

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6989020号  
(P6989020)

(45) 発行日 令和4年1月5日(2022.1.5)

(24) 登録日 令和3年12月6日(2021.12.6)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006.01)

H O 1 L 21/304 6 2 2 D

請求項の数 8 (全 20 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2020-532134 (P2020-532134)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成30年9月25日 (2018. 9. 25)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2018/035485</p> <p>(87) 国際公開番号 W02020/021733</p> <p>(87) 国際公開日 令和2年1月30日 (2020.1.30)</p> <p>審査請求日 令和3年1月7日 (2021.1.7)</p> <p>(31) 優先権主張番号 PCT/JP2018/028105</p> <p>(32) 優先日 平成30年7月26日 (2018.7.26)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)</p> <p>特許法第30条第2項適用 開催日 平成29年12月21日 集会名、開催場所 公益社団法人精密工学会プラナリゼーションCMPとその応用技術専門委員会 第162回研究会 プラザエフ (東京都千代田区六番町15)</p>	<p>(73) 特許権者 000004455 昭和電工マテリアルズ株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号</p> <p>(74) 代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹</p> <p>(74) 代理人 100128381 弁理士 清水 義憲</p> <p>(74) 代理人 100169454 弁理士 平野 裕之</p> <p>(74) 代理人 100160897 弁理士 古下 智也</p> <p>(72) 発明者 野村 理行 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スラリ及びそのスクリーニング方法、並びに、研磨方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

砥粒及び液状媒体を含有するスラリであって、  
前記砥粒が金属水酸化物を含み、  
前記金属水酸化物が、複数の価数を取り得る金属を含み、  
前記スラリが、当該スラリを被研磨面に接触させることにより前記砥粒を前記被研磨面に接触させたときに、前記金属の前記複数の価数の中で最も小さい価数の割合としてX線光電子分光法において0.13以上を与える、スラリ。

【請求項2】

前記最も小さい価数が3価である、請求項1に記載のスラリ。

10

【請求項3】

前記金属が希土類金属を含む、請求項1又は2に記載のスラリ。

【請求項4】

前記金属がセリウムを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のスラリ。

【請求項5】

前記スラリ中における前記砥粒のゼータ電位が+10mV以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載のスラリ。

【請求項6】

前記被研磨面が、珪素、アルミニウム、コバルト、銅、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、ルテニウム、インジウム、スズ、ハフニウム、タリウム、タングステン及び白金からな

20

る群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のスラリ。

【請求項 7】

砥粒及び液状媒体を含有するスラリを被研磨面に接触させることにより前記砥粒を前記被研磨面に接触させる工程と、

前記被研磨面に前記砥粒が接触した状態で、前記砥粒に含まれる金属の価数を X 線光電子分光法により測定する測定工程と、を備え、

前記砥粒が、金属酸化物及び金属水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含み、

前記金属化合物が、複数の価数を取り得る金属を含み、

前記測定工程において、前記金属の前記複数の価数の中で最も小さい価数の割合を得る、スラリのスクリーニング方法。

10

【請求項 8】

請求項 7 に記載のスラリのスクリーニング方法の前記測定工程において得られる前記価数の割合として 0 . 1 3 以上を与えるスラリを用いて前記被研磨面を研磨する工程を備える、研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スラリ及びそのスクリーニング方法、並びに、研磨方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年の半導体素子の製造工程では、高密度化及び微細化のための加工技術の重要性がますます高まっている。加工技術の一つである CMP (ケミカル・メカニカル・ポリッシング：化学機械研磨) 技術は、半導体素子の製造工程において、シャロートレンチ分離 (シャロー・トレンチ・アイソレーション。以下「STI」という。) の形成、プリメタル絶縁材料又は層間絶縁材料の平坦化、プラグ又は埋め込み金属配線の形成等に必須の技術となっている。

【0003】

最も多用されている研磨液としては、例えば、砥粒として、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ等のシリカ (酸化珪素) 粒子を含むシリカ系研磨液が挙げられる。シリカ系研磨液は、汎用性が高いことが特徴であり、砥粒含有量、pH、添加剤等を適切に選択することで、絶縁材料及び導電材料を問わず幅広い種類の材料を研磨できる。

30

【0004】

一方で、主に酸化珪素等の絶縁材料を対象とした研磨液として、セリウム化合物粒子を砥粒として含む研磨液の需要も拡大している。例えば、セリウム酸化物粒子を砥粒として含むセリウム酸化物系研磨液は、シリカ系研磨液よりも低い砥粒含有量でも高速に酸化珪素を研磨できる (例えば、下記特許文献 1 及び 2 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献 1】特開平 10 - 106994 号公報

【特許文献 2】特開平 08 - 022970 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、近年、デバイスのセル部を縦方向に積層させる 3D - NAND デバイスが台頭してきている。本技術では、セル形成時の絶縁材料の段差が従来のプレーナ型と比べて数倍高くなっている。それに伴い、デバイス製造のスループットを維持するためには、前記のとおり高い段差を CMP 工程等において素早く解消する必要があり、絶縁材料の研磨速度を向上させる必要がある。

50

## 【0007】

本発明は、前記課題を解決しようとするものであり、絶縁材料の研磨速度を向上させることが可能なスラリを提供することを目的とする。また、本発明は、絶縁材料の研磨速度を向上させることが可能なスラリを選定できるスラリのスクリーニング方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、絶縁材料の研磨速度を向上させることが可能な研磨方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明の一側面に係るスラリは、砥粒及び液状媒体を含有するスラリであって、前記砥粒が、金属酸化物及び金属水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含み、前記金属化合物が、複数の価数を取り得る金属を含み、前記スラリが、当該スラリを被研磨面に接触させることにより前記砥粒を前記被研磨面に接触させたときに、前記金属の前記複数の価数の中で最も小さい価数の割合としてX線光電子分光法において0.13以上を与える。

10

## 【0009】

このようなスラリによれば、絶縁材料の研磨速度を向上させることが可能であり、絶縁材料を高い研磨速度で研磨できる。

## 【0010】

本発明の他の一側面に係るスラリのスクリーニング方法は、砥粒及び液状媒体を含有するスラリを被研磨面に接触させることにより前記砥粒を前記被研磨面に接触させる工程と、前記被研磨面に前記砥粒が接触した状態で、前記砥粒に含まれる金属の価数をX線光電子分光法により測定する測定工程と、を備え、前記砥粒が、金属酸化物及び金属水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含み、前記金属化合物が、複数の価数を取り得る金属を含み、前記測定工程において、前記金属の前記複数の価数の中で最も小さい価数の割合を得る。

20

## 【0011】

このようなスラリのスクリーニング方法によれば、絶縁材料の研磨速度を向上させることが可能なスラリを選定できる。

## 【0012】

本発明の他の一側面に係る研磨方法は、上述のスラリのスクリーニング方法の前記測定工程において得られる前記価数の割合として0.13以上を与えるスラリを用いて前記被研磨面を研磨する工程を備える。

30

## 【0013】

このような研磨方法によれば、絶縁材料の研磨速度を向上させることが可能であり、絶縁材料を高い研磨速度で研磨できる。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明によれば、絶縁材料の研磨速度を向上させることが可能なスラリを提供することができる。また、本発明によれば、絶縁材料の研磨速度を向上させることが可能なスラリを選定できるスラリのスクリーニング方法を提供することができる。さらに、本発明によれば、絶縁材料の研磨速度を向上させることが可能な研磨方法を提供することができる。

40

## 【0015】

本発明によれば、絶縁材料を含む被研磨面の研磨へのスラリの使用を提供することができる。本発明によれば、半導体素子の製造技術である基体表面の平坦化工程へのスラリの使用を提供することができる。本発明によれば、STI絶縁材料、プリメタル絶縁材料又は層間絶縁材料の平坦化工程へのスラリの使用を提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

50

## 【 0 0 1 7 】

&lt; 定義 &gt;

本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

10

## 【 0 0 1 8 】

後述するように、本実施形態に係るスラリは砥粒 (abrasive grain) を含有する。砥粒は、「研磨粒子」 (abrasive particle) ともいわれるが、本明細書では「砥粒」という。砥粒は、一般的には固体粒子であって、研磨時に、砥粒が有する機械的作用 (物理的作用)、及び、砥粒 (主に砥粒の表面) の化学的作用によって、除去対象物が除去 (remove) されると考えられるが、これに限定されない。

20

## 【 0 0 1 9 】

本明細書において、「研磨液」 (polishing liquid、abrasive) とは、研磨時に被研磨面に触れる組成物として定義される。「研磨液」という語句自体は、研磨液に含有される成分を何ら限定しない。

## 【 0 0 2 0 】

本明細書における重量平均分子量は、例えば、標準ポリスチレンの検量線を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) により下記の条件で測定することができる。

使用機器：日立 L - 6 0 0 0 型 [ 株式会社日立製作所製 ]

カラム：ゲルパック GL - R 4 2 0 + ゲルパック GL - R 4 3 0 + ゲルパック GL - R 4 4 0 [ 日立化成株式会社製 商品名、計 3 本 ]

30

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：40

流量：1.75 mL / min

検出器：L - 3 3 0 0 R I [ 株式会社日立製作所製 ]

## 【 0 0 2 1 】

&lt; スラリ &gt;

本実施形態に係るスラリは、必須成分として砥粒と液状媒体とを含有する。本実施形態に係るスラリは、例えば、研磨液 (CMP 研磨液) として用いることができる。

## 【 0 0 2 2 】

砥粒は、金属酸化物及び金属水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含み、前記金属化合物が、複数の価数 (原子価) を取り得る金属を含む。また、本実施形態に係るスラリは、当該スラリを被研磨面に接触させることにより砥粒を被研磨面に接触させたときに、上述の金属の複数の価数の中で最も小さい価数の割合として X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) において 0.13 以上を与える。

40

## 【 0 0 2 3 】

本実施形態に係るスラリを用いることにより絶縁材料 (例えば酸化珪素) の研磨速度を向上させることができる。このように絶縁材料の研磨速度が向上する理由としては、例えば、酸化珪素を一例として下記の理由が挙げられる。但し、理由は下記に限定されない。

50

## 【0024】

すなわち、酸化珪素の研磨に際しては、砥粒中の金属原子と酸化珪素の珪素原子とが酸素原子を介して結合する第1段階（例えば、金属原子がセリウムである場合にCe-O-Si結合が生成する段階）と、金属原子-酸素原子-珪素原子の結合を保持したまま、被研磨面における珪素原子と他の酸素原子との結合が切断されることにより珪素原子が被研磨面から除去される第2段階とが生じる。そして、砥粒が酸化珪素に接触した後に、砥粒中の金属の価数のうち、最も小さい価数の割合が大きいほど上記第1段階が進行しやすいことから酸化珪素の研磨が全体として進行しやすい。このような観点から、砥粒に含まれる金属の複数の価数の中で最も小さい価数の割合が上記所定値以上である場合には、上記第1段階が進行しやすいことから酸化珪素の研磨が全体として進行しやすい。以上より、酸化珪素の研磨速度が向上する。

10

## 【0025】

(砥粒)

本実施形態に係るスラリの砥粒は、金属酸化物及び金属水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含み、前記金属化合物が、複数の価数を取り得る金属（以下、「金属M」という）を含む。すなわち、砥粒は、金属Mを含む酸化物、及び、金属Mを含む水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む。

## 【0026】

金属Mは、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、珪素(Si)、バナジウム(V)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、銀(Ag)、インジウム(In)、スズ(Sn)、希土類元素（希土類金属元素）、タングステン(W)、及び、ビスマス(Bi)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。金属Mは、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、希土類元素として、スカンジウム(Sc)及びランタノイドからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。金属Mは、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、ランタノイドとして、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ユウロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、及び、イッテルビウム(Yb)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。金属Mは、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、希土類元素を含むことが好ましく、ランタノイドを含むことがより好ましく、セリウムを含むことが更に好ましい。

20

30

## 【0027】

砥粒は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、セリウム酸化物（セリウムを含む酸化物）、及び、セリウム水酸化物（セリウムを含む水酸化物）からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

## 【0028】

セリウム酸化物としては、4価セリウムを含む酸化物（酸化セリウム(IV)、セリア、 $\text{CeO}_2$ ）、3価セリウムを含む酸化物（酸化セリウム(III)、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ）等が挙げられる。セリウム酸化物が3価セリウム及び4価セリウムを含む場合、金属Mの複数の価数の中で最も小さい価数は3価である。

## 【0029】

セリウム酸化物は、例えば、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩等のセリウム塩を酸化させることにより作製できる。酸化の方法としては、セリウム塩を600～900程度で焼成する焼成法；過酸化水素等の酸化剤を用いてセリウム塩を酸化する化学的酸化法などが挙げられる。

40

## 【0030】

セリウム水酸化物は、例えば、セリウムイオンと、少なくとも1つの水酸化物イオン( $\text{OH}^-$ )とを含む化合物である。セリウム水酸化物は、水酸化物イオン以外の陰イオン（例えば、硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ 及び硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ ）を含んでいてもよい。例えば、セリウム水酸化物は、セリウムイオンに結合した陰イオン（例えば、硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ 及び硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ ）を含んでいてもよい。

50

## 【0031】

セリウム水酸化物は、セリウム塩と、アルカリ源（塩基）とを反応させることにより作製できる。セリウム水酸化物は、セリウム塩とアルカリ液（例えばアルカリ水溶液）とを混合することにより作製できる。セリウム水酸化物は、セリウム塩溶液（例えばセリウム塩水溶液）とアルカリ液とを混合することにより得ることができる。セリウム塩としては、 $Ce(NO_3)_4$ 、 $Ce(SO_4)_2$ 、 $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 、 $Ce(NH_4)_4(SO_4)_4$ 等が挙げられる。

## 【0032】

セリウム水酸化物の製造条件等に応じて、セリウムイオン、1～3個の水酸化物イオン（ $OH^-$ ）及び1～3個の陰イオン（ $X^{c-}$ ）からなる $Ce(OH)_aX_b$ （式中、 $a + b \times c = 4$ である）を含む粒子が生成すると考えられる（なお、このような粒子もセリウム水酸化物である）。 $Ce(OH)_aX_b$ では、電子吸引性の陰イオン（ $X^{c-}$ ）が作用して水酸化物イオンの反応性が向上しており、 $Ce(OH)_aX_b$ の存在量が増加するに伴い研磨速度が向上すると考えられる。陰イオン（ $X^{c-}$ ）としては、例えば、 $NO_3^-$ 及び $SO_4^{2-}$ が挙げられる。セリウム水酸化物を含む粒子は、 $Ce(OH)_aX_b$ だけでなく、 $Ce(OH)_4$ 、 $CeO_2$ 等も含み得ると考えられる。

10

## 【0033】

セリウム水酸化物を含む粒子が $Ce(OH)_aX_b$ を含むことは、粒子を純水でよく洗浄した後に、FT-IR ATR法（Fourier transform Infrared Spectrometer Attenuated Total Reflection法、フーリエ変換赤外分光光度計全反射測定法）で、陰イオン（ $X^{c-}$ ）に該当するピークを検出する方法により確認できる。X線光電子分光法により、陰イオン（ $X^{c-}$ ）の存在を確認することもできる。

20

## 【0034】

スラリー中の砥粒の平均粒径（平均二次粒径）は、下記の範囲が好ましい。砥粒の平均粒径の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、16nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましく、30nm以上が更に好ましく、40nm以上が特に好ましく、50nm以上が極めて好ましく、100nm以上が非常に好ましく、120nm以上がより一層好ましく、140nm以上が更に好ましい。砥粒の平均粒径の上限は、砥粒の分散性が向上する観点、及び、被研磨面に傷がつくことが抑制されやすい観点から、1050nm以下が好ましく、1000nm以下がより好ましく、800nm以下が更に好ましく、600nm以下が特に好ましく、500nm以下が極めて好ましく、400nm以下が非常に好ましく、300nm以下がより一層好ましく、200nm以下が更に好ましく、160nm以下が特に好ましく、155nm以下が極めて好ましい。前記観点から、砥粒の平均粒径は、16～1050nmであることがより好ましい。

30

## 【0035】

平均粒径は、例えば、光回折散乱式粒度分布計（例えば、ベックマン・コールター株式会社製、商品名：N5、又は、マイクロトラック・ベル株式会社製、商品名：マイクロトラックMT3300EXII）を用いて測定することができる。

## 【0036】

スラリー中における砥粒のゼータ電位（砥粒全体のゼータ電位）は、下記の範囲が好ましい。砥粒のゼータ電位は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、+10mV以上が好ましく、+20mV以上がより好ましく、+25mV以上が更に好ましく、+30mV以上が特に好ましく、+40mV以上が極めて好ましく、+50mV以上が非常に好ましい。砥粒のゼータ電位の上限は、特に限定されず、例えば+200mV以下である。

40

## 【0037】

ゼータ電位とは、粒子の表面電位を表す。ゼータ電位は、例えば、動的光散乱式ゼータ電位測定装置（例えば、ベックマン・コールター株式会社製、商品名：DelsaNano C）を用いて測定することができる。粒子のゼータ電位は、添加剤を用いて調整できる。例えば、セリウム酸化物を含有する粒子にモノカルボン酸（例えば酢酸）を接触させ

50

ることにより、正のゼータ電位を有する粒子を得ることができる。また、セリウム酸化物を含有する粒子に、リン酸二水素アンモニウム、カルボキシル基を有する材料（例えばポリアクリル酸）等を接触させることにより、負のゼータ電位を有する粒子を得ることができる。

**【 0 0 3 8 】**

砥粒におけるセリウム酸化物の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、砥粒全体（スラリに含まれる砥粒全体）を基準として、50質量%以上が好ましく、50質量%を超えることがより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、70質量%以上が特に好ましく、75質量%以上が極めて好ましく、80質量%以上が非常に好ましく、85質量%以上がより一層好ましく、90質量%以上が更に好ましい。砥粒におけるセリウム酸化物の含有量の上限は、砥粒全体を基準として100質量%であってよい。前記観点から、砥粒におけるセリウム酸化物の含有量は、砥粒全体を基準として50～100質量%であってよい。

10

**【 0 0 3 9 】**

砥粒におけるセリウム水酸化物の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、砥粒全体（スラリに含まれる砥粒全体）を基準として、5質量%以上が好ましく、7質量%以上がより好ましく、9質量%以上が更に好ましい。砥粒におけるセリウム水酸化物の含有量の上限は、砥粒全体を基準として100質量%であってよい。前記観点から、砥粒におけるセリウム水酸化物の含有量は、砥粒全体を基準として9～100質量%であってよい。砥粒がセリウム酸化物及びセリウム水酸化物を含有する場合、砥粒におけるセリウム水酸化物の含有量の上限は、砥粒全体を基準として、50質量%以下が好ましく、50質量%未満がより好ましく、40質量%以下が更に好ましく、30質量%以下が特に好ましく、20質量%以下が極めて好ましく、10質量%以下が非常に好ましい。

20

**【 0 0 4 0 】**

スラリにおけるセリウム酸化物の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、スラリの全質量を基準として、0.005質量%以上が好ましく、0.008質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、0.05質量%以上が特に好ましく、0.08質量%以上が極めて好ましく、0.1質量%以上が非常に好ましく、0.15質量%以上がより一層好ましく、0.18質量%以上が更に好ましい。スラリにおけるセリウム酸化物の含有量の上限は、スラリの保存安定性を高くする観点から、スラリの全質量を基準として、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましく、0.5質量%以下が特に好ましく、0.3質量%以下が極めて好ましく、0.2質量%以下が非常に好ましい。前記観点から、スラリにおけるセリウム酸化物の含有量は、スラリの全質量を基準として0.005～5質量%であることがより好ましい。

30

**【 0 0 4 1 】**

スラリにおけるセリウム水酸化物の含有量の下限は、砥粒と被研磨面との化学的な相互作用が更に向上して絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、スラリの全質量を基準として、0.005質量%以上が好ましく、0.008質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、0.012質量%以上が特に好ましく、0.015質量%以上が極めて好ましく、0.018質量%以上が非常に好ましい。スラリにおけるセリウム水酸化物の含有量の上限は、砥粒の凝集を避けることが容易になると共に、砥粒と被研磨面との化学的な相互作用が更に良好となり、砥粒の特性を有効に活用しやすい観点から、スラリの全質量を基準として、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましく、0.5質量%以下が特に好ましく、0.2質量%以下が極めて好ましい。前記観点から、スラリにおけるセリウム水酸化物の含有量は、スラリの全質量を基準として、0.005～5質量%であることがより好ましい。砥粒がセリウム酸化物及びセリウム水酸化物を含有する場合、スラリにおけるセリウム水酸化物の含有量の上限は、スラリの全質量を基準として、0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましく、0.03質量%以下が更に好ましく、0.02質量%以下が特に

40

50

好ましい。

【0042】

スラリーにおける砥粒の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、スラリーの全質量を基準として、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、0.12質量%以上が特に好ましく、0.14質量%以上が極めて好ましく、0.16質量%以上が非常に好ましく、0.18質量%以上がより一層好ましく、0.2質量%以上が更に好ましい。スラリーにおける砥粒の含有量の上限は、スラリーの保存安定性を高くする観点から、スラリーの全質量を基準として、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましく、0.5質量%以下が特に好ましく、0.3質量%以下が極めて好ましい。前記観点から、スラリーにおける砥粒の含有量は、スラリーの全質量を基準として0.01～10質量%であることがより好ましい。

10

【0043】

砥粒は、金属Mを含む金属化合物を含む粒子を含有していればよく、金属Mを含まない粒子を含有してもよい。砥粒は、互いに接触した複数の粒子から構成される複合粒子を含んでいてよい。例えば、砥粒は、第1の粒子と、当該第1の粒子に接触した第2の粒子と、を含む複合粒子を含んでいてよく、複合粒子と遊離粒子（例えば、第1の粒子と接触していない第2の粒子）とを含んでいてよい。

【0044】

本実施形態に係るスラリーの砥粒は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、第1の粒子と、当該第1の粒子に接触した第2の粒子と、を含み、第2の粒子の粒径が第1の粒子の粒径よりも小さく、第1の粒子がセリウム酸化物を含有し、第2の粒子がセリウム化合物を含有する態様であることが好ましい。このような砥粒を用いることにより絶縁材料（例えば酸化珪素）の研磨速度を更に向上させることができる。このように絶縁材料の研磨速度が向上する理由としては、例えば、下記の理由が挙げられる。但し、理由は下記に限定されない。

20

【0045】

すなわち、セリウム酸化物を含有すると共に、第2の粒子よりも大きい粒径を有する第1の粒子は、第2の粒子と比較して、絶縁材料に対する機械的作用（メカニカル性）が強い。一方、セリウム化合物を含有すると共に、第1の粒子よりも小さい粒径を有する第2の粒子は、第1の粒子と比較して、絶縁材料に対する機械的作用は小さいものの、粒子全体における比表面積（単位質量当たりの表面積）が大きいため、絶縁材料に対する化学的作用（ケミカル性）が強い。このように、機械的作用が強い第1の粒子と、化学的作用が強い第2の粒子と、を併用することにより研磨速度向上の相乗効果が得られやすい。

30

【0046】

第2の粒子のセリウム化合物としては、セリウム水酸化物、セリウム酸化物等が挙げられる。第2の粒子のセリウム化合物としては、セリウム酸化物とは異なる化合物を用いることができる。セリウム化合物は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、セリウム水酸化物を含むことが好ましい。

【0047】

第2の粒子の粒径は、第1の粒子の粒径よりも小さいことが好ましい。第1の粒子及び第2の粒子の粒径の大小関係は、複合粒子のSEM画像等から判別することができる。一般的に、粒径が小さい粒子では、粒径が大きい粒子に比べて単位質量当たりの表面積が大きいことから反応活性が高い。一方、粒径が小さい粒子の機械的作用（機械的研磨力）は、粒径が大きい粒子に比べて小さい。しかしながら、本実施形態においては、第2の粒子の粒径が第1の粒子の粒径より小さい場合であっても、第1の粒子及び第2の粒子の相乗効果を発現させることが可能であり、優れた反応活性及び機械的作用を容易に両立することができる。

40

【0048】

第1の粒子の粒径の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、15nm以

50

上が好ましく、25 nm以上がより好ましく、35 nm以上が更に好ましく、40 nm以上が特に好ましく、50 nm以上が極めて好ましく、80 nm以上が非常に好ましく、100 nm以上がより一層好ましい。第1の粒子の粒径の上限は、砥粒の分散性が向上する観点、及び、被研磨面に傷がつくことが抑制されやすい観点から、1000 nm以下が好ましく、800 nm以下がより好ましく、600 nm以下が更に好ましく、400 nm以下が特に好ましく、300 nm以下が極めて好ましく、200 nm以下が非常に好ましく、150 nm以下がより一層好ましい。前記観点から、第1の粒子の粒径は、15～1000 nmであることがより好ましい。第1の粒子の平均粒径（平均二次粒径）が上述の範囲であってもよい。

【0049】

10

第2の粒子の粒径の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、1 nm以上が好ましく、2 nm以上がより好ましく、3 nm以上が更に好ましい。第2の粒子の粒径の上限は、砥粒の分散性が向上する観点、及び、被研磨面に傷がつくことが抑制されやすい観点から、50 nm以下が好ましく、30 nm以下がより好ましく、25 nm以下が更に好ましく、20 nm以下が特に好ましく、15 nm以下が極めて好ましく、10 nm以下が非常に好ましい。前記観点から、第2の粒子の粒径は、1～50 nmであることがより好ましい。第2の粒子の平均粒径（平均二次粒径）が上述の範囲であってもよい。

【0050】

第1の粒子は、負のゼータ電位を有することができる。第2の粒子は、正のゼータ電位を有することができる。

20

【0051】

第1の粒子及び第2の粒子を含む複合粒子は、ホモジナイザー、ナノマイザー、ボールミル、ピーズミル、超音波処理機等を用いて第1の粒子と第2の粒子とを接触させること、互いに相反する電荷を有する第1の粒子と第2の粒子とを接触させること、粒子の含有量が少ない状態で第1の粒子と第2の粒子とを接触させることなどにより得ることができる。

【0052】

第1の粒子におけるセリウム酸化物の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、第1の粒子の全体（スラリに含まれる第1の粒子の全体。以下同様）を基準として、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、95質量%以上が特に好ましい。第1の粒子は、実質的にセリウム酸化物からなる態様（実質的に第1の粒子の100質量%がセリウム酸化物である態様）であってもよい。

30

【0053】

第2の粒子におけるセリウム化合物の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、第2の粒子の全体（スラリに含まれる第2の粒子の全体。以下同様）を基準として、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、95質量%以上が特に好ましい。第2の粒子は、実質的にセリウム化合物からなる態様（実質的に第2の粒子の100質量%がセリウム化合物である態様）であってもよい。

40

【0054】

スラリに特定の波長の光を透過させた際に分光光度計によって得られる下記式の吸光度の値により第2の粒子の含有量を推定することができる。すなわち、粒子が特定の波長の光を吸収する場合、当該粒子を含む領域の光透過率が減少する。光透過率は、粒子による吸収だけでなく、散乱によっても減少するが、第2の粒子では、散乱の影響が小さい。そのため、本実施形態では、下記式によって算出される吸光度の値により第2の粒子の含有量を推定することができる。

$$\text{吸光度} = -\text{LOG}_{10} (\text{光透過率} [\%] / 100)$$

【0055】

砥粒における第1の粒子の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点か

50

ら、砥粒全体（スラリに含まれる砥粒全体。以下同様）を基準として、50質量%以上が好ましく、50質量%を超えることがより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、70質量%以上が特に好ましく、75質量%以上が極めて好ましく、80質量%以上が非常に好ましく、85質量%以上がより一層好ましく、90質量%以上が更に好ましい。砥粒における第1の粒子の含有量の上限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、砥粒全体を基準として、95質量%以下が好ましく、93質量%以下がより好ましく、91質量%以下が更に好ましい。前記観点から、砥粒における第1の粒子の含有量は、砥粒全体を基準として50～95質量%であることがより好ましい。

【0056】

砥粒における第2の粒子の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、砥粒全体（スラリに含まれる砥粒全体）を基準として、5質量%以上が好ましく、7質量%以上がより好ましく、9質量%以上が更に好ましい。砥粒における第2の粒子の含有量の上限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、砥粒全体を基準として、50質量%以下が好ましく、50質量%未満がより好ましく、40質量%以下が更に好ましく、30質量%以下が特に好ましく、20質量%以下が極めて好ましく、10質量%以下が非常に好ましい。前記観点から、砥粒における第2の粒子の含有量は、砥粒全体を基準として5～50質量%であることがより好ましい。

【0057】

第1の粒子の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、第1の粒子及び第2の粒子の合計量を基準として、50質量%以上が好ましく、50質量%を超えることがより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、70質量%以上が特に好ましく、75質量%以上が極めて好ましく、80質量%以上が非常に好ましく、85質量%以上がより一層好ましく、90質量%以上が更に好ましい。第1の粒子の含有量の上限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、第1の粒子及び第2の粒子の合計量を基準として、95質量%以下が好ましく、93質量%以下がより好ましく、91質量%以下が更に好ましい。前記観点から、第1の粒子の含有量は、第1の粒子及び第2の粒子の合計量を基準として50～95質量%であることがより好ましい。

【0058】

第2の粒子の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、第1の粒子及び第2の粒子の合計量を基準として、5質量%以上が好ましく、7質量%以上がより好ましく、9質量%以上が更に好ましい。第2の粒子の含有量の上限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、第1の粒子及び第2の粒子の合計量を基準として、50質量%以下が好ましく、50質量%未満がより好ましく、40質量%以下が更に好ましく、30質量%以下が特に好ましく、20質量%以下が極めて好ましく、10質量%以下が非常に好ましい。前記観点から、第2の粒子の含有量は、第1の粒子及び第2の粒子の合計量を基準として5～50質量%であることがより好ましい。

【0059】

スラリにおける第1の粒子の含有量の下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、スラリの全質量を基準として、0.005質量%以上が好ましく、0.008質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、0.05質量%以上が特に好ましく、0.08質量%以上が極めて好ましく、0.1質量%以上が非常に好ましく、0.15質量%以上がより一層好ましく、0.18質量%以上が更に好ましい。スラリにおける第1の粒子の含有量の上限は、スラリの保存安定性を高くする観点から、スラリの全質量を基準として、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましく、0.5質量%以下が特に好ましく、0.3質量%以下が極めて好ましく、0.2質量%以下が非常に好ましい。前記観点から、スラリにおける第1の粒子の含有量は、スラリの全質量を基準として0.005～5質量%であることがより好ましい。

【0060】

スラリにおける第2の粒子の含有量の下限は、砥粒と被研磨面との化学的な相互作用が

更に向上して絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、スラリの全質量を基準として、0.005質量%以上が好ましく、0.008質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、0.012質量%以上が特に好ましく、0.015質量%以上が極めて好ましく、0.018質量%以上が非常に好ましい。スラリーにおける第2の粒子の含有量の上限は、砥粒の凝集を避けることが容易になると共に、砥粒と被研磨面との化学的な相互作用が更に良好となり、砥粒の特性を有効に活用しやすい観点から、スラリの全質量を基準として、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましく、0.5質量%以下が特に好ましく、0.2質量%以下が極めて好ましく、0.1質量%以下が非常に好ましく、0.05質量%以下がより一層好ましく、0.03質量%以下が更に好ましく、0.02質量%以下が特に好ましい。前記観点から、スラリーにおける第2の粒子の含有量は、スラリの全質量を基準として0.005～5質量%であることがより好ましい。

10

**【0061】**

(液状媒体)

液状媒体としては、特に制限はないが、脱イオン水、超純水等の水が好ましい。液状媒体の含有量は、他の構成成分の含有量を除いたスラリの残部でよく、特に限定されない。

**【0062】**

(任意成分)

本実施形態に係るスラリーは、任意の添加剤を更に含有していてもよい。任意の添加剤としては、カルボキシル基を有する材料(ポリオキシアルキレン化合物又は水溶性高分子に該当する化合物を除く)、ポリオキシアルキレン化合物、水溶性高分子、酸化剤(例えば過酸化水素)、分散剤(例えばリン酸系無機塩)等が挙げられる。添加剤のそれぞれは、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる使用することができる。

20

**【0063】**

カルボキシル基を有する材料としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸等のモノカルボン酸；乳酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシ酸；マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸；ポリアクリル酸、ポリマレイン酸等のポリカルボン酸；アルギニン、ヒスチジン、リシン等のアミノ酸などが挙げられる。

**【0064】**

ポリオキシアルキレン化合物としては、ポリアルキレングリコール、ポリオキシアルキレン誘導体等が挙げられる。

30

**【0065】**

ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等が挙げられる。ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールからなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、ポリエチレングリコールがより好ましい。

**【0066】**

ポリオキシアルキレン誘導体は、例えば、ポリアルキレングリコールに官能基若しくは置換基を導入した化合物、又は、有機化合物にポリアルキレンオキドを付加した化合物である。前記官能基又は置換基としては、例えば、アルキルエーテル基、アルキルフェニルエーテル基、フェニルエーテル基、スチレン化フェニルエーテル基、グリセリルエーテル基、アルキルアミン基、脂肪酸エステル基、及び、グリコールエステル基が挙げられる。ポリオキシアルキレン誘導体としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールエーテル(例えば、日本乳化剤株式会社製、BAグリコールシリーズ)、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル(例えば、花王株式会社製、エマルゲンシリーズ)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(例えば、第一工業製薬株式会社製、ノイゲンEAシリーズ)、ポリオキシアルキレンポリグリセリルエーテル(例えば、阪本薬品工業株式会社製、SC-Eシリーズ及びSC-Pシリーズ)、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル(例えば、第一工業製薬株式会社製、ソルゲンTWシリーズ)、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル(例えば、花王株式会

40

50

社製、エマノンシリーズ)、ポリオキシエチレンアルキルアミン(例えば、第一工業製薬株式会社製、アミラヂンD)、並びに、ポリアルキレンオキシドを付加したその他の化合物(例えば、日信化学工業株式会社製、サーフィノール465、及び、日本乳化剤株式会社製、TMPシリーズ)が挙げられる。

#### 【0067】

「水溶性高分子」とは、水100gに対して0.1g以上溶解する高分子として定義する。前記ポリオキシアルキレン化合物に該当する高分子は「水溶性高分子」に含まれないものとする。水溶性高分子としては、特に制限はなく、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド等のアクリル系ポリマ;カルボキシメチルセルロース、寒天、カドラン、デキストリン、シクロデキストリン、プルラン等の多糖類;ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクロレイン等のビニル系ポリマ;ポリグリセリン、ポリグリセリン誘導体等のグリセリン系ポリマ;ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

10

#### 【0068】

(スラリの特性)

本実施形態に係るスラリは、絶縁材料の研磨速度が向上する観点から、当該スラリを被研磨面に接触させることにより砥粒を被研磨面(基体の被研磨面等)に接触させたときに、金属Mの複数の価数の中で最も小さい価数の割合としてX線光電子分光法において0.13以上を与える。前記価数の割合は、被研磨面に接触した砥粒(被研磨面上に存在する砥粒)の金属Mにおける価数の割合である。前記価数の割合は、金属Mの全量(全原子)を1とした場合の割合であり、対象の価数を有する原子の数の割合(単位:at%)である。前記価数の割合は、実施例に記載の方法により測定できる。X線光電子分光スペクトルのピーク位置は、化学シフトに起因して、価数に応じて異なる。一方、それぞれのピークの原子数と、ピークの面積とは比例する。従って、スペクトルの形状に基づき、各価数の原子の個数の比が得られる。金属Mの価数の調整方法としては、砥粒に酸化処理又は還元処理を施す方法等が挙げられる。酸化処理の方法としては、酸化作用を有する試薬で砥粒を処理する方法;空气中又は酸素雰囲気下で高温処理する方法等が挙げられる。還元処理の方法としては、還元作用を有する試薬で砥粒を処理する方法;水素等の還元雰囲気下で高温処理する方法などが挙げられる。

20

#### 【0069】

スラリを被研磨面に接触させることにより砥粒を被研磨面に接触させたときに、金属Mは、複数の価数を有していてもよい。最も小さい価数は、例えば3価であってもよい。

30

#### 【0070】

被研磨面は、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、コバルト(Co)、銅(Cu)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、ルテニウム(Ru)、インジウム(In)、スズ(Sn)、ハフニウム(Hf)、タリウム(Ta)、タングステン(W)及び白金(Pt)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことができる。被研磨面は、金属、合金、半導体、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属リン化合物、金属ヒ素化合物、及び、有機化合物(例えばポリマー)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことができる。被研磨面は、絶縁材料を含むことが可能であり、酸化珪素を含むことができる。

40

#### 【0071】

被研磨面を有する基体としては、被研磨基板等が挙げられる。被研磨基板としては、例えば、半導体素子製造に係る基板(例えば、STIパターン、ゲートパターン、配線パターン等が形成された半導体基板)上に被研磨材料が形成された基体が挙げられる。被研磨材料としては、絶縁材料(酸化珪素等)、金属などが挙げられる。被研磨材料は、単一の材料であってもよく、複数の材料であってもよい。複数の材料が被研磨面に露出している場合、それらを被研磨材料と見なすことができる。被研磨材料は、膜状(被研磨膜)であってもよく、絶縁膜(酸化珪素膜等)、金属膜などであってもよい。

#### 【0072】

砥粒を被研磨面に接触させた後における前記価数の割合は、絶縁材料の研磨速度が更に

50

向上する観点から、0.14以上が好ましく、0.15以上がより好ましく、0.16以上が更に好ましい。前記価数の割合は、1以下であってよく、0.8以下であってよい。

【0073】

本実施形態に係るスラリのpHの下限は、絶縁材料の研磨速度が更に向上する観点から、2.0以上が好ましく、2.5以上がより好ましく、2.8以上が更に好ましく、3.0以上が特に好ましい。pHの下限は、3.2以上であってよく、3.5以上であってよく、4.0以上であってよく、4.2以上であってよく、4.3以上であってよい。pHの上限は、スラリの保存安定性が更に向上する観点から、7.0以下が好ましい。pHの上限は、6.5以下であってよく、6.0以下であってよく、5.0以下であってよく、4.8以下であってよく、4.7以下であってよく、4.6以下であってよく、4.5以下であってよく、4.4以下であってよい。前記観点から、pHは、2.0～7.0であることがより好ましい。スラリのpHは、液温25におけるpHと定義する。

10

【0074】

スラリのpHは、無機酸、有機酸等の酸成分；アンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、イミダゾール、アルカノールアミン等のアルカリ成分などによって調整できる。pHを安定化させるため、緩衝剤を添加してもよい。緩衝液（緩衝剤を含む液）として緩衝剤を添加してもよい。このような緩衝液としては、酢酸塩緩衝液、フタル酸塩緩衝液等が挙げられる。

【0075】

本実施形態に係るスラリのpHは、pHメータ（例えば、東亜ディーケーケー株式会社製の型番PHL-40）で測定することができる。具体的には例えば、フタル酸塩pH緩衝液（pH：4.01）及び中性リン酸塩pH緩衝液（pH：6.86）を標準緩衝液として用いてpHメータを2点校正した後、pHメータの電極をスラリーに入れて、2分以上経過して安定した後の値を測定する。標準緩衝液及びスラリーの液温は、共に25とする。

20

【0076】

本実施形態に係るスラリーをCMP研磨液として用いる場合、研磨液の構成成分を一液式研磨液として保存してもよく、砥粒及び液状媒体を含むスラリー（第1の液）と、添加剤及び液状媒体を含む添加液（第2の液）とを混合して前記研磨液となるように前記研磨液の構成成分をスラリーと添加液とに分けた複数液式（例えば二液式）の研磨液セットとして保存してもよい。添加液は、例えば酸化剤を含んでいてもよい。前記研磨液の構成成分は、三液以上に分けた研磨液セットとして保存してもよい。

30

【0077】

前記研磨液セットにおいては、研磨直前又は研磨時に、スラリー及び添加液が混合されて研磨液が作製される。また、一液式研磨液は、液状媒体の含有量を減じた研磨液用貯蔵液として保存されると共に、研磨時に液状媒体で希釈して用いられてもよい。複数液式の研磨液セットは、液状媒体の含有量を減じたスラリー用貯蔵液及び添加液用貯蔵液として保存されると共に、研磨時に液状媒体で希釈して用いられてもよい。

【0078】

<スラリーのスクリーニング方法>

40

本実施形態に係るスラリーのスクリーニング方法（スラリーの選択方法）は、砥粒及び液状媒体を含有するスラリーを被研磨面（基体の被研磨面等）に接触させることにより前記砥粒を前記被研磨面に接触させる接触工程と、前記被研磨面に前記砥粒が接触した状態で、前記砥粒に含まれる金属の価数をX線光電子分光法により測定する測定工程と、を備え、前記砥粒が、金属酸化物及び金属水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含み、前記金属化合物が、複数の価数を取り得る金属を含み、前記測定工程において、前記金属の前記複数の価数の中で最も小さい価数の割合を得る。本実施形態に係るスラリーのスクリーニング方法では、絶縁材料の研磨速度を向上させることが可能なスラリーを選定できる。

【0079】

50

接触工程では、例えば、被研磨面を有する基体をスラリに浸漬させることによりスラリを被研磨面に接触させることができる。接触工程と測定工程との間に被研磨面を乾燥させてよい。

【0080】

測定工程は、接触工程の後に行うことができる。測定工程におけるX線光電子分光法は、実施例に記載の方法により測定できる。

【0081】

本実施形態に係るスラリのスクリーニング方法は、測定工程の後に、測定工程で得られた価数の割合を判定する判定工程を備えてよい。判定工程では、例えば、価数の割合として0.13以上を与えるスラリを選定する。

10

【0082】

<研磨方法>

本実施形態に係る研磨方法（基体の研磨方法等）は、本実施形態に係るスラリのスクリーニング方法の測定工程において得られる価数の割合として0.13以上を与えるスラリを用いて被研磨面（基体の被研磨面等）を研磨する研磨工程を備えている。

【0083】

研磨工程では、例えば、被研磨材料を有する基体の当該被研磨材料を研磨定盤の研磨パッド（研磨布）に押圧した状態で、前記スラリを被研磨材料と研磨パッドとの間に供給し、基体と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨材料の被研磨面を研磨する。研磨工程では、例えば、被研磨材料の少なくとも一部を研磨により除去する。被研磨材料（例えば、酸化珪素等の絶縁材料）を前記スラリで研磨し、余分な部分を除去することによって、被研磨材料の表面の凹凸を解消し、被研磨材料の表面全体にわたって平滑な面を得ることができる。

20

【0084】

本実施形態に係る研磨方法において、研磨装置としては、被研磨面を有する基体を保持可能なホルダーと、研磨パッドを貼り付け可能な研磨定盤とを有する一般的な研磨装置を使用できる。ホルダー及び研磨定盤のそれぞれには、回転数を変更可能なモータ等が取り付けられている。研磨装置としては、例えば、株式会社荏原製作所製の研磨装置：F-REX300、又は、APPLIED MATERIALS社製の研磨装置：MIRRAを使用できる。

30

【0085】

研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡体、非発泡体等が使用できる。研磨パッドの材質としては、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリエステル、アクリル-エステル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ4-メチルペンテン、セルロース、セルロースエステル、ポリアミド（例えば、ナイロン（商標名）及びアラミド）、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリシロキサン共重合体、オキシラン化合物、フェノール樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂等の樹脂が使用できる。研磨パッドの材質としては、特に、研磨速度及び平坦性に更に優れる観点から、発泡ポリウレタン及び非発泡ポリウレタンからなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。研磨パッドには、スラリがたまるような溝加工が施されていることが好ましい。

40

【0086】

研磨条件に制限はないが、研磨定盤の回転速度の上限は、基体が飛び出さないように $200\text{min}^{-1}$ （ $\text{min}^{-1} = \text{rpm}$ ）以下が好ましく、基体にかかる研磨圧力（加工荷重）の上限は、研磨傷が発生することを抑制しやすい観点から、 $100\text{kPa}$ 以下が好ましい。研磨している間、ポンプ等で連続的にスラリを研磨パッドに供給することが好ましい。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常にスラリで覆われていることが好ましい。

【0087】

本実施形態は、酸化珪素を含む被研磨面を研磨するために使用されることが好ましい。本実施形態によれば、酸化珪素を含む被研磨面の研磨へのスラリの使用を提供することが

50

できる。本実施形態は、S T Iの形成及び層間絶縁材料の高速研磨に好適に使用できる。絶縁材料（例えば酸化珪素）の研磨速度の下限は、70 nm/min以上が好ましく、100 nm/min以上がより好ましく、150 nm/min以上が更に好ましく、180 nm/min以上が特に好ましく、200 nm/min以上が極めて好ましい。

【0088】

本実施形態は、プリメタル絶縁材料の研磨にも使用できる。プリメタル絶縁材料としては、酸化珪素、リン-シリケートガラス、ボロン-リン-シリケートガラス、シリコンオキシフロリド、フッ化アモルファスカーボン等が挙げられる。

【0089】

本実施形態は、酸化珪素等の絶縁材料以外の材料にも適用できる。このような材料としては、Hf系、Ti系、Ta系酸化物等の高誘電率材料；シリコン、アモルファスシリコン、SiC、SiGe、Ge、GaN、GaP、GaAs、有機半導体等の半導体材料；GeSBTe等の相変化材料；ITO等の無機導電材料；ポリイミド系、ポリベンゾオキサゾール系、アクリル系、エポキシ系、フェノール系等のポリマ樹脂材料などが挙げられる。

10

【0090】

本実施形態は、膜状の研磨対象だけでなく、ガラス、シリコン、SiC、SiGe、Ge、GaN、GaP、GaAs、サファイヤ、プラスチック等から構成される各種基板にも適用できる。

【0091】

本実施形態は、半導体素子の製造だけでなく、TFE、有機EL等の画像表示装置；フォトマスク、レンズ、プリズム、光ファイバー、単結晶シンチレータ等の光学部品；光スイッチング素子、光導波路等の光学素子；固体レーザ、青色レーザLED等の発光素子；磁気ディスク、磁気ヘッド等の磁気記憶装置などの製造に用いることができる。

20

【実施例】

【0092】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0093】

<セリウム酸化物スラリの準備>

セリウム酸化物を含む粒子（第1の粒子。以下、「セリウム酸化物粒子」という）と、和光純薬工業株式会社製の商品名：リン酸二水素アンモニウム（分子量：97.99）とを混合して、セリウム酸化物粒子を5.0質量%（固形分含量）含有するセリウム酸化物スラリー（pH：7）を調製した。リン酸二水素アンモニウムの配合量は、セリウム酸化物粒子の全量を基準として1質量%に調整した。

30

【0094】

マイクロトラック・ベル株式会社製の商品名：マイクロトラックMT3300EXII内にセリウム酸化物スラリーを適量投入し、セリウム酸化物粒子の平均粒径を測定した。表示された平均粒径値を平均粒径（平均二次粒径）として得た。セリウム酸化物スラリーにおけるセリウム酸化物粒子の平均粒径は145 nmであった。

40

【0095】

ベックマン・コールター株式会社製の商品名：DelsaNano C内に適量のセリウム酸化物スラリーを投入し、25において測定を2回行った。表示されたゼータ電位の平均値をゼータ電位として得た。セリウム酸化物スラリーにおけるセリウム酸化物粒子のゼータ電位は-55 mVであった。

【0096】

<セリウム水酸化物スラリの準備>

（セリウム水酸化物の合成）

480 gのCe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 50質量%水溶液（日本化学産業株式会社製、商品名：CAN50液）を7450 gの純水と混合して溶液を得た。次いで、この溶液

50

を攪拌しながら、750 gのイミダゾール水溶液(10質量%水溶液、1.47 mol/L)を5 mL/minの混合速度で滴下して、セリウム水酸化物を含む沈殿物を得た。セリウム水酸化物の合成は、温度20℃、攪拌速度500 min<sup>-1</sup>で行った。攪拌は、羽根部全長5 cmの3枚羽根ピッチパドルを用いて行った。

#### 【0097】

得られた沈殿物(セリウム水酸化物を含む沈殿物)を遠心分離(4000 min<sup>-1</sup>、5分間)した後にデカンテーションで液相を除去することによって固液分離を施した。固液分離により得られた粒子10 gと、水990 gと、を混合した後、超音波洗浄機を用いて粒子を水に分散させて、セリウム水酸化物を含む粒子(第2の粒子。以下、「セリウム水酸化物粒子」という)を含有するセリウム水酸化物スラリー(粒子の含有量:1.0質量%)を調製した。

10

#### 【0098】

(平均粒径の測定)

ベックマン・コールター株式会社製、商品名:N5を用いてセリウム水酸化物スラリーにおけるセリウム水酸化物粒子の平均粒径(平均二次粒径)を測定したところ、10 nmであった。測定法は次のとおりである。まず、1.0質量%のセリウム水酸化物粒子を含む測定サンプル(セリウム水酸化物スラリー。水分散液)を1 cm角のセルに約1 mL入れた後、N5内にセルを設置した。N5のソフトの測定サンプル情報の屈折率を1.333、粘度を0.8877 mPa·sに設定し、25℃において測定を行い、Unimodal Size Meanとして表示される値を読み取った。

20

#### 【0099】

(ゼータ電位の測定)

ベックマン・コールター株式会社製の商品名:DelSanaNano C内に適量のセリウム水酸化物スラリーを投入し、25℃において測定を2回行った。表示されたゼータ電位の平均値をゼータ電位として得た。セリウム水酸化物スラリーにおけるセリウム水酸化物粒子のゼータ電位は+50 mVであった。

#### 【0100】

(セリウム水酸化物粒子の構造分析)

セリウム水酸化物スラリーを適量採取し、真空乾燥してセリウム水酸化物粒子を単離した後純水で十分に洗浄して試料を得た。得られた試料について、FT-IR ATR法による測定を行ったところ、水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)に基づくピークの他に、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)に基づくピークが観測された。また、同試料について、窒素に対するXPS(N-XPS)測定を行ったところ、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>に基づくピークは観測されず、硝酸イオンに基づくピークが観測された。これらの結果より、セリウム水酸化物粒子は、セリウム元素に結合した硝酸イオンを有する粒子を少なくとも一部含有することが確認された。また、セリウム元素に結合した水酸化物イオンを有する粒子がセリウム水酸化物粒子の少なくとも一部に含有されることから、セリウム水酸化物粒子がセリウム水酸化物を含有することが確認された。これらの結果より、セリウムの水酸化物が、セリウム元素に結合した水酸化物イオンを含むことが確認された。

30

#### 【0101】

<CMPスラリーの調製>

(実施例1)

2枚羽根の攪拌羽根を用いて300 rpmの回転数で攪拌しながら、前記セリウム水酸化物スラリーと、イオン交換水とを混合して混合液を得た。続いて、前記混合液を攪拌しながら前記セリウム水酸化物スラリーを前記混合液に混合した後、株式会社エヌエヌディ製の超音波洗浄機(装置名:US-105)を用いて超音波を照射しながら攪拌した。これにより、セリウム水酸化物粒子と、当該セリウム水酸化物粒子に接触したセリウム水酸化物粒子と、を含む複合粒子を含有するCMPスラリーを調製した。CMPスラリーにおける砥粒の含有量(総量)は0.2質量%であり、セリウム水酸化物粒子及びセリウム水酸化物粒子の質量比は10:1(酸化物:水酸化物)であった。

40

50

## 【 0 1 0 2 】

(実施例 2)

2枚羽根の攪拌羽根を用いて300rpmの回転数で攪拌しながら前記セリウム水酸化物スラリー400gとイオン交換水1600gとを混合した後、株式会社エスエヌディ製の超音波洗浄機(装置名:US-105)を用いて超音波を照射しながら攪拌した。これにより、セリウム水酸化物粒子を含有するCMPスラリー(セリウム水酸化物粒子の含有量:0.2質量%)を調製した。

## 【 0 1 0 3 】

(実施例 3)

砥粒としてセリア粒子(実施例1のセリウム酸化物粒子とは異なるセリウム酸化物粒子A)を準備した。セリア粒子とイオン交換水とを混合することによりCMPスラリー(砥粒の含有量:0.2質量%)を調製した。

10

## 【 0 1 0 4 】

(実施例 4)

砥粒としてセリア粒子(実施例1のセリウム酸化物粒子及びセリウム酸化物粒子Aとは異なるセリウム酸化物粒子B)を準備した。セリア粒子とイオン交換水とを混合することによりCMPスラリー(砥粒の含有量:0.2質量%)を調製した。

## 【 0 1 0 5 】

(比較例 1)

砥粒としてセリア粒子(実施例1のセリウム酸化物粒子及びセリウム酸化物粒子A、Bとは異なるセリウム酸化物粒子C)を準備した。セリア粒子とイオン交換水とを混合することによりCMPスラリー(砥粒の含有量:0.2質量%)を調製した。

20

## 【 0 1 0 6 】

(比較例 2)

前記セリウム水酸化物スラリーを乾燥した後にセリウム水酸化物粒子を180で24時間保持した。次に、このセリウム水酸化物粒子とイオン交換水とを混合した。これにより、砥粒としてセリウム水酸化物粒子を含有するCMPスラリー(砥粒の含有量:0.2質量%)を調製した。

## 【 0 1 0 7 】

&lt; 価数の測定 &gt;

ベックマン・コールター株式会社製の遠心分離機(商品名:Optima MAX-TL)を用いてCMPスラリー(砥粒の含有量:0.2質量%)を遠心加速度 $1.1 \times 10^4$ Gで30分間処理することにより固相及び液相(上澄み液)を分離した。液相を除去した後、固相を25で24時間真空乾燥することにより測定試料を得た。この測定試料中の砥粒に含まれるセリウムの価数AをX線光電子分光法により測定した。

30

## 【 0 1 0 8 】

次に、パターンが形成されていないブランケットウエハとして、プラズマCVD法で形成された厚さ2 $\mu$ mの酸化珪素膜(SiO<sub>2</sub>膜)をシリコン基板上に有する被研磨基板を準備した。CMPスラリー(砥粒の含有量:0.2質量%)に被研磨基板を1分間浸漬させた。続いて、被研磨基板をCMPスラリーから取り出した後、被研磨基板を窒素ガンで乾燥させた。そして、被研磨基板の被研磨面上に存在する砥粒に含まれるセリウムの価数BをX線光電子分光法により測定した。

40

## 【 0 1 0 9 】

X線光電子分光法(XPS)の測定装置としてサーモフィッシャーサイエンティフィック製の商品名「K-Alpha」を用いた。測定条件は以下のとおりである。

[ X P S 条件 ]

パスエネルギー: 100 eV

積算回数: 10回

結合エネルギー: 870 ~ 930 eVの範囲

励起X線: monochromatic Al K 1, 2線(1486.6 eV)

50

X線径：200 μm

光電子脱出角度：45°

【0110】

次に、セリウムの価数A及び価数Bについて、装置に付属の解析ソフトを用いて、3価に起因する波形と、4価に起因する波形とを分離した。波形分離は、文献「Surface Science vol. 563 (2004) p. 74 - 82」に記載の方法に準じて行った。そして、下記式に基づき3価の割合を求めた。測定結果を表1に示す。

$$3 \text{ 価の割合} = (3 \text{ 価の量} [\text{at}\%]) / (3 \text{ 価の量} [\text{at}\%] + 4 \text{ 価の量} [\text{at}\%])$$

【0111】

< pHの測定 >

CMPスラリのpHを東亜ディーケーケー株式会社製の型番PHL-40を用いて測定した。測定結果を表1に示す。

【0112】

< ゼータ電位の測定 >

ベックマン・コールター株式会社製の商品名「DelsaNano C」内に適量のCMPスラリを投入した。25℃において測定を2回行い、表示されたゼータ電位の平均値を採用した。測定結果を表1に示す。

【0113】

< 砥粒の平均粒径の測定 >

マイクロトラック・ベル株式会社製の商品名：マイクロトラックMT3300EXII内に実施例1、4の各CMPスラリ（砥粒の含有量：0.2質量%）を適量投入し、砥粒の平均粒径の測定を行った。また、ベックマン・コールター株式会社製の商品名：N5内に実施例2、3及び比較例1、2の各CMPスラリ（砥粒の含有量：0.2質量%）を適量投入し、砥粒の平均粒径の測定を行った。表示された平均粒径値を砥粒の平均粒径（平均二次粒径）として得た。測定結果を表1に示す。

【0114】

< 研磨速度の測定 >

上述の各CMPスラリ（砥粒の含有量：0.2質量%）を用いて、下記研磨条件で、上述の価数の評価で用いた被研磨基板を研磨した。

[ CMP研磨条件 ]

研磨装置：MIRRA (APPLIED MATERIALS社製)

CMPスラリの流量：200 mL/min

研磨パッド：独立気泡を有する発泡ポリウレタン樹脂（ダウ・ケミカル日本株式会社製、型番IC1010）

研磨圧力：13 kPa (2.0 psi)

被研磨基板及び研磨定盤の回転数：被研磨基板 / 研磨定盤 = 93 / 87 rpm

研磨時間：1 min

ウエハの洗浄：CMP処理後、超音波を印加しながら水で洗浄し、さらに、スピンドライヤで乾燥させた。

【0115】

前記条件で研磨及び洗浄した酸化珪素膜の研磨速度（SiO<sub>2</sub>RR）を下記式より求めた。測定結果を表1に示す。研磨前後における酸化珪素膜の膜厚差は、光干渉式膜厚測定装置（フィルムトリクス株式会社製、商品名：F80）を用いて求めた。

$$\text{研磨速度 (RR)} = (\text{研磨前後での酸化珪素膜の膜厚差} [\text{nm}]) / (\text{研磨時間} : 1 [\text{min}])$$

【0116】

10

20

30

40

【表 1】

	3価の割合		pH	ゼータ電位	平均粒径	研磨速度
	価数A	価数B		[mV]	[nm]	[nm/min]
実施例1	0.17	0.32	3.9	55	155	705
実施例2	0.04	0.28	4.0	50	10	260
実施例3	0.05	0.21	3.0	45	15	363
実施例4	0.04	0.16	3.5	44	149	836
比較例1	0.05	0.11	4.2	69	32	20
比較例2	0.04	0.12	4.0	50	10	6

---

フロントページの続き

- (72)発明者 岩野 友洋  
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 松本 貴彬  
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 長谷川 智康  
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 久木田 友美  
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内

審査官 中田 剛史

- (56)参考文献 国際公開第2014/208414(WO, A1)  
国際公開第2016/006553(WO, A1)  
中国特許出願公開第101550318(CN, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 21/304