 글리세린산, 2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산, 2,2-비스(하이드록시메틸)뷰티르산, 및, 하이드록시아이소뷰티르산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하며, 2,2-비스(하이드록시메틸)뷰티르산, 및, 하이드록시아이소뷰티르산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 더 바람직하다. 하이드록시아이소뷰티르산으로서는, 2-하이드록시아이소뷰티르산(별명: 2-메틸락트산), 3-하이드록시아이소뷰티르산 등을 들 수 있다.

[0069] 특정 하이드록시산 화합물의 함유량의 하한은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 하이드록시산 화합물(본 실시형태에 관한 연마액에 함유되는 하이드록시산 화합물)의 전체 질량을 기준으로 하여, 50질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하며, 90질량% 이상이 더 바람직하고, 95질량% 이상이 특히 바람직하며, 97질량% 이상이 극히 바람직하고, 99질량% 이상이 매우 바람직하다. 본 실시형태에 관한 연마액에 함유되는 하이드록시산 화합물은, 실질적으로 특정 하이드록시산 화합물로 이루어지는 양태(실질적으로, 본 실시형태에 관한 연마액에 함유되는 하이드록시산 화합물의 100질량%가 특정 하이드록시산 화합물인 양태)여도 된다.

[0070] 특정 하이드록시산 화합물의 함유량은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 산성분(본 실시형태에 관한 연마액에 함유되는 산성분)의 전체 질량을 기준으로 하여 하기의 범위가 바람직하다. 특정 하이드록시산 화합물의 함유량의 하한은, 5질량% 이상이 바람직하고, 10질량% 이상이 보다 바람직하며, 10질량%를 초과하는 것이 더 바람직하고, 15질량% 이상이 특히

바람직하며, 15질량%를 초과하는 것이 극히 바람직하고, 20질량% 이상이 매우 바람직하다. 특정 하이드록시산 화합물의 함유량의 상한은, 90질량% 이하가 바람직하고, 85질량% 이하가 보다 바람직하며, 80질량% 이하가 더 바람직하고, 75질량% 이하가 특히 바람직하며, 70질량% 이하가 극히 바람직하다. 이들의 관점에서, 특정 하이드록시산 화합물의 함유량은, 5~90질량%가 바람직하다. 특정 하이드록시산 화합물의 함유량의 하한은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 특히 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 산성분의 전체 질량을 기준으로 하여, 20질량%를 초과하는 것이 바람직하고, 30질량% 이상이 보다 바람직하며, 30질량% 이상이 더 바람직하고, 40질량% 이상이 특히 바람직하며, 50질량% 이상이 극히 바람직하다.

[0071] 특정 하이드록시산 화합물의 함유량은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여 하기의 범위가 바람직하다. 특정 하이드록시산 화합물의 함유량의 하한은, 0.01질량% 이상이 바람직하고, 0.03질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.05질량% 이상이 더 바람직하고, 0.06질량% 이상이 특히 바람직하며, 0.07질량% 이상이 극히 바람직하고, 0.075질량% 이상이 매우 바람직하다. 특정 하이드록시산 화합물의 함유량의 상한은, 10질량% 이하가 바람직하고, 5.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 3.0질량% 이하가 더 바람직하고, 1.0질량% 이하가 특히 바람직하며, 0.80질량% 이하가 극히 바람직하고, 0.70질량% 이하가 매우 바람직하며, 0.60질량% 이하가 보다 한층 바람직하고, 0.50질량% 이하가 더 바람직하며, 0.40질량% 이하가 특히 바람직하고, 0.40질량% 미만이 극히 바람직하며, 0.30질량% 이하가 매우 바람직하다. 이들의 관점에서, 특정 하이드록시산 화합물의 함유량은, 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.01~1.0질량%가 보다 바람직하다.

[0072] 특정 하이드록시산 화합물의 함유량의 하한은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 특히 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.08질량% 이상이 바람직하고, 0.10질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.10질량%를 초과하는 것이 더 바람직하고, 0.15질량% 이상이 특히 바람직하며, 0.20질량% 이상이 극히 바람직하고, 0.25질량% 이상이 매우 바람직하며, 0.30질량% 이상이 보다 한층 바람직하다. 특정 하이드록시산 화합물의 함유량의 상한은, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 특히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.25질량% 이하가 바람직하고, 0.20질량% 이하가 보다 바람직하며, 0.15질량% 이하가 더 바람직하고, 0.10질량% 이하가 특히 바람직하며, 0.10질량% 미만이 극히 바람직하고, 0.08질량% 이하가 매우 바람직하며, 0.075질량% 이하가 보다 한층 바람직하다.

[0073] 지립의 함유량에 대한 하이드록시산 화합물의 함유량(본 실시형태에 관한 연마액에 함유되는 하이드록시산 화합물의 합계량)의 비율 A1(하이드록시산 화합물의 함유량/지립의 함유량), 및/또는, 지립의 함유량에 대한 특정 하이드록시산 화합물의 함유량의 비율 A2(특정 하이드록시산 화합물의 함유량/지립의 함유량)는, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 하기의 범위가 바람직하다(이하에서는, 비율 A1 및 비율 A2를 "비율 A"라고 칭한다). 비율 A의 하한은, 0.01 이상이 바람직하고, 0.03 이상이 보다 바람직하며, 0.05 이상이 더 바람직하고, 0.06 이상이 특히 바람직하며, 0.07 이상이 극히 바람직하고, 0.075 이상이 매우 바람직하다. 비율 A의 상한은, 10 이하가 바람직하고, 5.0 이하가 보다 바람직하며, 3.0 이하가 더 바람직하고, 1.0 이하가 특히 바람직하며, 0.80 이하가 극히 바람직하고, 0.70 이하가 매우 바람직하며, 0.60 이하가 보다 한층 바람직하고, 0.50 이하가 더 바람직하며, 0.40 이하가 특히 바람직하고, 0.40 미만이 극히 바람직하며, 0.30 이하가 매우 바람직하다. 이들의 관점에서, 비율 A는, 0.01~10이 바람직하다.

[0074] 비율 A의 하한은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 특히 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 0.08 이상이 바람직하고, 0.10 이상이 보다 바람직하며, 0.10을 초과하는 것이 더 바람직하고, 0.15 이상이 특히 바람직하며, 0.20 이상이 극히 바람직하고, 0.25 이상이 매우 바람직하며, 0.30 이상이 보다 한층 바람직하다. 비율 A의 상한은, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 특히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 0.25 이하가 바람직하고, 0.20 이하가 보다 바람직하며, 0.15 이하가 더 바람직하고, 0.10 이하가 특히 바람직하며, 0.10 미만이 극히 바람직하고, 0.08 이하가 매우 바람직하며, 0.075 이하가 보다 한층 바람직하다.

[0075] (그 외의 성분)

[0076] 본 실시형태에 관한 연마액은, 그 외의 첨가제(지립 및 하이드록시산 화합물을 제외한다)를 더 함유하고 있어도

된다. 첨가제로서는, 하이드록시산 화합물 이외의 산성분; 알칼리 성분; 수용성 고분자; 비이온성 계면활성제 등을 들 수 있다. 산성분 및 알칼리 성분은, pH를 조정하기 위한 pH 조정제로서 이용할 수 있다. 본 실시형태에 관한 연마액은, pH를 안정화시키기 위하여, 완충제를 함유해도 된다. 완충액(완충제를 포함하는 액)으로서 완충제를 첨가해도 된다. 완충액으로서는, 아세트산염 완충액, 프탈산염 완충액 등을 들 수 있다.

[0077] 본 실시형태에 관한 연마액은, 하이드록시산 화합물 이외의 산성분으로서, 아미노산 및 아미노산 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 아미노산 성분을 함유해도 된다. 아미노산 유도체로서는, 아미노산의 에스터, 아미노산의 염, 펩타이드 등을 들 수 있다. 아미노산은, 아미노기 및 카복실기의 양방의 관능기를 갖는 화합물이다.

[0078] 아미노산 성분으로서, 글라이신, α -알라닌, β -알라닌(별명: 3-아미노프로페인산), 2-아미노뷰티르산, 노르발린, 발린, 류신, 노르류신, 아이소류신, 알로아이소류신, 페닐알라닌, 프롤린, 사르코신, 오히닌, 라이신, 세린, 트레오닌, 알로트레오닌, 호모세린, 타이로신, 3,5-다이아이오도-타이로신, β -(3,4-다이하이드록시페닐)-알라닌, 싸이록신, 4-하이드록시-프롤린, 시스테인, 메싸이오닌, 에싸이오닌, 란싸이오닌, 시스타싸이오닌, 시스틴, 시스테인산, 아스파라진산, 글루탐산, S-(카복시메틸)-시스테인, 4-아미노뷰티르산, 아스파라진, 글루타민, 아자세린, 아르지닌, 카나바닌, 시트룰린, δ -하이드록시-라이신, 크레아틴, 카이뉴레닌, 히스티딘, 1-메틸-히스티딘, 3-메틸-히스티딘, 에르고티오네인, 트립토판, 글라이실글라이신, 글라이실글라이실글라이신, 바소프레신, 옥시토신, 카시닌, 엘레도이신, 글루카곤, 세크레틴, 프로오피오멜라노코르틴, 엔케팔린, 프로다인올핀 등을 들 수 있다.

[0079] 아미노산 성분은, 지립(산화 세럼 입자 등)의 응집을 억제하기 쉬운 관점에서, 저분자량의 아미노산을 포함하는 것이 바람직하다. 아미노산 성분의 분자량은, 300 이하가 바람직하고, 250 이하가 보다 바람직하며, 200 이하가 더 바람직하다. 이와 같은 아미노산으로서, 글라이신(분자량 75), α -알라닌(분자량 89), β -알라닌(분자량 89), 세린(분자량 105), 히스티딘(분자량 155), 글라이실글라이신(분자량 132), 글라이실글라이실글라이신(분자량 189) 등을 들 수 있다. 아미노산 성분은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 글라이신을 포함하는 것이 바람직하다.

[0080] 하이드록시산 화합물 이외의 산성분(예를 들면 아미노산 성분)의 함유량은, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여 하기의 범위가 바람직하다. 하이드록시산 화합물 이외의 산성분의 함유량의 하한은, 산화 규소의 충분히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 0.005질량% 이상이 바람직하고, 0.01질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.02질량% 이상이 더 바람직하고, 0.03질량% 이상이 특히 바람직하며, 0.05질량% 이상이 극히 바람직하고, 0.10질량% 이상이 매우 바람직하며, 0.20질량% 이상이 보다 한층 바람직하다. 하이드록시산 화합물 이외의 산성분의 함유량의 상한은, 산화 규소의 충분히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 5.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 3.0질량% 이하가 더 바람직하고, 1.0질량% 이하가 특히 바람직하며, 0.50질량% 이하가 극히 바람직하고, 0.40질량% 이하가 매우 바람직하다. 이들의 관점에서, 하이드록시산 화합물 이외의 산성분의 함유량은, 0.005~10질량%가 바람직하다.

[0081] 하이드록시산 화합물의 함유량(본 실시형태에 관한 연마액에 함유되는 하이드록시산 화합물의 함계량)에 대한 아미노산 성분의 함유량의 비율 B1(아미노산 성분의 함유량/하이드록시산 화합물의 함유량), 및/또는, 특정 하이드록시산 화합물의 함유량에 대한 아미노산 성분의 함유량의 비율 B2(아미노산 성분의 함유량/특정 하이드록시산 화합물의 함유량)는, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 하기의 범위가 바람직하다(이하에서는, 비율 B1 및 비율 B2를 "비율 B"라고 칭한다). 비율 B의 하한은, 0.01 이상이 바람직하고, 0.05 이상이 보다 바람직하며, 0.10 이상이 더 바람직하고, 0.30 이상이 특히 바람직하며, 0.50 이상이 극히 바람직하다. 비율 B의 상한은, 10 이하가 바람직하고, 8.0 이하가 보다 바람직하며, 5.0 이하가 더 바람직하고, 4.0 이하가 특히 바람직하다. 이들의 관점에서, 비율 B는, 0.01~10이 바람직하다. 비율 B의 상한은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 특히 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점에서, 3.0 이하가 바람직하고, 2.0 이하가 보다 바람직하며, 1.5 이하가 더 바람직하고, 1.0 이하가 특히 바람직하다.

[0082] 알칼리 성분으로서, 복소환식 아민, 알칸올아민, 암모니아, 수산화 나트륨, 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 등을 들 수 있다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 알칼리 성분을 함유하지 않아도 된다.

[0083] 복소환식 아민은, 적어도 하나의 복소환을 갖는 아민이다. 복소환식 아민으로서, 예를 들면, 피롤리딘, 피롤,

이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 싸이아졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 테트라진, 및, 이들의 유도체(이들 화합물의 구조를 골격으로 하는 화합물)를 들 수 있다. 유도체로서는, 아미노싸이아졸, 다이알킬피라졸(예를 들면, 3,5-다이알킬피라졸 등의 다이메틸피라졸) 등을 이용할 수 있다. 복소환식 아민은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 아미노싸이아졸 및 다이알킬피라졸(예를 들면, 3,5-다이알킬피라졸 등의 다이메틸피라졸)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0084] 복소환식 아민의 함유량은, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여 하기의 범위가 바람직하다. 복소환식 아민의 함유량의 하한은, 산화 규소의 충분히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 0.001질량% 이상이 바람직하고, 0.005질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.01질량% 이상이 더 바람직하다. 복소환식 아민의 함유량의 상한은, 산화 규소의 충분히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 5.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 3.0질량% 이하가 더 바람직하고, 1.0질량% 이하가 특히 바람직하며, 0.50질량% 이하가 극히 바람직하고, 0.30질량% 이하가 매우 바람직하다. 이들의 관점에서, 복소환식 아민의 함유량은, 0.001~10질량%가 바람직하다.

[0085] 알칸올아민은, 알케인 골격에 결합된 하이드록시기 및 아미노기를 갖는 화합물이다. 알칸올아민으로서, 메탄올아민, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트라이에탄올아민, 프로판올아민, 다이메틸에탄올아민, N-메틸에탄올아민, N-폴리옥시프로필렌에틸렌다이아민, 아미노에틸에탄올아민, 헵타민올, 아이소에타린, 스펅고신 등을 들 수 있다.

[0086] 알칸올아민의 함유량은, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여 하기의 범위가 바람직하다. 알칸올아민의 함유량의 하한은, 산화 규소의 충분히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 0.001질량% 이상이 바람직하고, 0.005질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.01질량% 이상이 더 바람직하다. 알칸올아민의 함유량의 상한은, 산화 규소의 충분히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 5.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 3.0질량% 이하가 더 바람직하고, 1.0질량% 이하가 특히 바람직하며, 0.50질량% 이하가 극히 바람직하고, 0.30질량% 이하가 매우 바람직하다. 이들의 관점에서, 알칸올아민의 함유량은, 0.001~10질량%가 바람직하다.

[0087] 수용성 고분자로서는, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 공중합체, 폴리아크릴산염, 폴리아크릴산 공중합체염 등의 폴리아크릴산계 폴리머; 폴리메타크릴산, 폴리메타크릴산염 등의 폴리메타크릴산계 폴리머; 폴리아크릴아마이드; 폴리아크릴아마이드; 알진산, 펙틴산, 카복시메틸셀룰로스, 한천, 커드란, 텍스트린, 사이클로텍스트린, 폴루란 등의 다당류; 폴리바이닐알코올, 폴리바이닐피롤리돈, 폴리아크롤레인 등의 바이닐계 폴리머; 폴리글리세린, 폴리글리세린 유도체 등의 글리세린계 폴리머; 폴리에틸렌글라이콜 등을 들 수 있다.

[0088] 본 실시형태에 관한 연마액은, 수용성 고분자를 함유하지 않아도 된다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 수용성 고분자를 함유하지 않아도 된다. 예를 들면, 본 실시형태에 관한 연마액은, 폴리바이닐알코올, 폴리바이닐피롤리돈, 폴리글리세린 및 폴리에틸렌글라이콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하지 않아도 된다.

[0089] 비이온성 계면활성제로서, 폴리옥시프로필렌폴리옥시에틸렌알킬에터, 폴리옥시에틸렌알킬에터, 폴리옥시에틸렌알킬알킬에터, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌에터 유도체, 폴리옥시프로필렌글리세릴에터, 폴리에틸렌글라이콜의 옥시에틸렌 부가체, 메톡시폴리에틸렌글라이콜의 옥시에틸렌 부가체, 아세틸렌계 다이올의 옥시에틸렌 부가체 등의 에터형 계면활성제; 소비탄 지방산 에스터, 글리세롤보레이트 지방산 에스터 등의 에스터형 계면활성제; 폴리옥시에틸렌알킬아민 등의 아미노에터형 계면활성제; 폴리옥시에틸렌소비탄 지방산 에스터, 폴리옥시에틸렌글리세롤보레이트 지방산 에스터, 폴리옥시에틸렌알킬에스터 등의 에테르에스터형 계면활성제; 지방산 알칸올아마이드, 폴리옥시에틸렌 지방산 알칸올아마이드 등의 알칸올아마이드형 계면활성제; 아세틸렌계 다이올의 옥시에틸렌 부가체; 폴리바이닐피롤리돈; 폴리아크릴아마이드; 폴리아크릴아마이드; 폴리아크릴아마이드; 폴리바이닐알코올 등을 들 수 있다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 비이온성 계면활성제를 함유하지 않아도 된다.

[0090] 본 실시형태에 관한 연마액에 있어서, 하이드록시기를 갖는 고분자 화합물의 함유량의 상한은, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.01질량% 미만이어도 되고, 0.005질량% 이하여도 되며, 0.001질량% 이하여도 되고, 0.0001질량% 이하여도 되며, 0.0001질량% 미만이어도 된다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 하이드록시기를 갖는 고분자 화합물을 함유하지 않아도 된다.

- [0091] 본 실시형태에 관한 연마액에 있어서, 아마이드기를 갖는 고분자 화합물의 함유량의 상한은, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.01질량% 미만이어도 되고, 0.005질량% 이하여도 되며, 0.001질량% 이하여도 되고, 0.0001질량% 이하여도 되며, 0.0001질량% 미만이어도 된다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 아마이드기를 갖는 고분자 화합물을 함유하지 않아도 된다. 예를 들면, 본 실시형태에 관한 연마액은, 폴리-N-바이닐아세트아마이드를 함유하지 않아도 된다.
- [0092] 본 실시형태에 관한 연마액에 있어서, 환상 구조를 갖는 화합물(예를 들면, 환상 구조를 2개 이상 갖는 화합물)의 함유량의 상한은, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.01질량% 미만이어도 되고, 0.005질량% 이하여도 되며, 0.001질량% 이하여도 되고, 0.001질량% 미만이어도 되며, 0.0001질량% 이하여도 되고, 0.0001질량% 미만이어도 된다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 환상 구조를 갖는 화합물(예를 들면, 환상 구조를 2개 이상 갖는 화합물)을 함유하지 않아도 된다.
- [0093] 본 실시형태에 관한 연마액에 있어서, 폴리알킬렌쇄를 갖는 화합물의 함유량의 상한은, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.01질량% 미만이어도 되고, 0.005질량% 이하여도 되며, 0.001질량% 이하여도 되고, 0.0001질량% 이하여도 되며, 0.0001질량% 미만이어도 된다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 폴리알킬렌쇄를 갖는 화합물을 함유하지 않아도 된다.
- [0094] 본 실시형태에 관한 연마액에 있어서, 수용성 폴리아마이드의 함유량의 상한은, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.0001질량% 미만이어도 된다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 수용성 폴리아마이드를 함유하지 않아도 된다.
- [0095] 본 실시형태에 관한 연마액에 있어서, 아조 화합물(예를 들면 아조 유도체)의 함유량의 상한은, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여, 0.025질량% 미만이어도 되고, 0.02질량% 이하여도 되며, 0.01질량% 이하여도 되고, 0.005질량% 이하여도 되며, 0.001질량% 이하여도 되고, 0.0001질량% 이하여도 되며, 0.0001질량% 미만이어도 된다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 아조 화합물(예를 들면 아조 유도체)을 함유하지 않아도 된다.
- [0096] 본 실시형태에 관한 연마액에 있어서, 산화제의 함유량의 상한은, 연마액의 전체를 기준으로 하여, 0.003mol/L 미만이어도 되고, 0.001mol/L 이하여도 된다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 산화제를 함유하지 않아도 된다.
- [0097] (물)
- [0098] 본 실시형태에 관한 연마액은, 물을 함유한다. 물로서는, 탈이온수, 초순수 등을 들 수 있다. 물의 함유량은, 특별히 한정되지 않으며, 다른 구성 성분의 함유량을 제외한 연마액의 잔부여도 된다.
- [0099] 지립 및 물의 합계량은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여 하기의 범위가 바람직하다. 지립 및 물의 합계량의 하한은, 95질량% 이상이 바람직하고, 96질량% 이상이 보다 바람직하며, 97질량% 이상이 더 바람직하고, 98질량% 이상이 특히 바람직하며, 99질량% 이상이 극히 바람직하고, 99질량%를 초과하는 것이 매우 바람직하며, 99.1질량% 이상이 보다 한층 바람직하고, 99.2질량% 이상이 더 바람직하며, 99.3질량% 이상이 특히 바람직하고, 99.4질량% 이상이 극히 바람직하다. 지립 및 물의 합계량의 상한은, 100질량% 미만이 바람직하고, 99.9질량% 이하가 보다 바람직하며, 99.8질량% 이하가 더 바람직하다. 이들의 관점에서, 지립 및 물의 합계량은, 95질량% 이상 100질량% 미만이 바람직하다. 지립 및 물의 합계량은, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 특히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 99.4질량%를 초과하는 것이 바람직하고, 99.5질량% 이상이 보다 바람직하며, 99.6질량% 이상이 더 바람직하다.
- [0100] 하이드록시산 화합물 및 물의 합계량은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여 하기의 범위가 바람직하다. 하이드록시산 화합물 및 물의 합계량의 하한은, 95질량% 이상이 바람직하고, 96질량% 이상이 보다 바람직하며, 97질량% 이상이 더 바람직하고, 98질량% 이상이 특히 바람직하며, 98.2질량% 이상이 극히 바람직하고, 98.4질량% 이상이 매우 바람직하며, 98.6질량% 이상이 보다 한층 바람직하고, 98.7질량% 이상이 더 바람직하다. 하이드록시산 화합물 및 물의 합계량의 상한은, 100질량% 미만이 바람직하고, 99.8질량% 이하가 보다 바람직하며, 99.5질량% 이하가 더 바람직하고, 99.2질량% 이하가 특히 바람직하며, 99질량% 이하가 극히 바람직하고, 99질량% 미만이 매우 바람직하다. 이들의 관점에서, 하이드록시산 화합물 및 물의 합계량은, 95질량% 이상 100질량% 미만이 바람직하다.

- [0101] 지립, 하이드록시산 화합물 및 물의 합계량의 하한은, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻기 쉬운 관점, 및, 요철을 갖지 않는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서 산화 규소의 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 연마액의 전체 질량을 기준으로 하여, 95질량% 이상이 바람직하고, 96질량% 이상이 보다 바람직하며, 97질량% 이상이 더 바람직하고, 98질량% 이상이 특히 바람직하며, 99질량% 이상이 극히 바람직하고, 99.2질량% 이상이 매우 바람직하며, 99.4질량% 이상이 보다 한층 바람직하고, 99.6질량% 이상이 더 바람직하며, 99.8질량% 이상이 특히 바람직하고, 99.9질량% 이상이 극히 바람직하며, 99.95질량% 이상이 매우 바람직하다. 지립, 하이드록시산 화합물 및 물의 합계량은, 100질량% 또는 그 미만이어도 된다.
- [0102] (pH)
- [0103] 본 실시형태에 관한 연마액의 pH의 하한은, 산화 규소의 충분히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 1.0 이상이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상이 더 바람직하고, 2.2 이상이 특히 바람직하며, 2.4 이상이 극히 바람직하고, 2.5 이상이 매우 바람직하며, 3.0 이상이 보다 한층 바람직하고, 3.2 이상이 더 바람직하며, 3.4 이상이 특히 바람직하고, 3.4를 초과하는 것이 극히 바람직하다. pH의 상한은, 산화 규소의 충분히 높은 연마 속도를 달성하기 쉬운 관점에서, 7.0 이하가 바람직하고, 6.5 이하가 보다 바람직하며, 6.0 이하가 더 바람직하고, 5.5 이하가 특히 바람직하며, 5.0 이하가 극히 바람직하고, 4.5 이하가 매우 바람직하며, 4.0 이하가 보다 한층 바람직하고, 4.0 미만이 더 바람직하며, 3.8 이하가 특히 바람직하고, 3.5 이하가 극히 바람직하다. 이들의 관점에서, 연마액의 pH는, 1.0~7.0이 바람직하고, 3.0~7.0이 보다 바람직하며, 3.0~6.0이 더 바람직하고, 3.0~5.0이 특히 바람직하며, 3.5~5.0이 극히 바람직하다. 슬러리의 pH는, 액온 25℃에 있어서의 pH라고 정의한다.
- [0104] 본 실시형태에 관한 연마액의 pH는, pH 미터(예를 들면, 덴키 가가쿠 게이키 주식회사제, 형번 PHL-40)로 측정할 수 있다. 예를 들면, 표준 완충액(프탈산염 pH 완충액, pH: 4.01; 중성 인산염 pH 완충액, pH: 6.86; 붕산염 pH 완충액, pH: 9.18)을 이용하여 3점 교정한 후, 전극을 연마액에 넣고, 3분 이상 경과하여 안정된 후의 pH를 상기 측정 장치에 의하여 측정한다. 표준 완충액 및 연마액의 액온은, 모두 25℃로 한다.
- [0105] (보존 형태 및 사용 형태)
- [0106] 본 실시형태에 관한 연마액은, 지립과, 하이드록시산 화합물을 적어도 포함하는 1액식 연마액으로서 보존해도 되고, 슬러리(제1 액)와 첨가액(제2 액)을 혼합하여 상기 연마액이 되도록 상기 연마액의 구성 성분을 슬러리와 첨가액으로 나눈 복수액식(예를 들면 2액식)의 연마액 세트로서 보존해도 된다. 슬러리는, 예를 들면, 지립과, 물을 적어도 포함한다. 첨가액은, 예를 들면, 하이드록시산 화합물과, 물을 적어도 포함한다.
- [0107] 본 실시형태에 관한 연마액 세트에 있어서는, 연마 직전 또는 연마 시에, 슬러리 및 첨가액이 혼합되어 연마액이 제작된다. 또, 1액식 연마액은, 액상 매체의 함유량을 줄인 연마액용 저장액으로서 보존됨과 함께, 연마 시에 액상 매체로 희석하여 이용되어도 된다. 복수액식의 연마액 세트는, 액상 매체의 함유량을 줄인 슬러리와 저장액 및 첨가액용 저장액으로서 보존됨과 함께, 연마 시에 액상 매체로 희석하여 이용되어도 된다.
- [0108] <연마 방법>
- [0109] 본 실시형태에 관한 연마 방법은, 본 실시형태에 관한 연마액을 이용하여 피연마 재료를 연마하는 연마 공정을 구비한다. 연마 공정은, 예를 들면, 본 실시형태에 관한 연마액을 이용하여, 표면에 절연 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)를 갖는 기체의 당해 절연 재료를 연마하는 공정이다. 연마 공정은, 예를 들면, 본 실시형태에 관한 연마액을 피연마 재료(예를 들면 절연 재료)와 연마용 부재(연마 패드 등)의 사이에 공급하면서, 연마 부재에 의하여 피연마 재료를 연마하는 공정이다. 피연마 재료는, 절연 재료를 포함해도 되고, 무기 절연 재료를 포함해도 되며, 산화 규소를 포함해도 된다. 연마 공정은, 예를 들면, 각 성분의 함유량, pH 등이 조정된 연마액을 사용하여, 표면에 절연 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)를 갖는 기체를 CMP 기술에 의하여 평탄화하는 공정이다. 피연마 재료는, 막상(膜狀)(피연마막)이어도 되고, 산화 규소막 등의 절연막이어도 된다.
- [0110] 연마 공정은, 표면에 요철을 갖는 기관과, 당해 기관의 표면 형상을 따라 기관 상에 마련된 스톱퍼와, 당해 스톱퍼의 형상을 따라 스톱퍼 상에 마련된 절연 재료(예를 들면 산화 규소)를 구비하는 기체를 연마하는 공정이어도 된다. 연마 공정은, 스톱퍼에 있어서의 기관 표면의 불룩부 상에 위치하는 부분이 노출될 때까지 절연 재료를 연마하여 제거하는 제1 공정(거친 절삭 공정)과, 제1 공정 후, 스톱퍼 및 절연 재료를 연마하여 제거하는 제2 공정(마무리 공정)을 가져도 된다. 본 실시형태에 관한 연마액 및 연마 방법은, 제1 공정 및 제2 공정으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종에 있어서 이용할 수 있다. 스톱퍼는, 절화 규소를 포함해도 된다. 스

토퍼는, 막상(스토퍼막)이어도 되고, 질화 규소막이어도 된다.

- [0111] 본 실시형태에 관한 연마 방법은, 이하와 같은 디바이스의 제조 과정에 있어서, 표면에 피연마 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)를 갖는 기체를 연마하는 것에 적합하다. 디바이스로서는, 다이오드, 트랜지스터, 화합물 반도체, 서미스터, 배리스터, 사이리스터 등의 개별 반도체; DRAM(다이나믹·랜덤·액세스·메모리), SRAM(스태틱·랜덤·액세스·메모리), EPROM(이레이저블·프로그래머블·리드·온리·메모리), 마스크 ROM(마스크·리드·온리·메모리), EEPROM(일렉트로니컬·이레이저블·프로그래머블·리드·온리·메모리), 플래시 메모리 등의 기억 소자; 마이크로 프로세서, DSP, ASIC 등의 이온 회로 소자; MMIC(모놀리식·마이크로웨이브 집적 회로)로 대표되는 화합물 반도체 등의 집적 회로 소자; 혼성 집적 회로(하이브리드 IC), 발광 다이오드, 전하 결합 소자 등의 광전 변환 소자 등을 들 수 있다.
- [0112] 본 실시형태에 관한 연마 방법은, 표면에 단차(요철)를 갖는 기체에 있어서의 당해 표면의 평탄화에 특히 적합하다. 기체로서는, 예를 들면, 로직용의 반도체 디바이스를 들 수 있다. 피연마 재료는, 위에서 보았을 때에 오목부 또는 볼록부가 T자 형상 또는 격자 형상으로 마련된 부분을 가져도 된다. 예를 들면, 피연마 재료를 갖는 연마 대상은, 메모리 셀을 갖는 반도체 기관이어도 된다. 본 실시형태에 의하면, 메모리 셀을 갖는 반도체 기관을 구비하는 반도체 디바이스(DRAM, 플래시 메모리 등)의 표면에 마련된 절연 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)도 높은 속도로 연마할 수 있다. 본 실시형태에 의하면, 소밀(粗密) 의존성이 나타나기 쉬운 3D-NAND 플래시 메모리의 표면에 마련된 절연 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)에 대해서도, 높은 평탄성을 확보하면서 높은 연마 속도로 연마할 수 있다.
- [0113] 본 실시형태에 관한 연마 방법은, 라인폭(L: Line) 및 스페이스폭(S: Space)의 합계에 대한 라인폭의 비율이 하기의 범위인 패턴을 갖는 피연마 재료를 연마할 수 있다. 라인폭의 비율은, 10% 이상, 20% 이상, 30% 이상, 40% 이상 또는 50% 이상이어도 된다. 라인폭의 비율은, 60% 이하, 50% 이하, 40% 이하, 30% 이하 또는 20% 이하여도 된다. 라인폭 및 스페이스폭의 합계는, 50 μm 이상, 80 μm 이상 또는 100 μm 이상이어도 된다. 라인폭 및 스페이스폭의 합계는, 200 μm 이하, 150 μm 이하, 120 μm 이하 또는 100 μm 이하여도 된다. 본 실시형태에 관한 연마액은, 라인폭의 비율이 이들 범위인 패턴을 갖는 피연마 재료의 연마에 이용할 수 있다. 본 실시형태는, L/S=50/50 μm 의 패턴을 갖는 피연마 재료(예를 들면 산화 규소)를 연마했을 때의 연마 속도와, L/S=20/80 μm 의 패턴을 갖는 피연마 재료(예를 들면 산화 규소)를 연마했을 때의 연마 속도에 근거하여 연마액을 선정하는 선정 공정을 구비하는, 연마액의 제조 방법을 제공할 수 있다. 선정 공정에서는, L/S=50/50 μm 의 패턴을 갖는 피연마 재료(예를 들면 산화 규소)를 연마했을 때의 연마 속도가 12000 $\text{\AA}/\text{min}$ 이상이고, 또한, L/S=20/80 μm 의 패턴을 갖는 피연마 재료(예를 들면 산화 규소)를 연마했을 때의 연마 속도가 190000 $\text{\AA}/\text{min}$ 이상인 것에 근거하여 연마액을 선정해도 된다.
- [0114] 연마 대상은, 표면 전체를 덮는 산화 규소를 갖는 기체에 한정되지 않으며, 표면에 산화 규소 외에 질화 규소, 다결정 실리콘 등을 더 갖는 기체여도 된다. 연마 대상은, 소정의 배선을 갖는 배선판 상에 절연 재료(예를 들면, 산화 규소, 유리, 질화 규소 등의 무기 절연 재료), 폴리실리콘, Al, Cu, Ti, TiN, W, Ta, TaN 등이 형성된 기체여도 된다.
- [0115] 연마 장치로서는, 예를 들면, 기체를 지지하는 홀더와, 연마 패트가 첨부되는 연마 정반(定盤)과, 연마 패드 상에 연마액을 공급하는 수단을 구비하는 장치가 적합하다. 연마 장치로서는, 주식회사 에바라 세이사쿠쇼제의 연마 장치(형번: EPO-111, EPO-222, FREX200, FREX300 등), APPLIED MATERIALS사제의 연마 장치(상품명: Mirra3400, Reflexion 연마기 등) 등을 들 수 있다.
- [0116] 연마 패드로서는, 일반적인 부직포, 발포체, 비발포체 등을 사용할 수 있다. 연마 패드의 재질로서는, 폴리우레테인, 아크릴 수지, 폴리에스터, 아크릴-에스터 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리4-메틸펜텐, 셀룰로스, 셀룰로스에스터, 폴리아마이드(예를 들면, 나일론(상표명) 및 아라미드), 폴리이미드, 폴리이미드아마이드, 폴리실록세인 공중합체, 옥시레인 화합물, 페놀 수지, 폴리스타이렌, 폴리카보네이트, 에폭시 수지 등의 수지를 사용할 수 있다. 연마 패드의 재질로서는, 특히, 우수한 연마 속도 및 평탄성을 얻기 쉬운 관점에서, 발포 폴리우레테인 및 비발포 폴리우레테인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 연마 패드는, 연마액이 고이는 것 같은 홈 가공이 실시되어 있는 것이 바람직하다.
- [0117] 연마 조건으로서, 특별히 제한은 없지만, 기체가 튀어 나오지 않도록 하는 관점에서, 연마 정반의 회전 속도는 200rpm(min^{-1}) 이하가 바람직하고, 기체에 가해지는 압력(가공 하중)은, 피연마면의 흠집을 억제하기 쉬운 관점에서, 100kPa 이하가 바람직하다. 연마하고 있는 동안, 펌프 등에 의하여 연마 패드에 연마액을 연속적으로 공급하는 것이 바람직하다. 이 공급량에 제한은 없지만, 연마 패드의 표면이 항상 슬러리로 덮여 있는 것이 바람

직하다.

- [0118] 연마 종료 후, 유수(流水) 중에서 기체를 충분히 세정하고, 또한, 기체 상에 부착된 물방울을 스핀 드라이어 등에 의하여 털고 나서 건조시키는 것이 바람직하다.
- [0119] 이와 같이 연마함으로써, 표면의 요철을 해소하여, 기체 전체면에 걸쳐 평활한 면을 얻을 수 있다. 피연마 재료의 형성 및 연마를 소정 횟수 반복함으로써, 원하는 층수를 갖는 기체를 제조할 수 있다.
- [0120] 이와 같이 하여 얻어진 기체는, 다양한 전자 부품 및 기계 부품으로서 사용할 수 있다. 구체적으로는, 반도체 소자; 포토마스크, 렌즈, 프리즘 등의 광학 유리; ITO 등의 무기 도전막; 유리 및 결정질 재료로 구성되는 광집적 회로·광스위칭 소자·광도파로; 광파이버의 단면, 신틸레이터 등의 광학용 단결정; 고체 레이저 단결정; 청색 레이저 LED용 사파이어 기판; SiC, GaP, GaAs 등의 반도체 단결정; 자기(磁氣) 디스크용 유리 기판; 자기 헤드 등을 들 수 있다.
- [0121] 실시예
- [0122] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더 자세하게 설명한다. 단, 본 발명의 기술 사상을 벗어나지 않는 한, 본 발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 연마액의 재료의 종류 및 그 배합 비율은, 본 실시예에 기재된 종류 및 비율 이외의 종류 및 비율이어도 상관없으며, 연마 대상의 조성 및 구조도, 본 실시예에 기재된 조성 및 구조 이외의 조성 및 구조여도 상관없다.
- [0123] <지립의 제작>
- [0124] 탄산 세륨 수화물 40kg을 알루미늄제 용기에 넣은 후, 830℃에서 2시간, 공기 중에서 소성하여 황백색의 분말을 20kg 얻었다. 이 분말에 대하여 X선 회절법으로 상동정(相同定)을 행하여, 당해 분말이 다결정체의 산화 세륨을 포함하는 것을 확인했다. 소성에 의하여 얻어진 분말의 입경을 SEM으로 관찰한 결과, 20~100 μm였다. 이어서, 제트 밀을 이용하여 산화 세륨 분말 20kg을 건식 분쇄했다. 분쇄 후의 산화 세륨 분말을 SEM으로 관찰한 결과, 결정립계를 갖는 다결정 산화 세륨을 포함하는 입자가 포함되어 있는 것이 확인되었다. 또, 산화 세륨 분말의 비표면적은 9.4m²/g이었다. 비표면적의 측정은 BET법에 의하여 실시했다.
- [0125] <CMP 연마액의 제작>
- [0126] 상술한 산화 세륨 분말 15kg, 및, 탈이온수 84.7kg을 용기 내에 넣고 혼합했다. 또한, 1N의 아세트산 수용액 0.3kg을 첨가하여 10분간 교반함으로써 산화 세륨 혼합액을 얻었다. 이 산화 세륨 혼합액을 다른 용기에 30분 동안 송액했다. 그 동안, 송액하는 배관 내에서, 산화 세륨 혼합액에 대하여 초음파 주파수 400kHz로 초음파 조사를 행했다.
- [0127] 상술한 지립 1.0질량%와, 표 1~3에 기재된 산성분(하이드록시산 화합물 및 다른 산성분)과, 탈이온수(잔부)를 함유하는 CMP 연마액을 얻었다.
- [0128] 레이저 회절/산란식 입도 분포계(주식회사 호리바 세이사쿠쇼제, 상품명: LA-920)를 이용하여, 연마액에 있어서의 지립의 평균 입경을 측정한 결과, 모두 평균 입경은 90nm였다.
- [0129] CMP 연마액의 pH를 이하의 조건에 의하여 측정했다. 실시예, 및, 비교예 1 이외의 비교예에 있어서의 pH는 3.5이며, 비교예 1의 pH는 5.0이었다.
- [0130] 측정 온도: 25℃
- [0131] 측정 장치: 덴키 가가쿠 게이키 주식회사제, 형번 PHL-40
- [0132] 측정 방법: 표준 완충액(프탈산염 pH 완충액, pH: 4.01(25℃); 중성 인산염 pH 완충액, pH: 6.86(25℃); 붕산염 pH 완충액, pH: 9.18)을 이용하여 3점 교정한 후, 전극을 연마액에 넣고, 3분 이상 경과하여 안정된 후의 pH를 상기 측정 장치에 의하여 측정했다.
- [0133] 벡크만·쿨터 주식회사제의 상품명: DeIsaNano C 내에 적당량의 세륨 산화물 슬러리를 투입하고, 25℃에 있어서 측정을 2회 행했다. 표시된 제타 전위의 평균값을 제타 전위로서 얻었다. 세리아 슬러리에 있어서의 세리아 입자의 제타 전위는 +60mV였다.
- [0134] <연마 특성 평가>
- [0135] (웨이퍼의 준비)

- [0136] 상술한 CMP 연마액을 이용하여, 표면에 산화 규소막을 갖는 블랭킷 웨이퍼를 하기 연마 조건으로 연마하여 연마 속도(블랭킷 웨이퍼 연마 속도)를 구했다. 블랭킷 웨이퍼는, 직경 200mm의 실리콘 기판 상에 배치된 막두께 1000nm의 산화 규소막을 갖는 웨이퍼이다.
- [0137] 상술한 CMP 연마액을 이용하여, 요철이 있는 산화 규소막을 피연마막으로서 갖는 패턴 웨이퍼를 하기 연마 조건으로 연마하여 연마 속도를 구했다. 패턴 웨이퍼는, 직경 200mm의 실리콘 기판 상의 일부에 스토퍼막으로서 질화 규소막을 형성한 후, 질화 규소막이 없는 부분의 실리콘 기판을 350nm 에칭하여 오목부를 형성하고, 이어서, 플라즈마 CVD법으로 600nm의 산화 규소막을 스토퍼막 상 및 오목부 내에 성막하여 얻어진 것이다. 패턴 웨이퍼는, L/S=50/50 μm , 및, L/S=20/80 μm 의 패턴을 갖고 있다.
- [0138] [연마 조건]
- [0139] 연마 장치: CMP용 연마기 Mirra3400(APPLIED MATERIALS사제)
- [0140] 연마 패드: 다공질 유레테인 패드 IC-1010(롬·앤드·하스·재팬사제)
- [0141] 연마 압력: 3.0psi(20.7kPa)
- [0142] 정반 회전수: 126rpm
- [0143] 헤드 회전수: 125rpm
- [0144] CMP 연마액의 공급량: 200mL/min
- [0145] 연마 시간: 30초
- [0146] (블랭킷 웨이퍼 연마 속도의 산출)
- [0147] 필메트릭스사제의 광간섭식 막두께 측정 장치(장치명: F80)를 이용하여, 산화 규소막의 연마 전후의 막두께를 측정했다. 웨이퍼의 중심을 통과하는 선(직경) 상에 있어서 등간격으로 위치하는 79점의 막두께를 측정하여, 그 평균값을 막두께로서 얻었다. 연마 전후의 막두께와 연마 시간에 근거하여, 하기 식에 의하여 연마 속도를 산출했다. 결과를 표 1~3에 나타낸다.
- [0148] 연마 속도[Å/min]=(연마 전의 막두께[Å]-연마 후의 막두께[Å])/연마 시간[min]
- [0149] (패턴 웨이퍼 연마 속도의 산출)
- [0150] 나노메트릭스사제 광간섭식 막두께 장치(장치명: Nanospec AFT-5100)를 이용하여, 산화 규소막의 연마 전후의 막두께를 측정했다. 연마 전후의 막두께와 연마 시간에 근거하여, 하기 식에 의하여 연마 속도를 산출했다. 결과를 표 1~3에 나타낸다.
- [0151] 연마 속도[Å/min]=(연마 전의 막두께[Å]-연마 후의 막두께[Å])/연마 시간[min]
- [0152] [표 1]

		실시예				
		1	2	3	4	5
하이드록시산	종류	2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산				
	함유량[질량%]	0.30	0.30	0.30	0.15	0.075
다른 산성분	종류	글라이신	아미노싸이아졸	3,5-다이메틸피라졸	글라이신	글라이신
	함유량[질량%]	0.30	0.10	0.15	0.075	0.30
연마 속도 [Å/min]	블랭킷 웨이퍼	8600	8950	8900	9148	9944
	패턴 웨이퍼	16500	18900	19000	14971	14022
	L/S=50/50 μm					
	L/S=20/80 μm	26000	28400	27100	23513	19970

[0154] [표 2]

		실시에			
		6	7	8	9
하이드록시산	종류	2,2-비스 (하이드록시메틸)뷰티르산	DL-글리세린산	2-하이드록시아이소뷰티르산	만델산
	함유량[질량%]	0.30	0.30	0.30	0.30
다른 산성분	종류	글라이신	글라이신	글라이신	글라이신
	함유량[질량%]	0.30	0.30	0.30	0.30
연마 속도 [A/min]	블랭킷 웨이퍼	8800	8400	9300	3668
	패턴 웨이퍼 L/S=50/50μm	19500	15100	18900	12014
	패턴 웨이퍼 L/S=20/80μm	27000	23000	28300	24158

[0155]

[0156] [표 3]

		비교예						
		1	2	3	4	5	6	7
하이드록시산	종류	-	DL-락트산	-	글라이콜산	말산	DL-세린	글루콘산
	함유량[질량%]		0.30		0.30	0.30	0.30	0.30
다른 산성분	종류	-	글라이신	글라이신	글라이신	글라이신	프로피온산	글라이신
	함유량[질량%]		0.30	0.30	0.30	0.30	0.10	0.15
	종류	-	-	프로피온산	-	-	-	-
	함유량[질량%]			0.30				
연마 속도 [A/min]	블랭킷 웨이퍼	6800	7400	6600	6300	360	7784	9338
	패턴 웨이퍼 L/S=50/50μm	11000	13200	13500	12600	3400	11292	11600
	패턴 웨이퍼 L/S=20/80μm	15200	18000	17200	16900	11800	18674	17036

[0157]

[0158] 실시예에서는, 요철을 갖는 피연마면을 연마하는 경우에 있어서, 요철의 상태에 의존하지 않고 높은 연마 속도를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.