



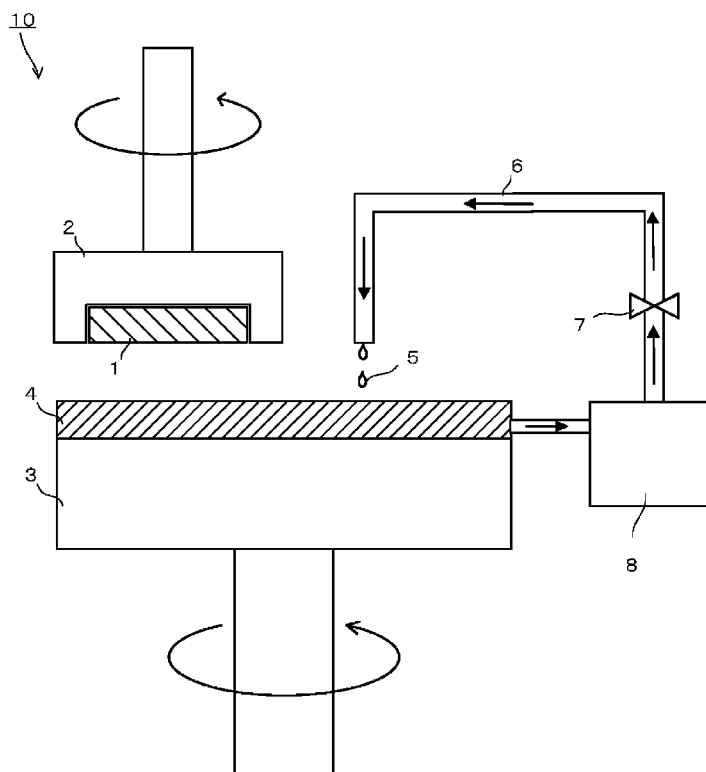
- (51) 国際特許分類 :
H01L 21/304 (2006.01) COM 3/14 (2006.01)
B24B 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 11/064786
- (22) 国際出願日 : 2011 年 6 月 28 日 (28.06.2011)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2010-156536 2010 年 7 月 9 日 (09.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (Asahi Glass Company, Limited.)
[JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 ;および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉野 有衣子 (YOSHINO Yuiko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 12 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人 : 小栗 昌平, 外 (OGURI Shohei et al); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (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, 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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: POLISHING AGENT AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称 : 研磨剤および研磨方法

[図1]



(57) ADSTRACT: Disclosed is a polishing agent (5) for polishing a surface to be polished of a polishing object (1), which contains first silicon oxide particles having an average primary particle diameter of 5-20 nm, second silicon oxide particles having an average primary particle diameter of 40-110 nm, and water. The ratio of the first silicon oxide particles relative to the total of the first silicon oxide particles and the second silicon oxide particles is 0.7-30% by mass.

(57) 要約 : 本発明は、研磨対象物 (1) の被研磨面を研磨するための研磨剤 (5) であって、平均一次粒子径が 5 ~ 20 nm の第 1 の酸化ケイ素微粒子と、平均一次粒子径が 40 ~ 110 nm の第 2 の酸化ケイ素微粒子と、水とを含み、かつ前記第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子の合計量に占める前記第 1 の酸化ケイ素微粒子の割合が 0.7 ~ 30 質量%である研磨剤に関する。



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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 : 研磨剤および研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨対象物の被研磨面を研磨するための研磨剤および研磨方法に関する。より詳しくは、研磨対象物被研磨面の研磨において、高速研磨が可能であり、かつ長時間使用時の安定性に優れる研磨剤およびそれを用いた研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 今後大きな伸びが期待されるLEDやパワーデバイス用の基材として、サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) や炭化ケイ素 (SiC)、窒化ガリウム (GaN) などの化合物単結晶ウェハの製造・加工技術が注目を集めている。これら基板上にはGaNなどの結晶薄膜を形成してデバイス化されるため、結晶学的にも低欠陥・高品質な表面が重要とされており、これら低欠陥・高平滑な表面を得るために、化学的機械的研磨 (Chemical Mechanical Polishing : 以下、CMPということもある。) 技術が注目されてきている。しかしながら、サファイア、SiC、GaNとも非常に硬度が高く、かつ化学的な安定性も高いため、特に品質を決める最終段階の研磨において、品質を確保しながら高効率で研磨することが困難であり、研磨工程が非常に長くなるという問題を抱えていた。

[0003] これら単結晶基板の品質を決める最終研磨にはこれまで多くの場合酸化ケイ素微粒子が用いられてきた。酸化ケイ素微粒子を用いて研磨効率 (研磨速度) を高める試みはこれまでもいくつかなされてきており、砥粒濃度を上げる (非特許文献1参照)、粒径の異なる2種類以上の砥粒を特定の割合で混合する (特許文献1、2参照)、研磨圧/回転速度を高める、などが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許第4 2 3 1 6 3 2 号公報

特許文献2：日本国特許第4 2 5 3 1 4 1 号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：「Scratch-free Dielectric CMP Process with Nano-colloidal Ceria Slurry」、P31-34、International Conference on Planarization/CMP Technology、November 19-21, 2009

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、酸化ケイ素微粒子を用いた単結晶基板の研磨において研磨剤は循環使用するのが一般的であり、長時間使用した際の安定性を考慮する必要があるが、砥粒濃度を高くすると、使用により砥粒が凝集し、研磨効率が大幅に低下しやすくなるため研磨剤を長時間使用した際の安定性が大きく低下するという問題がある。砥粒の混合についても、これまで提案されてきている混合比率では、研磨速度向上効果が限定的であるばかりでなく、長時間使用時の研磨剤安定性が悪くなることが課題として挙げられる。さらに、研磨条件を厳しくすれば、研磨速度は高めることができるものの、ウェハ形状やスクラッチなど研磨欠陥の問題を誘発しやすくなる。

[0007] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、研磨対象物の被研磨面をより高速度で研磨するとともに長時間使用時の安定性にも優れた研磨剤および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] 本発明は、以下の構成を有する研磨対象物の被研磨面を研磨するための研磨剤を提供する。

[0009] [1] 研磨対象物の被研磨面を研磨するための研磨剤であって、平均一次粒子径が5～20nmの第1の酸化ケイ素微粒子と、平均一次粒子径が40～110nmの第2の酸化ケイ素微粒子と、水とを含み、かつ前記第1の酸化ケイ素微粒子と第2の酸化ケイ素微粒子の合計量に占める前記第1の酸化ケ

イ素微粒子の割合が 0.7 ~ 30 質量%である研磨剤。

[2] 前記第 1 の酸化ケイ素微粒子および前記第 2 の酸化ケイ素微粒子が、ともにコロイダルシリカである前記 [1] に記載の研磨剤。

[3] 前記第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子の合計量に占める前記第 1 の酸化ケイ素微粒子の割合が 1 ~ 10 質量%である前記 [1] または [2] に記載の研磨剤。

[4] 前記第 2 の酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径が 45 ~ 100 nm である前記 [1] ~ [3] のいずれか一項に記載の研磨剤。

[5] 前記第 1 の酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径が 5 ~ 15 nm である前記 [1] ~ [4] のいずれか一項に記載の研磨剤。

[6] 前記研磨対象物が、修正モース硬度で表わされる硬度が 10 以上の単結晶基板である前記 [1] ~ [5] のいずれか一項に記載の研磨剤。

[001 0] 本発明は、また以下の構成を有する研磨対象物の被研磨面を研磨するための研磨方法を提供する。

[7] [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の研磨剤を研磨パッドに供給し、研磨対象物の被研磨面と前記研磨パッドとを接触させて、両者間の相対運動により研磨する研磨方法。

[8] 前記研磨パッドに供給され研磨に使用された研磨剤を回収し、前記回収した研磨剤を再び研磨パッドに供給する操作を繰り返し行うことで前記研磨剤を循環使用する前記 [7] 記載の研磨方法。

発明の効果

[001 1] 本発明の研磨剤およびこれを用いた研磨方法によれば、研磨対象物の被研磨面を高速度で研磨可能であり、さらに長時間安定して使用することができる。

図面の簡単な説明

[001 2] [図 1] 図 1 は、本発明の研磨方法に使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形態

[001 3] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0014] [研磨剤]

本発明に係る研磨剤は、研磨対象物の被研磨面を研磨するための研磨剤であって、平均一次粒子径が5～20nmの第1の酸化ケイ素微粒子と、平均一次粒子径が40～110nmの第2の酸化ケイ素微粒子と、水とを含み、かつ前記第1の酸化ケイ素微粒子と第2の酸化ケイ素微粒子の合計量に占める前記第1の酸化ケイ素微粒子の割合が0.7～30質量%である。

[001 5] 本発明の研磨剤において、第1の酸化ケイ素微粒子および第2の酸化ケイ素微粒子は研磨砥粒として用いられる。本発明の研磨剤においては、第1の酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径および第2の酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径をそれぞれ上記範囲とする。上記配合割合で研磨剤に配合することにより、研磨に際して、研磨砥粒として上記配合割合で大部分を占める大粒子径の第2の酸化ケイ素微粒子の間に少量存在する小粒子径の第1の酸化ケイ素微粒子により基板と砥粒間の摩擦力が上がるため高い研磨速度が得られるものである。また、大粒子径の第2の酸化ケイ素微粒子とともに小粒子径の第1の酸化ケイ素微粒子が上記配合割合のように少量存在することで水等の分散媒中での分散安定性の向上にも寄与して、長期使用時の安定性が得られるものである。

[001 6] (1) 第1の酸化ケイ素微粒子および第2の酸化ケイ素微粒子

本発明の研磨剤において、第1の酸化ケイ素微粒子および第2の酸化ケイ素微粒子は平均一次粒子径が異なる以外は同様の酸化ケイ素微粒子を用いることが可能であり、ともに種々の公知の方法で製造されるものを使用できる。例えば、四塩化ケイ素を酸素と水素の火炎中で気相合成したヒュームドシリカやケイ酸ナトリウムをイオン交換、もしくは中和後脱塩したコロイダルシリカまたはケイ素アルコキシドを液相で加水分解したコロイダルシリカ等の酸化ケイ素微粒子が挙げられる。これらのうちでも、本発明の研磨剤においては、品種の多様性の観点からケイ酸ナトリウムを出発原料とするコロイダルシリカがより好ましい。

[001 7] 本発明の研磨剤が含有する第 1 の酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径は、上記の通り 5 ~ 20 nm であるが、好ましくは 5 ~ 15 nm であり、より好ましくは 7 ~ 13 nm である。

5 nm より小さい第 1 の酸化ケイ素微粒子は、安定に存在出来ないおそれがあり、また 20 nm を超える第 1 の酸化ケイ素微粒子を用いると好ましい研磨速度を得られない可能性がある。

[001 8] また、本発明の研磨剤が含有する第 2 の酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径は、上記の通り 40 ~ 110 nm であるが、好ましくは 45 ~ 100 nm である。100 nm を超える第 2 酸化ケイ素微粒子を用いると、研磨対象物の被研磨面の面精度が悪くなるおそれがあり、40 nm より小さい第 2 酸化ケイ素微粒子を用いると好ましい研磨速度が得られない可能性がある。

[001 9] なお、本明細書において、酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径とは、窒素吸着 BET 法により測定される比表面積を、球状粒子の直径に換算したものである。

[0020] さらに、本発明の研磨剤における、上記第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子の配合割合は、上記の通り第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子の合計量に占める第 1 の酸化ケイ素微粒子の割合が 0.7 ~ 30 質量% となる配合割合であるが、この配合割合は、好ましくは 1 ~ 10 質量% であり、より好ましくは 3 ~ 10 質量% である。

[0021] 本発明の研磨剤中の第 1 の酸化ケイ素微粒子および第 2 の酸化ケイ素微粒子の含有量は、第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子の合計量として、研磨剤全質量に対して 10 ~ 50 質量% の範囲で研磨速度、均一性、材料選択性、分散安定性等を考慮して適宜設定することが好ましい。第 1 の酸化ケイ素微粒子および第 2 の酸化ケイ素微粒子の合計含有量が、研磨剤全質量に対して 10 質量% 未満では、十分な研磨速度が得られないことがあり、50 質量% を超えると、砥粒濃度の増加に見合った研磨速度の向上が認められず、また、研磨剤の粘性が上がり過ぎたり、研磨剤のゲル化を促進する場合がある。

[0022] さらに、本発明の研磨剤における第 1 の酸化ケイ素微粒子および第 2 の酸化ケイ素微粒子の合計含有量は、研磨剤全質量に対して 15 ~ 30 質量 % の範囲がより好ましい。

[0023] (2) 水

本発明の研磨剤が含有する水は、研磨砥粒である上記第 1 の酸化ケイ素微粒子および第 2 の酸化ケイ素微粒子を分散させるとともに、その他必要に応じて添加される任意成分を分散・溶解するための媒体である。水については、特に制限はないが、他の配合成分に対する影響、不純物の混入、pH 等への影響から、純水または脱イオン水が好ましい。水は研磨剤の流動性を制御する機能を有するので、その含有量は、研磨速度、平坦化特性等の目標とする研磨特性に合わせて適宜設定することができる。

[0024] 本発明の研磨剤において、水は、研磨剤全質量に対して 40 ~ 90 質量 % の範囲で含まれることが好ましい。水の含有量が、研磨剤全質量に対して 40 質量 % 未満では、研磨剤の粘性が高くなり流動性が損なわれる場合があり、90 質量 % を超えると、研磨砥粒である上記第 1 の酸化ケイ素微粒子および第 2 の酸化ケイ素微粒子の濃度が低くなり十分な研磨速度が得られないことがある。

[0025] (3) 研磨剤の調製および任意成分

本発明の研磨剤は、必須成分として含有する上記 (1) の第 1 の酸化ケイ素微粒子および第 2 の酸化ケイ素微粒子と、(2) の水を、例えば、上記配合量となるように秤量し、混合することにより調製できる。

ここで、上記第 1 の酸化ケイ素微粒子および第 2 の酸化ケイ素微粒子として、ともにコロイダルシリカを用いた場合、コロイダルシリカはあらかじめ酸化ケイ素微粒子が水に分散した状態で供給されるため、上記第 1 の酸化ケイ素微粒子を含むコロイダルシリカと、上記第 2 の酸化ケイ素微粒子を含むコロイダルシリカを所望の割合で混合し、適宜水によって希釈するだけで本発明の研磨剤として調製できる。

[0026] なお、本発明の研磨剤には、上記本発明の効果を損なわない範囲において

、上記（１）、（２）の必須成分以外に、通常の化学的機械的研磨用の研磨剤が含有するような任意成分を含有させてもよい。

[0027] （４）研磨対象物

本発明の研磨剤は、研磨対象物の被研磨面を研磨するための研磨剤であり、研磨対象物としては特に制限されない。具体的には、ガラス基板、シリコンウェハ、半導体デバイス配線基板、化合物単結晶基板等が挙げられる。これらのうちでも本発明の研磨剤は、化合物単結晶基板を研磨する際により大きな効果を上げることが可能であり、特に、修正モース硬度による硬度が１０以上の単結晶基板に用いることで、より高速研磨、長時間安定使用の効果が大きく期待できる。

[0028] 上記修正モース硬度が１０以上の単結晶基板として具体的には、サファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）基板（硬度：１２）、炭化ケイ素（ SiC ）基板（硬度：１３）、窒化ガリウム（ GaN ）基板（硬度：１３）等が挙げられる。本発明の研磨剤は、これらのなかでも、特にサファイア基板の研磨に好ましく用いられる。

[0029] [研磨方法]

本発明の研磨剤を用いて、研磨対象物の被研磨面を研磨する方法としては、研磨剤を研磨パッドに供給しながら、研磨対象物の被研磨面と研磨パッドとを接触させ、両者間の相対運動により研磨を行う研磨方法が好ましい。

[0030] 上記研磨方法において、研磨装置としては従来公知の研磨装置を使用することができる。図１に、本発明の実施形態に使用可能な、研磨剤を循環使用する研磨装置の一例を示し、以下に説明するが、本発明の実施形態に使用される研磨装置はこのような構造のものに限定されるものではない。

[0031] この研磨装置１０は、研磨対象物１を保持する研磨ヘッド２と、研磨定盤３と、研磨定盤３の表面に貼り付けられた研磨パッド４と、研磨剤５を貯留するタンク８と、タンク８から研磨剤供給ポンプ７を用いて、研磨パッド４に研磨剤５を供給する研磨剤供給配管６とを備えている。研磨装置１０は、研磨剤供給配管６から研磨剤５を供給しながら、研磨ヘッド２に保持された

研磨対象物 1 の被研磨面を研磨パッド4 に接触させ、研磨ヘッド2 と研磨定盤 3 とを相対的に回転運動させて研磨を行うように構成されている。

[0032] このような研磨装置 10 を用いて、研磨対象物 1 の被研磨面の研磨を行うことができる。ここで、研磨装置 10 は研磨対象物の片面を被研磨面として研磨する研磨装置であるが、例えば、研磨対象物の上下面に研磨装置 10 と同様の研磨パッドを配した両面同時研磨装置を使用して研磨対象物の被研磨面（両面）を研磨することも可能である。

[0033] 研磨ヘッド2 は、回転運動だけでなく直線運動をしてもよい。また、研磨定盤 3 および研磨パッド4 は、研磨対象物 1 と同程度また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2 と研磨定盤 3 とを相対的に移動させることにより、研磨対象物 1 の被研磨面の全面を研磨できるようにすることが好ましい。さらに、研磨定盤 3 および研磨パッド4 は回転運動を行なうものでなくてもよく、例えばベルト式で一方向に移動するものであってもよい。

[0034] このような研磨装置 10 の研磨条件には特に制限はないが、研磨ヘッド2 に荷重をかけて研磨パッド4 に押しつけることで、より研磨圧力を高め、研磨速度を向上させることも可能である。研磨圧力は 10 ~ 50 kPa 程度が好ましく、研磨速度の研磨対象物 1 の被研磨面内均一性、平坦性、スクラッチなどの研磨欠陥防止の観点から、10 ~ 40 kPa 程度がより好ましい。研磨定盤 3 および研磨ヘッド2 の回転数は、50 ~ 500 rpm 程度が好ましいがこれに限定されない。また、研磨剤 5 の供給量については、被研磨面構成材料や研磨剤の組成、上記各研磨条件等により適宜調整、選択されるが、例えば、直径 50 mm のウェハを研磨する場合には、概ね 5 ~ 300 cm³ / 分程度の供給量が好ましい。

[0035] 研磨パッド4 としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質樹脂、非多孔質樹脂などからなるものを使用することができる。また、研磨パッド4 への研磨剤 5 の供給を促進し、あるいは研磨パッド4 に研磨剤 5 が一定量溜まるようにするために、研磨パッド4 の表面に格子状、同心円状、らせ

ん状などの溝加工が施されていてもよい。

[0036] また、必要により、パッドコンディショナーを研磨パッド4の表面に接触させて、研磨パッド4表面のコンディショニングを行いながら研磨してもよい。

[0037] また、図1に示す研磨装置10は、研磨に使用した研磨剤5を研磨パッド4から回収する回収ユニット(図示せず)を有し、回収した研磨剤5がタンク8に輸送される構成となっている。タンク8に戻った研磨剤5は、再び研磨剤供給ポンプ7を用いて研磨剤供給配管6を経て研磨パッド4に供給される。研磨剤5は、このようにして循環使用される。

[0038] なお、本発明の研磨方法においては、研磨パッドに供給された研磨剤が研磨に使用された後上記同様に回収されるが1回の研磨使用毎に廃棄される、いわゆる掛け流し構成の研磨装置を使用することも可能である。

[0039] 研磨剤が循環使用される研磨方法は、研磨剤が1回の研磨使用毎に廃棄される研磨方法と比較して研磨剤の消費量を減らすことができるため好ましい。しかし、研磨の進行に伴い研磨により被研磨物成分が研磨剤に混入してくるため、従来の研磨剤では、研磨砥粒の凝集やゲル化を招きやすく、パッドの目詰まりを誘引して次第に研磨速度が低下するという問題があった。本発明の研磨剤によれば、上記研磨により発生する研磨物成分の混入によるゲル化や凝集が起こりにくく、循環使用時の研磨速度の低下が抑制される。

[0040] すなわち本発明の研磨剤は、初期の研磨速度が高く、かつ循環方式で用いた際の研磨速度の低下が抑制されるという特徴を有している。これにより研磨工程の効率が向上するだけでなく、研磨剤の消費量の低減や、パッドのドレッシングやフラッシングなどの頻度低減によるダウンタイムの短縮、更にはパッド消費量の削減にもつながり、研磨工程を効率的に行えるため、各種デバイス製造の量産性向上に与える意義は非常に大きいといえる。

実施例

[0041] 以下に本発明を実施例を用いて説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではない。例1～6は実施例、例7～12は比較例である。

[0042] [例 1]

第 1 の酸化ケイ素微粒子として平均一次粒子径が 10 nm のコロイダルシリカ（第 1 の酸化ケイ素微粒子の固形分濃度 40 質量 % の水分散液）と、第 2 の酸化ケイ素微粒子として平均一次粒子径が 80 nm のコロイダルシリカ（第 2 の酸化ケイ素微粒子の固形分濃度 40 質量 % の水分散液）を、第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子の合計量に占める第 1 の酸化ケイ素微粒子の配合割合が 1 質量 % となるような割合で混合し、十分に攪拌した。得られた混合液に、最終的に得られる研磨剤の全質量、すなわち、第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子の合計量と水の量との合計質量、に対する、第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子の合計量が、20 質量 % となるように、イオン交換水を添加して研磨剤を調製した。得られた研磨剤においては、第 1 の酸化ケイ素微粒子および第 2 の酸化ケイ素微粒子が砥粒成分である。

[0043] 表 1 に、上記例 1 で得られた研磨剤における、第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子からなる砥粒成分について、各酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径、配合割合を示した。例 1 および以下に示すいずれの例（2 ～ 12）も、研磨剤における砥粒成分：水の存在割合は 20 : 80（質量比）である。

なお、研磨剤に配合した酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径は、窒素吸着 BET 法により比表面積を測定して得られた値である。以下、例 2 ～ 12 に用いた酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径は全て同様の方法で測定して得られた値である。

[0044] [例 2 ～ 12]

例 1 と同様にして表 1 に示す平均一次粒子径の第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子とを砥粒成分として表 1 に示す組成となるように配合し、さらに研磨剤の全質量に対する、第 1 の酸化ケイ素微粒子と第 2 の酸化ケイ素微粒子の合計量、すなわち砥粒成分の配合量が、20 質量 % となるように水を添加して、例 2 ～ 例 12 の研磨剤を調製した。なお、用いた酸化

ケイ素微粒子は全てコロイダルシリカである。

[0045] [評価]

上記で得られた例 1〜例 12 の研磨剤の研磨特性を以下の方法により評価した。

研磨特性の評価としては、(1) 研磨剤を掛け流し使用した際の研磨速度の評価、(2) 研磨剤を循環使用した際の研磨速度の持続性の評価を行った。

[0046] < 被研磨物 >

(1)、(2) の評価ともに、被研磨物として、単結晶サファイア基板の 2 インチウエハ (信光社製、(0 0 0 1) 面、基板の厚み $420\text{ }\mu\text{m}$) を使用した。

[0047] < 研磨方法 >

研磨装置としては、SPEEDFAM社製卓上研磨装置を使用した。研磨パッドとしては、(1) 単層 IC1000 の K_groove (掛け流し使用) および (2) SUBA800-XY-groove (循環使用) (ともにニッタハース社製) を使用し、試験前に MEC100-PH3.5L (三菱マテリアル社製) および、ブラシを用いてコンディショニングを行った。

[0048] 研磨は、研磨剤の供給速度を (1) $10\text{ cm}^3/\text{分}$ (掛け流し使用)、(2) $100\text{ cm}^3/\text{分}$ (循環使用)、研磨定盤の回転数は 100 rpm とし、研磨圧力を 5 psi すなわち 34.5 kPa 、研磨時間は (1) 30 分 (掛け流し使用)、(2) 60 分 (循環使用) として行った。また、研磨剤循環使用時は 60 分ごとに上記サファイア基板を入れ替え、途中パッドコンディショニングは一切行わずに連続して研磨を行った。

[0049] < 研磨速度 >

研磨速度は、単位時間当たりの基板の厚さの変化量 ($\mu\text{m}/\text{hr}$) で評価した。具体的には、上記 (1)、(2) の評価に用いた単結晶サファイア基板について、厚みが既知の未研磨基板の質量と各時間研磨した後の基板質量とを測定し、その差から質量変化を求め、更に質量変化から求めた基板の厚

みの時間当たりの変化を下記の式を用いて算出した。

[0050] (研磨速度 (V) の計算式)

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

$$V = \Delta m / m_0 \times T O \times 60 / t$$

(式中、 Δm (g) は研磨前後の質量変化、 m_0 (g) は未研磨基板の初期質量、 m_1 (g) は研磨後基板の質量、 V は研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{hr}$)、 $T O$ は未研磨基板の基板厚み (μm)、 t は研磨時間 (min) を表す。)

[0051] < 初期研磨速度 >

まず、例 1 ～ 例 12 の研磨剤について、前記研磨方法 (1) に則り、掛け流し (非循環使用) 研磨剤条件での研磨速度を初期研磨速度として測定・算出した。なお、初期研磨速度は、例 7 で調製した平均一次粒子径が 80 nm の第 2 の酸化ケイ素微粒子のみを砥粒とした研磨剤の初期研磨速度を 1.00 としたときの比率を求めて表した。結果を表 1 に示す。

[0052] [表 1]

例	砥粒成分組成				評価
	第1のコロイダルシリカ		第2のコロイダルシリカ		初期研磨速度*
	平均一次 粒子径[nm]	配合量 [質量%]	平均一次 粒子径[nm]	配合量 [質量%]	
例1	10	1	80	99	1.12
例2	10	5	80	95	1.27
例3	10	10	80	90	1.24
例4	10	25	80	75	1.20
例5	17	5	80	95	1.18
例6	10	5	54	95	1.15
例7(比較例)	10	0	80	100	1.00
例8(比較例)	10	0.5	80	99.5	1.02
例9(比較例)	10	50	80	50	1.07
例10(比較例)	10	100	80	0	0.94
例11(比較例)	27	10	80	90	1.01
例12(比較例)	10	5	120	95	0.68

* 例 7 の研磨速度を 1.00 としたときの研磨速度比

[0053] < 研磨速度の持続性 >

次に研磨剤を循環して使用したときの研磨速度の持続性について以下の方法で評価した。研磨方法は前記（２）に則った方法であった。循環使用時の研磨剤の持続性は、６０分間毎に測定・算出した研磨速度が、初期の研磨速度（研磨開始から６０分間の研磨速度）に比べて１５％低下するまで研磨を行った際のサファイア基板の累積研磨量で評価した。例７の研磨剤の累積研磨量を１．００として、その比率によって表した。数値が１．００より大きければ、例７の研磨剤より研磨速度の維持性がよいことを示している。

ここで、ゲルとは分散系の一種で、ゾルのような液体分散媒のコロイドであるが、分散質のネットワークにより高い粘性を持ち流動性を失い、ゾルとは異なり、系全体としては固体状になった状態をいう。

[0054] [表2]

例	砥粒成分組成				評価
	第１のコロイダルシリカ		第２のコロイダルシリカ		研磨速度 持続性**
	平均一次 粒子径[nm]	配合量 [質量％]	平均一次 粒子径[nm]	配合量 [質量％]	
例１	１０	１	８０	９９	１.09
例２	１０	５	８０	９５	１.42
例３	１０	１０	８０	９０	１.20
例４	１０	２５	８０	７５	１.08
例７（比較例）	１０	０	８０	１００	１.00
例８（比較例）	１０	０.5	８０	99.5	１.00
例９（比較例）	１０	50	８０	50	ゲル化
例１０（比較例）	１０	100	８０	0	ゲル化

** 例７の累積研磨量を１．００としたときの累計研磨量比

[0055] 表１および表２からわかるように、本発明の粒子径の第１の酸化ケイ素微粒子および第２の酸化ケイ素微粒子を本発明の配合割合で含有する研磨剤は、比較例の研磨剤に比べて、研磨速度が大きく、また使用中の研磨速度の持続性がよい、すなわち長期使用安定性に優れている。

[0056] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の範囲と精神を逸脱することなく、様々な修正や変更を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2010年7月9日出願の日本特許出願2010-156536に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明によれば、研磨される研磨対象物、特に、サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 基板、炭化ケイ素 (SiC) 基板、窒化ガリウム (GaN) 基板等の硬度の高い化合物単結晶基板の被研磨面の高速研磨が可能となり、かつ研磨剤の長期使用安定性の向上が可能となる。これにより、これらの基板の生産性の向上に寄与することができる。

符号の説明

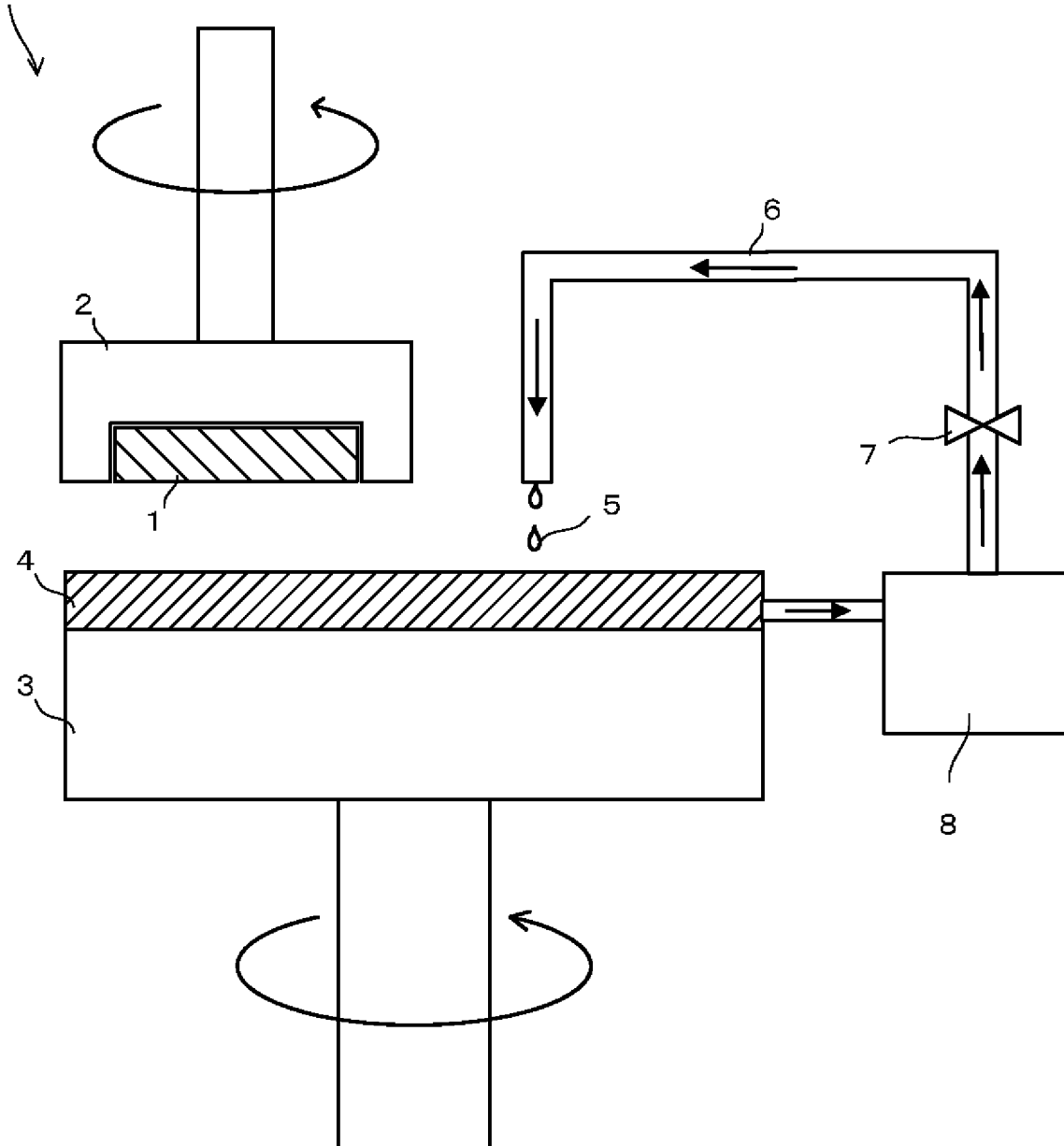
[0058] 1…研磨対象物、2…研磨ヘッド、3…研磨定盤、4…研磨パッド、5…研磨剤、6…研磨剤供給配管、7…研磨剤供給ポンプ、8…タンク、10…研磨装置

請求の範囲

- [請求項1] 研磨対象物の被研磨面を研磨するための研磨剤であって、平均一次粒子径が5～20nmの第1の酸化ケイ素微粒子と、平均一次粒子径が40～110nmの第2の酸化ケイ素微粒子と、水とを含み、かつ前記第1の酸化ケイ素微粒子と第2の酸化ケイ素微粒子の合計量に占める前記第1の酸化ケイ素微粒子の割合が0.7～30質量%である研磨剤。
- [請求項2] 前記第1の酸化ケイ素微粒子および前記第2の酸化ケイ素微粒子が、ともにコロイダルシリカである請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項3] 前記第1の酸化ケイ素微粒子と第2の酸化ケイ素微粒子の合計量に占める前記第1の酸化ケイ素微粒子の割合が1～10質量%である請求項1または2に記載の研磨剤。
- [請求項4] 前記第2の酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径が45～100nmである請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨剤。
- [請求項5] 前記第1の酸化ケイ素微粒子の平均一次粒子径が5～15nmである請求項1～4のいずれか一項に記載の研磨剤。
- [請求項6] 前記研磨対象物が、修正モース硬度で表わされる硬度が10以上の単結晶基板である請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨剤。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の研磨剤を研磨パッドに供給し、研磨対象物の被研磨面と前記研磨パッドとを接触させて、両者間の相対運動により研磨する研磨方法。
- [請求項8] 前記研磨パッドに供給され研磨に使用された研磨剤を回収し、前記回収した研磨剤を再び研磨パッドに供給する操作を繰り返し行うことで前記研磨剤を循環使用する請求項7記載の研磨方法。

[図1]

10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 0 1 1 / 0 6 4 7 8 6

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01 L21 /30 4 (2006.01) i , B24B3 7/0 0 (2006.01) i , C09K3/1 4 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922 - 1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996 - 2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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.
X Y	JP 2010-042509 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), claim 1; paragraphs [0018], [0034] to [0035] & JP 2002-30274 A & US 2003/0110711 A1 & EP 1287088 A & EP 2045307 A1 & WO 2001/085868 A1 & CA 2407800 A & TW 538111 B & CN 1434846 A & KR 10-2007-0087204 A & CA 2607856 A	1-5, 7 6, 8
Y	JP 2008-131001 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008), paragraph [0006] (Family: none)	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

14 July, 2011 (14.07.11)

Date of mailing of the international search report

02 August, 2011 (02.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064786

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-238891 A (Hi tachi Metal s, Ltd .), 15 Octobe r 2009 (15.10.2009), paragraph [0037] (Fami ly : none)	8
Y	JP 2008-192656 A (Ni tta Haas Inc.), 21 Augu st 2008 (21.08.2008), paragraph [0036] ; fig . 1 & US 2010/0025623 A1 & WO 2008/093450 A1 & DE 112007003303 T & CN 101632157 A & KR 10-2009-0128399 A	8
Y	JP 2008-163054 A (Kao Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), paragraph [0031] (Fami ly : none)	8
A	JP 4253141 B2 (Toshiba Corp.), 08 Apri l 2009 (08.04.2009), claim 1 & JP 2002-141314 A & JP 2008-98652 A & US 2002/0023389 A1 & TW 527660 B & KR 10-2002-0015282 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int .Cl. H01L21/304 (2006. 01) i , B24B37/00 (2006. 01) i , C09K3/14 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int .Cl. H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1 9 2 2 -
 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)
 年

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	JP 2010-042509 A (日産化学工業株式会社) 2010. 02. 25, 請求項 1], 段落 【0 0 1 8】 , 【0 0 3 4】 - 【0 0 3 5】	1 - 5 , 7
Y	& JP 2002-30274 A & US 2003/0110711 AI & EP 1287088 A & EP 2045307 AI & wo 2001/085868 AI & CA 2407800 A & TW 538111 B & CN 1434846 A & KR 10-2007-0087204 A & CA 2607856 A	6 , 8
Y	JP 2008-131001 A (日亜化学工業株式会社) 2008. 06. 05, 段落 【0 0 0 6】 (フアミリーなし)	6

? 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」
 I 「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

IT 「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」

IX 「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

1 4 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 8 . 2 0 1 1

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)

岩瀬 昌治

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

3 P

4 6 5 2

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 請求項の番号
Y	JP 2009-238891 A (日立金属株式会社) 2009. 10. 15 , 段落 b 0 3 7 】 (フアミリーなし)	8
Y	JP 2008-192656 A (ユッタ ' ハース株式会社) 2008. 08. 21 , 段落 b 0 3 6 】及び 図 1 】 & US 2010/0025623 AI & WO 2008/093450 AI & DE 112007003303 T & CN 101632157 A & KR 10-2009-0128399 A	8
Y	JP 2008-163054 A (花王株式会社) 2008. 07. 17 , 段落 b 0 3 1 】 (フアミリーなし)	8
A	JP 4253141 B2 (株式会社東芝) 2009. 04. 08 , 精求項 1 】 & JP 2002-141314 A & JP 2008-98652 A & US 2002/0023389 AI & TW 527660 B & KR 10-2002-0015282 A	1 - 8