

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028256 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
B24B 37/00 (2006.01)

(74) 代理人: 大渕 美千栄, 外 (OFUCHI, Michie et al.); 〒
1670051 東京都杉並区荻窪5丁目26番13号 荻窪
TMビル2階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/061428

(22) 国際出願日: 2008年6月24日 (24.06.2008)

(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2007-225415 2007年8月31日 (31.08.2007) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): JSR
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410
東京都中央区築地5丁目6番10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): 矢野剛史 (YANO,
Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地5丁目
6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 仕田裕貴
(SHIDA, Hirotaka) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築
地5丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 内
倉和一 (UCHIKURA, Kazuhito) [JP/JP]; 〒1048410 東
京都中央区築地5丁目6番10号 JSR株式会社内
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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書



A1

(54) Title: SET FOR PREPARATION OF AQUEOUS DISPERSION FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING AND METHOD FOR PREPARING AQUEOUS DISPERSION FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING

WO 2009/028256 A1

(54) 発明の名称: 化学機械研磨用水系分散体調製用セットおよび化学機械研磨用水系分散体の調製方法

(57) Abstract: Disclosed is a set for preparation of an aqueous dispersion for chemical mechanical polishing, which comprises a first composition containing a colloidal silica and a basic compound and having a pH of not less than 8 but not more than 10, and a second composition containing a poly(meth)acrylate and a basic compound and having a pH of not less than 11 but not more than 13.5. The set for preparation of an aqueous dispersion may further comprise a third composition containing an oxidizing agent.

(57) 要約: 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットは、コロイダルシリカおよび塩基性化合物を含み、pHが8以上10以下である、第1の組成物と、ポリ(メタ)アクリル酸塩および塩基性化合物を含み、pHが11以上13.5以下である、第2の組成物と、を備えている。さらに、酸化剤を含む、第3の組成物を備えることもできる。

明細書

化学機械研磨用水系分散体調製用セットおよび化学機械研磨用水系分散体の調製方法

技術分野

[0001] 本発明は、化学機械研磨用水系分散体調製用セットおよび化学機械研磨用水系分散体の調製方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置の高集積化、多層配線化に伴い、化学機械研磨による平坦化技術が注目されている。化学機械研磨を行う際に用いられる化学機械研磨用水系分散体(以下、「スラリー」ともいう。)には、通常研磨剤として砥粒が配合されている。砥粒としては、種々提案されているが、例えば、特開2003-289055号公報に記載のヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化セリウム等の無機粒子;ポリメチルメタクリレート等の有機粒子;それらを物理的または化学的に結合させた有機無機複合粒子等を挙げることができる。

[0003] ところで、スラリーには、砥粒だけではなく、その他必要に応じて酸化剤、有機酸、界面活性剤などの様々な成分が配合されている。そのため、従来のスラリーは、長期保存により砥粒の凝集を引き起こすなど、砥粒の分散安定性に問題があった。このように砥粒が凝集し沈降したスラリーは、化学機械研磨の性能を変化させてしまう。例えば、配線部分が過剰に研磨されることにより、「ディッシング」または「エロージョン」と呼ばれる凹部が形成されることがある。また、「スクランチ」と呼ばれるひつかき傷状の表面欠陥等を生じることもある。このように砥粒が凝集すると、一定品質のスラリーを提供することができない。特に濃縮された状態で化学機械研磨用水系分散体を提供する場合には、このような問題が顕著となり、その改善が求められていた。

[0004] また、銅または銅合金などの金属膜を化学機械研磨すると、「コロージョン」と呼ばれる腐食が発生することがある。このコロージョンの発生を抑制するために、一般にスラリーにベンゾトリアゾールなどの防食剤を添加することが行われている。しかしながら、この防食剤の生分解性が低いため、防食剤を含有するスラリー廃液は処理しにく

いという問題があった。そこで、防食剤を含有しないスラリーの開発が望まれていた。

発明の開示

- [0005] 本発明の目的は、化学機械研磨による被研磨面の平坦化工程においてディッシング、エロージョン、スクラッチおよびコロージョンなどの表面欠陥が抑えられる化学機械研磨用水系分散体の調製方法、および濃縮状態においても長期保存安定性に優れる化学機械研磨用水系分散体調製用セットを提供することにある。
- [0006] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットは、コロイダルシリカおよび塩基性化合物を含み、pHが8以上10以下である、第1の組成物と、ポリ(メタ)アクリル酸塩および塩基性化合物を含み、pHが11以上13.5以下である、第2の組成物と、を備えている。
- [0007] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットにおいて、さらに、前記第2の組成物は、界面活性剤を含むことができる。
- [0008] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットにおいて、前記界面活性剤は、アセチレングリコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物およびアセチレンアルコールから選ばれる少なくとも1種であることができる。
- [0009] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットにおいて、さらに、前記第2の組成物は、酸性化合物を含むことができる。
- [0010] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットにおいて、前記酸性化合物は、キノリンカルボン酸、キノリン酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸およびリンゴ酸から選ばれる少なくとも1種であることができる。
- [0011] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットにおいて、前記コロイダルシリカの平均二次粒子径は、30nm～100nmであることができる。
- [0012] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットにおいて、前記ポリ(メタ)アクリル酸塩の重量平均分子量は、500,000～3,000,000であることができる。
- [0013] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットにおいて、さらに、酸化剤を含む、第3の組成物を備えることができる。
- [0014] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体の調製方法は、コロイダルシリカおよび塩基性化合物を含み、pHが8以上10以下である、第1の組成物と、ポリ(メタ)アクリ

ル酸塩および塩基性化合物を含み、pHが11以上13.5以下である、第2の組成物と、を混合して、pHが8以上12以下の化学機械研磨用水系分散体を調製するというものである。

[0015] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体の調製方法において、さらに、酸化剤を含む、第3の組成物を混合して、pHが8以上12以下の化学機械研磨用水系分散体を調製することができる。

[0016] 本発明によれば、第1の組成物と第2の組成物を別々に保管することができるため、第1の組成物に含まれるコロイダルシリカの凝集を防ぐことができる。第1の組成物は、コロイダルシリカの凝集を引き起こす成分を排除し、塩基性化合物を添加することによりpHを8～10に調整したものである。pHが8～10の範囲内にあると、コロイダルシリカと塩基性化合物の反応を抑制することができ、さらに²⁹Si-NMRスペクトルの²⁹Siに由来するシグナル面積から算出されるシラノール基数を適正值に維持できるなどコロイダルシリカの変質を防ぐことができる。したがって、第1の組成物を濃縮させた状態においてもコロイダルシリカの長期安定性を確保することができる。

[0017] 一方、第2の組成物は、ポリ(メタ)アクリル酸塩を含んでおり、塩基性化合物を添加することによりpHを11～13.5に調整したものである。第2の組成物のpHが11～13.5の範囲内にあると、第1の組成物と第2の組成物とを混合して、pH8～12の化学機械研磨用水系分散体を調製することができる。こうして得られた化学機械研磨用水系分散体は、塩基性を示すため、金属膜のコロージョンの発生を抑制することができ、ベンゾトリアゾールのような防食剤を添加する必要がない。また、コロイダルシリカの凝集や変質が少ないため、被研磨面の平坦化工程においてディッシング、エロージョンないしスクラッチをはじめとした表面欠陥を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本実施形態に係る化学機械研磨装置の概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットは、コロイダルシリカおよび塩基性化合物を含み、pHが8以上10以下である、第1の組成物と、ポリ(メタ)アクリル酸塩および塩基性化合物を含み、pHが11以上13.5以下である、第2の組成物

と、を備えている。

[0020] 以下、本発明に好適な実施形態について、詳細に説明する。

[0021] 1. 第1の組成物

本実施形態に係る第1の組成物は、コロイダルシリカおよび塩基性化合物を含む。

第1の組成物の液性は、コロイダルシリカの分散安定性を確保する観点から、pH8～10の弱塩基性に調整する。以下、各成分について詳細に説明する。

[0022] 1. 1 コロイダルシリカ

第1の組成物に用いられるコロイダルシリカとして、精製により不純物を除去した無機コロイド法等により合成されたコロイダルシリカを挙げることができる。

[0023] 上記コロイダルシリカの平均一次粒子径は、好ましくは20～40nmであり、より好ましくは25～35nmである。また、上記コロイダルシリカの平均二次粒子径は、好ましくは30～100nmであり、より好ましくは40～80nmである。上記範囲内の平均粒子径を有するコロイダルシリカを用いると、良好な被研磨面と研磨速度とのバランスを図ることができる。

[0024] コロイダルシリカの平均一次粒子径は、例えば、透過型電子顕微鏡IH-7650(株式会社日立製作所製)により観察した非会合コロイダルシリカ粒子を約50個ランダムに抽出して各々の粒子径を求め、その平均値で表すことができる。

[0025] コロイダルシリカの平均二次粒子径は、例えば、動的光散乱式LB550(株式会社堀場製作所製)により、動的光散乱法を用いて測定することができる。この平均二次粒子径は、一次粒子が凝集して形成された二次粒子の粒子径を示している。コロイダルシリカは、被研磨面に対して機械的研磨作用を及ぼす際に、通常二次粒子を形成している。

[0026] 第1の組成物に含有されるコロイダルシリカのシラノール基数は、²⁹Si-NMRスペクトルのシグナル面積から算出される。

[0027] 前記第1の組成物に含有されるコロイダルシリカの²⁹Si-NMRスペクトルは、シリカ粒子を含有する化学機械研磨用水系分散体、あるいは化学機械研磨用水系分散体から遠心分離や限外濾過などの公知の方法により回収されたシリカ粒子成分、シリカ粒子の分散体、シリカ粒子を公知の方法を用いて測定することにより得ることができる

。このようにして得られた²⁹Si-NMRスペクトルの²⁹Siに由来するシグナル面積から、下記式(1)の計算式によりシラノール基数を算出することができる。

- [0028] 前記第1の組成物に含有されるコロイダルシリカの²⁹Si-NMRスペクトルをピーク分離処理によってピーク分離し、テトラメチルシランのシリコン原子を0ppmとした場合のケミカルシフトが約-84ppmのピークをQ1と判断し、そのシグナル面積をa₁、約-92ppmのピークをQ2と判断し、そのシグナル面積をa₂、約-101ppmのピークをQ3と判断し、そのシグナル面積をa₃、約-111ppmのピークをQ4と判断し、そのシグナル面積をa₄とする。
- [0029] 一般的にQ1は酸素原子に隣接するシリコン原子の配位数が1のシリコン原子に由来すると考えられており、組成式としてSiO_{1/2}(OH)₃と表現でき、その式量は87.11g/molである。Q2は酸素原子に隣接するシリコン原子の配位数が2のシリコン原子に由来すると考えられており、組成式としてSiO(OH)₂と表現でき、その式量は78.10g/molである。Q3は酸素原子に隣接するシリコン原子の配位数が3のシリコン原子に由来すると考えられており、組成式としてSiO_{3/2}(OH)と表現でき、その式量は69.09g/molである。Q4は酸素原子に隣接するシリコン原子の配位数が4のシリコン原子に由来すると考えられており、組成式としてSiO₂と表現でき、その式量は60.08g/molである。
- [0030] シリコン原子の配位数と、前記シグナル面積a₁、a₂、a₃、a₄およびQ1、Q2、Q3、Q4成分の式量から、シリカ粒子に含まれるシラノール基数は下記一般式(1)にしたがって算出することができる。
- [0031] [数1]

$$\text{シラノール基数} = \frac{\{(a_1 \times 3) + (a_2 \times 2) + (a_3 \times 1)\} \times N_A}{(a_1 \times 87.11) + (a_2 \times 78.10) + (a_3 \times 69.09) + (a_4 \times 60.08)} \quad \dots (1)$$

- [0032] ここで、N_Aはアボガドロ数:6.022×10²³を表す。
- [0033] 上記コロイダルシリカのシラノール基数は、好ましくは3.0×10²³個/g以上4.0×10²³個/g以下であり、より好ましくは3.6×10²³個/g以上3.8×10²³個/g以下である。²⁹Si-NMRスペクトルのシグナル面積から算出されるシラノール基数が上記

範囲内である場合、シリカ粒子が緻密であるためにシリカ粒子の強度が向上し、十分な研磨速度が得られる。さらに、適度な量のシラノール基が水系分散媒と相互作用することで安定化され、シリカ粒子が化学機械研磨用水系分散体中で安定的に分散することが可能となり、研磨の際に欠陥の原因となる凝集が発生しない。シラノール基量が上記範囲を超えると、シリカ粒子の緻密度が不十分で変質している場合があり、十分な研磨速度が得られず、スクラッチなどの欠陥が発生するため好ましくない。一方、シラノール基数が上記範囲未満である場合、シリカ粒子の化学機械研磨用水系分散体中の安定性に劣り、粒子の凝集が発生し、研磨の際に被研磨物にスクラッチなどの欠陥が発生するため好ましくない。

[0034] なお、後述するように、第1の組成物には塩基性化合物を添加する必要がある。この塩基性化合物とコロイダルシリカの表面に突出しているシラノール基は、イオン交換作用または水素結合作用といった相互作用を及ぼすことが知られている。これにより、コロイダルシリカの変質が起こることがあり、スクラッチをはじめとする被研磨面の表面欠陥を助長してしまうことがある。コロイダルシリカのシラノール基数が上記範囲内にあると、上記の相互作用を小さくすることができ、コロイダルシリカの変質を抑制することができる。

[0035] 第1の組成物に用いられるコロイダルシリカの添加量は、第1の組成物の質量に対して好ましくは2～30質量%であり、より好ましくは10～20質量%である。コロイダルシリカの添加量が2質量%未満であると、十分な研磨速度を有する化学機械研磨用水系分散体を得ることができず実用的ではない。一方、コロイダルシリカの添加量が20質量%を超えると、第1の組成物においてコロイダルシリカの凝集体を形成しやすくなり、被研磨面のスクラッチなどの表面欠陥が発生することがある。

[0036] 1. 2 塩基性化合物

第1の組成物に用いられる塩基性化合物は、第1の組成物の液性を弱塩基性(pH 8～10)に保つために必要な成分である。

[0037] 第1の組成物に用いられる塩基性化合物としては、有機塩基または無機塩基を挙げることができる。有機塩基としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン等を挙げができる。無機塩基としては、アンモニア、水酸化カリウム、水酸

化ナトリウム等を挙げることができる。これらの塩基性化合物の中では、無機塩基のアンモニアまたは水酸化カリウムが好ましく、水酸化カリウムが特に好ましい。

[0038] 第1の組成物に用いられる塩基性化合物の添加量は、第1の組成物の液性を塩基性(pH8~11)に保つために必要な量を添加すればよく、特に規定されない。

[0039] 1. 3 分散媒

分散媒としては、例えば、水、水およびアルコールの混合媒体、水および水と相溶性の有機溶媒を含む混合媒体等が挙げられる。これらのうち、水または水およびアルコールの混合媒体を用いることが好ましく、水を用いることが特に好ましい。

[0040] 1. 4 pH

第1の組成物のpHは、好ましくは8~10であり、より好ましくは8.5~9である。pHが8未満であると、第2の組成物と混合した際にpHが安定せず、研磨性能に支障をきたすことがある。pHが10を超えると、第1の組成物に含有されるコロイダルシリカの²⁹Si-NMRスペクトルのシグナル面積から算出されるシラノール基数が増加するなどコロイダルシリカが変質することがあり、本来の機能を発揮できない場合がある。

[0041] 2. 第2の組成物

本実施形態に係る第2の組成物は、ポリ(メタ)アクリル酸塩および塩基性化合物を含む。第2の組成物の液性は、第1の組成物と第2の組成物とを混合した化学機械研磨用水系分散体の液性を塩基性に保つ観点から、pH11~13.5の塩基性に調整する。以下、各成分について詳細に説明する。

[0042] 2. 1 ポリ(メタ)アクリル酸塩

第2の組成物にポリ(メタ)アクリル酸塩を添加することにより、大きなプロセスマージン(最適研磨時間を大きく超えて化学機械研磨を行っても、被研磨面の表面状態が悪化しない水系分散体の性能をいう。)の化学機械研磨用水系分散体を得ることができる。

[0043] ポリ(メタ)アクリル酸塩に含有される対陽イオンとしては、例えば、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン等を挙げることができる。これらのうち、ポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム、ポリ(メタ)アクリル酸カリウムを特に好ましく用いることができる。

[0044] ポリ(メタ)アクリル酸塩の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、展開溶媒を水として測定したポリエチレングリコール換算の値として、好ましくは500,000～3,000,000であり、より好ましくは1,000,000～2,000,000である。この範囲の重量平均分子量とすることにより、さらに大きなプロセスマージンの化学機械研磨用水系分散体を得ることができる。重量平均分子量が500,000未満であると、例えば、PETEOS膜などの絶縁膜に対する研磨速度が著しく低下し、被研磨面の平坦化を達成することが困難となる。一方、3,000,000を超えると、絶縁膜に対する研磨速度は十分であるが、分子量が大きすぎるため製造上ろ過することが困難となり実用的ではない。

[0045] ポリ(メタ)アクリル酸塩の添加量は、第2の組成物の質量に対して好ましくは0.1～5質量%であり、より好ましくは0.5～3質量%である。この範囲の含有量とすることにより、大きなプロセスマージンの化学機械研磨用水系分散体を得ることができる。

[0046] 例えば、ポリ(メタ)アクリル酸塩がポリ(メタ)アクリル酸アンモニウムであって、その重量平均分子量が1,000,000～2,000,000の範囲内にあり、添加量が第2の組成物の重量に対して0.5～3質量%であることにより、大きなプロセスマージンを確実に達成できる化学機械研磨用水系分散体を得ることができる。

[0047] 2. 2 塩基性化合物

第2の組成物に用いられる塩基性化合物は、第2の組成物の液性を塩基性(pH11～13.5)に保つために必要な成分である。

[0048] 第2の組成物に用いられる塩基性化合物としては、第1の組成物と同様に有機塩基または無機塩基を挙げることができる。有機塩基としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン等を挙げることができる。無機塩基としては、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等を挙げることができる。これらの塩基性化合物の中では、無機塩基のアンモニアまたは水酸化カリウムが好ましく、水酸化カリウムが特に好ましい。

[0049] 第2の組成物に含まれる塩基性化合物は、第1の組成物に含まれる塩基性化合物と同じものを用いることが好ましい。同じ塩基性化合物を用いることにより、第1の組成物と第2の組成物とを混合して化学機械研磨用水系分散体を調製する際に、コロイ

ダルシリカの凝集体の発生を極力抑えることができる。

[0050] 第2の組成物に用いられる塩基性化合物の添加量は、第2の組成物の液性を塩基性(pH11～13.5)に保つために必要な量を添加すればよく、特に規定されない。

[0051] 2.3 分散媒

分散媒としては、例えば、水、水およびアルコールの混合媒体、水および水と相溶性の有機溶媒を含む混合媒体等が挙げられる。これらのうち、水または水およびアルコールの混合媒体を用いることが好ましく、水を用いることが特に好ましい。

[0052] 2.4 その他の添加剤

第2の組成物には、上記成分のほかに界面活性剤、酸性化合物等を添加することができる。

[0053] 2.4.1 界面活性剤

界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を用いることができる。これらのうち、好ましくはアニオン性界面活性剤または非イオン性界面活性剤を用いることができ、より好ましくは非イオン性界面活性剤を用いることができる。

[0054] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール型界面活性剤、アセチレングリコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、アセチレンアルコール等を挙げることができる。これらのうち、分子内に三重結合を有する化合物であることが好ましく、例えばアセチレングリコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、アセチレンアルコールを挙げることができる。

[0055] アニオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩、含フッ素系界面活性剤などを挙げることができる。カルボン酸塩としては、例えば、脂肪酸石鹼、アルキルエーテルカルボン酸塩等を挙げることができる。スルホン酸塩としては、例えば、アルキルベンゼンズルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩などを挙げることができる。硫酸エステル塩としては、例えば、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等を挙げることができる。リン酸エステル塩としては、例えば、アルキルリン酸エステル塩等を挙げができる。含

フッ素系界面活性剤としてはパーフルオロアルキル化合物等を挙げることができる。

これらのアニオン性界面活性剤の中では、含フッ素系界面活性剤が特に好ましい。

[0056] これらの界面活性剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0057] 界面活性剤の添加量は、第2の組成物の質量に対して好ましくは0.01～5質量%であり、より好ましくは0.05～2質量%であり、特に好ましくは0.1～1質量%である。界面活性剤の添加量が上記範囲内にあると、適度な研磨速度と良好な被研磨面との両立を達成することができる。

[0058] 2. 4. 2 酸性化合物

酸性化合物としては、炭素数4以上の有機酸を用いることが好ましい。炭素数4以上の有機酸のうち、炭素数4以上の脂肪族有機酸および複素環を有する有機酸であることがより好ましい。

[0059] 上記炭素数4以上の脂肪族有機酸としては、炭素数4以上の脂肪族多価カルボン酸、炭素数4以上のヒドロキシル酸などが好ましい。上記炭素数4以上の脂肪族多価カルボン酸として、例えば、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸などの2価の有機酸を挙げることができる。上記炭素数4以上のヒドロキシル酸としては、例えば、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などを挙げることができる。

[0060] 上記複素環を有する有機酸としては、例えば、キノリンカルボン酸、ピリジンカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、ピラジンカルボン酸などを挙げることができる。これらのうち、キナルジン酸(例えば、2-キノリンカルボン酸)、キノリン酸(例えば、2, 3-ピリジンジカルボン酸)、2価の有機酸(例えば、マレイン酸、クエン酸)、ヒドロキシル酸(例えば、リンゴ酸、マロン酸)がより好ましく、キナルジン酸、キノリン酸が特に好ましい。

[0061] 上記酸性化合物の添加量は、第2の組成物の質量に対して、好ましくは0.01～5質量%であり、より好ましくは0.05～2質量%である。この範囲内の添加量であれば、研磨速度と良好な被研磨面とのバランスを図ることができる。

[0062] 第2の組成物において、酸性化合物がキノリンカルボン酸、キノリン酸、2価の有機酸(但しキノリン酸を除く。)、およびヒドロキシル酸から選ばれる少なくとも1種であり、

その添加量が0.05～2質量%であることがより好ましい。これにより、研磨速度と良好な被研磨面とのバランスをより良好に保つことができる。また、酸性化合物がキノリンカルボン酸、キノリン酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸、およびリンゴ酸から選ばれる少なくとも1種であり、その添加量が0.05～2質量%であることが特に好ましい。これにより、研磨速度と良好な被研磨面とのバランスをさらに良好に保つことができる。これらの酸性化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0063] 2. 5 pH

第2の組成物のpHは、好ましくは11以上13.5以下であり、より好ましくは12以上13.5以下であり、特に好ましくは12.5以上13.5以下である。第2の組成物のpHが11未満であると、第1の組成物と第2の組成物とを混合した際に中和反応が起り、その際に発生した中和熱によりコロイダルシリカが不安定となり凝集することがある。第2の組成物のpHが13.5を超えると、第1の組成物と第2の組成物とを混合した際にコロイダルシリカが不安定となり凝集することがある。いずれにしても、上記pHの範囲を外れると、第1の組成物と第2の組成物とを混合して得られる化学機械研磨用水系分散体中にコロイダルシリカの凝集体が発生することがある。これは、被研磨面のスクラッチなどの表面欠陥を引き起こす原因となるので好ましくない。

[0064] 3. その他の添加剤

3. 1 酸化剤

第1の組成物または第2の組成物には、さらに酸化剤を添加することができる。例えば、被研磨面が銅膜である場合、銅は展性や延性に富む金属であるため、銅膜は研磨しづらい。そこで、酸化剤により銅膜の表面を酸化させて、比較的脆い酸化銅の膜を形成することにより研磨速度を上げることができる。

[0065] 酸化剤としては、例えば、過硫酸塩、過酸化水素、無機酸、有機過酸化物、多価金属塩等を挙げることができる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどが挙げられる。無機酸としては、硝酸、硫酸等を挙げることができる。有機過酸化物としては、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルハイドロパーオキサイド等を挙げることができる。多価金属塩としては、過マンガン酸化合物、重クロム酸化合物等を挙

げることができ、具体的には、過マンガン酸化合物としては、過マンガン酸カリウム等を挙げることができ、重クロム酸化合物としては、重クロム酸カリウム等を挙げができる。

[0066] これらのうち、過酸化水素、過硫酸塩および無機酸が好ましく、特に過酸化水素が好ましい。

[0067] 酸化剤の添加量は、第1の組成物の質量に対して、好ましくは0.1～10質量%であり、より好ましくは0.5～5質量%である。第2の組成物の質量に対して好ましくは0.1～10質量%であり、より好ましくは0.5～5質量%である。この範囲の添加量とすることにより、研磨速度と良好な被研磨面とのバランスを図ることができる。

[0068] 本実施形態に係る第1の組成物または第2の組成物に酸化剤を直接添加するではなく、さらに酸化剤を含む第3の組成物を別に用意して、化学機械研磨用水系分散体調製用セットとして使用することもできる。第1の組成物または第2の組成物に添加する成分によっては、酸化剤の機能を劣化させことがある。このような場合、酸化剤を含む第3の組成物を別のキットとして用意しておけば、酸化剤の機能の劣化を防ぐことができる。

[0069] 酸化剤として過酸化水素を用いる場合には、過酸化水素の酸化剤としての機能を促進させる機能または研磨速度をより向上させる機能を有する適当な多価金属イオンを含有させてもよい。酸化剤が過酸化水素である場合、その添加量が0.01～5質量%であることにより、研磨速度と良好な被研磨面とのバランスをより確実に達成することができる。

[0070] 3. 2 防食剤

第1の組成物または第2の組成物には、防食剤を添加する必要はない。すなわち、第1の組成物のpHを8～10に、第2の組成物のpHを11～13.5に制御しておけば、第1の組成物と第2の組成物とを混合してなる化学機械研磨用水系分散体の液性を塩基性(pH8～12)に保つことができる。これにより、被研磨面のコロージョンの発生を抑制することができるため、第1の組成物や第2の組成物にベンゾトリアゾールやその誘導体などの防食剤を添加する必要がない。

[0071] 4. 化学機械研磨用水系分散体の調製方法

上記第1の組成物および上記第2の組成物、必要に応じて上記第3の組成物や純水を混合することにより、化学機械研磨用水系分散体を調製することができる。各組成物の混合量は、混合することにより得られる化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して各組成物中に含まれる各成分が所望の濃度となるように決定される。

[0072] 具体的には、混合することにより得られる化学機械研磨用水系分散体の全質量に対して、コロイダルシリカの含有量;0.01～10質量%、ポリ(メタ)アクリル酸塩の含有量;0.001～2質量%、界面活性剤の含有量;0.001～2質量%、酸性化合物の含有量;0.01～5質量%、酸化剤の含有量;0.005～5質量%となるように上記第1の組成物、上記第2の組成物、上記第3の組成物、純水の混合量を決定すればよい。
。

[0073] 5. 化学機械研磨方法

5. 1 化学機械研磨装置

図1は、化学機械研磨装置の概略図を示している。図1に示すように、化学機械研磨装置100は、スラリー供給ノズル12から化学機械研磨用水系分散体(スラリー16)を供給し、かつ研磨布18が貼付されたターンテーブル20を回転させながら、半導体基板10を保持したトップリング22を当接させることにより行う。なお、図1には、水供給ノズル14およびドレッサー24も併せて示してある。

[0074] トップリング22の研磨荷重は、10～1,000gf/cm²(0.98～98kPa)の範囲内で選択することができ、好ましくは30～500gf/cm²(2.94～49kPa)である。また、ターンテーブル20およびトップリング22の回転数は10～400rpmの範囲内で適宜選択することができ、好ましくは30～150rpmである。スラリー供給ノズル12から供給されるスラリー16の流量は、10～1,000ml/分の範囲内で選択することができ、好ましくは50～400ml/分である。

[0075] 本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットにより得られる化学機械研磨用水系分散体を用いて被研磨面の化学機械研磨を実施する際には、市販の化学機械研磨装置、具体的には、株式会社荏原製作所製、型式「EPO-112」、「EPO-222」;ラップマスターSFT社製、型式「LGP-510」、「LGP-552」;アプライドマテリアル社製、型式「Mirra」等を用いて所定の研磨条件で研磨することができる。

[0076] 5. 2 化学機械研磨用水系分散体の調製方法

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットは、それを構成する第1の組成物と第2の組成物、さらに必要に応じて酸化剤を含む第3の組成物とを混合することにより、化学機械研磨用水系分散体を調製することができる。かかる混合方法として、以下の態様を探ることができる。

[0077] (1) 第1の組成物および第2の組成物、さらに必要に応じて酸化剤を含む第3の組成物をあらかじめ混合し、化学機械研磨用水系分散体を調製しておく。この化学機械研磨用水系分散体をスラリー供給ノズル12から上記の流量でターンテーブル20上へ供給することができる。

[0078] (2) 第1の組成物または第2の組成物のいずれか一方と、酸化剤を含む第3の組成物をあらかじめ混合し、それぞれの組成物を個別にスラリー供給ノズル12からターンテーブル20上へ供給し、ターンテーブル上でそれらを混合することができる。

[0079] (3) 第1の組成物、第2の組成物、酸化剤を含む第3の組成物をそれぞれ個別にスラリー供給ノズル12からターンテーブル20上へ供給し、ターンテーブル上でそれらを混合することができる。

[0080] ここでいう「組成物をあらかじめ混合する」とは、ターンテーブル20上に組成物を個別に供給しターンテーブル20上において研磨しながら混合する方法以外の混合方法を意味し、例えば、調合タンク内混合、供給ライン中混合等を挙げることができる。また、分散媒はあらかじめ各組成物と混合される。

[0081] 上記の(1)ないし(3)の混合方法により調製された化学機械研磨用水系分散体のpHは、好ましくは8～12であり、より好ましくは8～10である。pHが上記範囲内にあると、金属膜におけるコロージョンの発生を抑制することができ、金属膜、バリアメタル膜および絶縁膜のいずれの膜についても良好な研磨性能を有することができる。

[0082] 5. 3 化学機械研磨方法

本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットは、半導体装置を製造する広範囲な化学機械研磨工程に適用することができるが、特に銅を配線材料とするダマシン配線形成工程に好適に使用できる。銅を配線材料とするダマシン配線形成工程は、配線となるべき部分に溝を形成した絶縁膜(溝部を含む。)にバリアメタル膜を

形成した後、配線材料である銅を堆積させ、余剰の銅を除去する工程(第1研磨処理工程)および溝部以外のバリアメタル膜を除去する工程(第2研磨処理工程)、さらに絶縁膜部分を若干研磨する工程(第3研磨処理工程)を経ることにより平坦なダマシン配線を得るものである。本発明に係る化学機械研磨用水系分散体調製用セットは、上記第1ないし第3研磨処理工程のいずれの工程においても適用することができる。

[0083] なお、上記「銅」とは、純銅の他、銅とアルミニウム、シリコン等との合金であって、銅の含有量が95質量%以上のものをも含む概念である。

[0084] また、上記「バリアメタル」とは、例えば、タンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタン、窒化タングステン等から構成されるものをいう。

[0085] 6. 実施例

6. 1 コロイダルシリカ粒子を含む水系分散体の調製

(a)コロイダルシリカ粒子C1を含む水分散体の調製

濃度25質量%のアンモニア水70質量部、イオン交換水40質量部、エタノール170質量部およびテトラエトキシシラン20質量部を、フラスコに仕込み、回転速度180rpmで攪拌しながら80°Cに昇温した。温度を80°Cに維持しながら攪拌を2時間継続した後、室温まで冷却した。これにより、コロイダルシリカ粒子のアルコール分散体を得た。次いで、ロータリーエバボレータを用い、得られた分散体の温度を80°Cに維持しながらイオン交換水を添加しつつアルコールを除去する操作を数回繰り返した。この操作により、コロイダルシリカ粒子C1を20質量%含む水分散体を調製した。

[0086] この水系分散体に含まれるコロイダルシリカ粒子C1の平均一次粒子径は25nmであり、平均二次粒子径は40nmであり、平均会合度は1.6であった。

(b)コロイダルシリカ粒子C2を含む水分散体の調製

濃度25質量%のアンモニア水65質量部、イオン交換水40質量部、エタノール175質量部およびテトラエトキシシラン25質量部を、フラスコに仕込み、回転速度180rpmで攪拌しながら80°Cに昇温した。温度を80°Cに維持しながら攪拌を2時間継続した後、室温まで冷却した。これにより、コロイダルシリカ粒子のアルコール分散体を得た。次いで、ロータリーエバボレータを用い、得られた分散体の温度を80°Cに維持し

ながらイオン交換水を添加しつつアルコールを除去する操作を数回繰り返した。この操作により、コロイダルシリカ粒子C2を20質量%含む分散体を調製した。

[0088] この水系分散体に含まれるコロイダルシリカ粒子C2の平均一次粒子径は35nmであり、平均二次粒子径は70nmであり、平均会合度は2.0であった。

[0089] (c)コロイダルシリカ粒子の平均一次粒子径および平均二次粒子径の測定方法
上記コロイダルシリカ粒子C1およびC2の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)((株)日立製作所製、型式「H-7500」)を用いて測定した。また、平均二次粒子径は、動的光散乱式粒径分布測定装置(堀場製作所(株)製、型式「LB550」)を用いて測定した。

[0090] なお、上記方法により得られたコロイダルシリカ粒子C1～C2の特徴を表1にまとめた。

[0091] [表1]

コロイダルシリカの種類	C1	C2
25質量%アンモニア水使用量(質量部)	70	65
エタノール使用量(質量部)	170	175
テトラエトキシシラン使用量(質量部)	20	25
水系分散体中の含有量(質量%)	20.0	20.0
平均一次粒子径(nm)	25	35
平均二次粒子径(nm)	40	70
会合度	1.6	2.0

[0092] 6.2 ポリアクリル酸塩を含む水溶液の調製

(a)ポリアクリル酸塩P1を含む水溶液の調製
イオン交換水1,000gおよび5質量%過硫酸アンモニウム水溶液0.4gを仕込んだ内容積2リットルの容器中に、20質量%のアクリル酸水溶液500gを、還流下で攪拌しながら10時間かけて均等に滴下した。滴下終了後、さらに2時間還流下で保持することにより、重量平均分子量(Mw)1,500,000のポリアクリル酸を含む水溶液を得た。これに、10質量%水酸化カリウム水溶液を徐々に加えて溶液を中和することにより、10質量%のポリアクリル酸塩P1(重量平均分子量(Mw)1,500,000のポリアクリル酸カリウム)を含有するpH7.5の水溶液を調製した。

[0093] (b)ポリアクリル酸塩P2を含む水溶液の調製

イオン交換水1,000gおよび5質量%過硫酸アンモニウム水溶液0.6gを仕込んだ

内容積2リットルの容器中に、20質量%のアクリル酸水溶液500gを、還流下で攪拌しながら10時間かけて均等に滴下した。滴下終了後、さらに2時間還流下で保持することにより、重量平均分子量(Mw)1,300,000のポリアクリル酸を含む水溶液を得た。これに、10質量%水酸化カリウム水溶液を徐々に加えて溶液を中和することにより、10質量%のポリアクリル酸塩P2(重量平均分子量(Mw)1,300,000のポリアクリル酸カリウム)を含有するpH7.5の水溶液を調製した。

[0094] (c) ポリアクリル酸塩P3を含む水溶液の調製

イオン交換水1,000gおよび5質量%過硫酸アンモニウム水溶液0.8gを仕込んだ内容積2リットルの容器中に、20質量%のアクリル酸水溶液500gを、還流下で攪拌しながら10時間かけて均等に滴下した。滴下終了後、さらに2時間還流下で保持することにより、重量平均分子量(Mw)1,050,000のポリアクリル酸を含む水溶液を得た。これに、25質量%アンモニア水溶液を徐々に加えて溶液を中和することにより、10質量%のポリアクリル酸塩P3(重量平均分子量(Mw)1,050,000のポリアクリル酸アンモニウム)を含有するpH7.5の水溶液を調製した。

[0095] (d) ポリアクリル酸塩の重量平均分子量の測定方法

重量平均分子量(ポリエチレングリコール換算分子量)および分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(装置名;ウォーターズ社製「LCモジュールー1」、検出器;ウォーターズ社製「410型示差屈折率計」)により測定した。カラムは、東ソー株式会社製「TSK α-M」を使用した。溶離液は、NaCl水溶液／アセトニトリル混合液を使用した。

[0096] なお、上記方法により得られたポリアクリル酸塩P1～P3の特徴を表2にまとめた。

[0097] [表2]

ポリアクリル酸の種類	P1	P2	P3
過硫酸アンモニウムの使用量(g)	0.02	0.03	0.04
中和剤の種類	KOH	KOH	NH ₃
重量平均分子量(Mw)	1,500,000	1,300,000	1,050,000

[0098] 6.3 化学機械研磨試験

6.3.1 研磨速度の評価

化学機械研磨装置(アプライドマテリアルズ社製、型式「Mirra」)に多孔質ポリウレタン製研磨パッド(ロデール・ニッタ社製、品番「IC1000」)を装着し、所定の化学機械研磨用水系分散体を供給しつつ、下記の各種研磨速度測定用基板につき、下記の研磨条件にて1分間研磨処理を行い、下記の手法によって研磨速度を算出した。

[0099] (a) 研磨速度測定用基板

- ・8インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚15,000オングストロームの銅膜が設けられたもの。
- ・8インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚2,000オングストロームのタンタル膜が設けられたもの。
- ・8インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚2,000オングストロームの窒化タンタル膜が設けられたもの。
- ・8インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚10,000オングストロームのPETEOS膜が設けられたもの。
- ・8インチ熱酸化膜付きシリコン基板上に膜厚10,000オングストロームの低誘電率絶縁膜(アプライド マテリアルズ社製、商品名「ブラックダイアモンド」)が設けられたもの。

[0100] (b) 研磨条件

- ・ヘッド回転数:80rpm
- ・プラテン回転数:85rpm
- ・ヘッド荷重:150gf/cm²
- ・化学機械研磨水系分散体の供給速度:200ml/分

この場合における化学機械研磨用水系分散体の供給速度とは、全供給液の供給量の合計を単位時間当たりで割り付けた値をいう。

[0101] 6. 3. 2 研磨速度の算出

銅膜、タンタル膜および窒化タンタル膜については、電気伝導式膜厚測定器(ケルエー・テンコール(株)製、形式「オムニマップRS75」)を用いて、研磨処理後の膜厚を測定し、化学機械研磨により減少した膜厚および研磨時間から研磨速度を算出した。

[0102] PETEOS膜および低誘電率絶縁膜については、光干渉式膜厚測定器(ナノメトリクス・ジャパン(株)社製、型式「Nanospec6100」)を用いて、研磨処理後の膜厚を測定し、化学機械研磨により減少した膜厚および研磨時間から研磨速度を算出した。

[0103] 6. 3. 3 スクラッチの評価

光学顕微鏡を用い、暗視野にて、範囲 $120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$ の単位領域をランダムに200箇所観察し、スクラッチの発生している単位領域の数を、スクラッチ数として測定した。以下の実施例では、この数値に「個／200領域」という単位を付して記す。

[0104] 6. 3. 4 コロージョンの評価

$1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の銅の領域について、欠陥検査装置(KLAテンコール(株)製、形式「2351」)を使用して $10\text{nm}^2 \sim 100\text{nm}^2$ の大きさの欠陥数を評価した。表7において、○はコロージョンの数が0～10個であり最も好ましい状態である。△は11個～100個でありやや好ましい状態である。×は101個以上のコロージョンが存在する状態であり、研磨性能不良と判断される。

[0105] 6. 3. 5 平均二次粒子径の評価

水系分散体中のコロイダルシリカの平均二次粒子径は、レーザー散乱回折型測定装置(大塚電子株式会社製、形式「LPA610」)を用いて測定した。

[0106] 6. 3. 6 コロイダルシリカ中のシラノール基の定量方法

第1の組成物に含まれるコロイダルシリカを真空乾燥機で2日間乾燥させた。乾燥したコロイダルシリカを乳鉢にて十分に粉碎した。粉碎したコロイダルシリカを固体測定用核磁気共鳴分光計(ブルカー社製、形式「AVANCE300」)によりDD-MAS法で $^{29}\text{Si}-\text{NMR}$ スペクトル測定を行い、ピーク分離ソフトWinFitを用いてピーク分離し、Q1、Q2、Q3、Q4状態のシリコンのシグナル面積比を求めて、上記一般式(1)に基づいてシラノール基数を算出した。

[0107] 6. 4 実施例1および比較例1

6. 4. 1 実施例1

(a) 第1の組成物の調製

上記「6. 1(a)コロイダルシリカ粒子C1を含む水分散体の調製」で調製したコロイダ

ルシリカC1を含有する水系分散体を無機粒子に換算して16.0質量%に相当する量を加えた後、水酸化カリウムを添加してpHを8.8に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径1 μ mのフィルターでろ過することにより、水系分散体(A)を得た。なお、第1の組成物(A)中のコロイダルシリカC1は均一に分散しており、その平均二次粒子径は45nmであった。

[0108] (b) 第2の組成物の調製

1.2質量%に相当する量のキノリン酸、および1.2質量%に相当する量のクエン酸をイオン交換水に溶解させ、さらに0.6質量%に相当するアセチレンジオール型ノニオン系界面活性剤「サフィノール465」(エープロダクツジャパン社製)を添加した。その後、上記「6.2(b)ポリアクリル酸塩P2を含む水溶液の調製」で調製したポリアクリル酸塩P2を含む水溶液を、ポリマー重量に換算して、2.4質量%に相当する量を添加し、15分間攪拌後、水酸化カリウムを添加してpHを12.5に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径0.45 μ mのフィルターでろ過することにより、水溶液(B)を得た。実施例1に用いた第1の組成物および第2の組成物について表3にまとめている。

[0109] (c) 調製直後の水系分散体(A)および調製直後の水溶液(B)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

調製直後の水系分散体(A)と調製直後の水溶液(B)と純水を、重量比で2:1:3の割合で混合した。その後、30質量%の過酸化水素水(第3の組成物)を過酸化水素に換算して0.2質量%に相当する量を添加し、化学機械研磨用水系分散体(A+B)を調製した。この化学機械研磨用水系分散体(A+B)のpHは、8.9であった。この化学機械研磨用水系分散体(A+B)を用いて、上記「6.3 化学機械研磨試験」に記載した試験方法に則して、各種試験を行った。その結果を表4に示す。

[0110] (d) 調製から半年経過後の水系分散体(A)および調製から半年経過後の水溶液(B)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

水系分散体(A)および水溶液(B)を密閉容器に入れて、それを25°C恒温槽内で半年間静置保存した。半年間静置保存後の水系分散体(A)中のコロイダルシリカC1は均一に分散しており、その平均二次粒子径は45nmであった。また、半年間静置

保存後の水系分散体(A)のpHは、8. 8であった。一方、半年間静置保存後の水溶液(B)のpHは、12. 5であった。

[0111] この半年間静置保存後の水系分散体(A)および半年間静置保存後の水溶液(B)を用いて、上記「6. 4. 1(c)調製直後の水系分散体(A)および水溶液(B)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価」と同様にして、各種試験を行った。その結果を表4に示す。

[0112] この結果より、半年間静置保存後の水系分散体(A)と半年間静置保存後の水溶液(B)とを用いて調製した化学機械研磨用水系分散体は、調製直後の水系分散体(A)と調製直後の水溶液(B)とを用いて調製した化学機械研磨用水系分散体と同等の研磨性能を有することが分かった。

[0113] 6. 4. 2 比較例1

調製直後の水系分散体(A)と調製直後の水溶液(B)と純水を、重量比で2:1:3の割合で混合して、化学機械研磨用水系分散体(A+B)を調製した。この化学機械研磨用水系分散体(A+B)を密閉容器に入れて、それを25°C恒温槽内で半年間静置保存した。半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(A+B)は、コロイダルシリカC1の沈降が認められ、二層に分離していた。コロイダルシリカC1の平均二次粒子径を測定したところ、約160nmであった。なお、半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(A+B)のpHは、8. 6であった。

[0114] この半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(A+B)を用いて、上記「6. 4. 1(c)調製直後の水系分散体(A)および水溶液(B)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価」と同様にして、各種試験を行った。その結果を表4に示す。

[0115] この結果より、半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(A+B)は、半年間静置保存後の水系分散体(A)と半年間静置保存後の水溶液(B)とを用いて調製した化学機械研磨用水系分散体と比べて、明らかなスクラッチ数の増加が認められた。これは、半年間静置保存により化学機械研磨用水系分散体(A+B)に含まれるコロイダルシリカC1の凝集体が形成されたことによるものである。

[0116] [表3]

		実施例1		実施例2		実施例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7	
		種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%
第1の組成物	組成物名	A	C	E	G	I	K	J	K	L	M	N	O	P	Q
	エロイダルシカ 塩基性化合物	C1 水酸化カリウム	16.0 水酸化カリウム	C2 水酸化カリウム	16.0 水酸化カリウム	C1 水酸化カリウム	C1 水酸化カリウム	C1 水酸化カリウム	C1 水酸化カリウム	C1 水酸化カリウム	C1 水酸化カリウム	C1 水酸化カリウム	C1 水酸化カリウム	C1 水酸化カリウム	A
	その他の添加剤	—	—	—	—	—	—	P2 2.4	—	—	—	—	—	—	—
第2の組成物	pH	8.8	8.5	9.0	10.5	8.8	7.5	—	—	—	—	—	—	—	8.8
	組成物名	B	D	F	H	J	L	—	—	—	—	—	—	—	M
	ポリタラクリ酸塩 塩基性化合物	P2 水酸化カリウム	P1 水酸化カリウム	P3 水酸化カリウム	P2 水酸化カリウム	P2 水酸化カリウム	P2 水酸化カリウム	—	P2 2.4	P2 2.4	P2 2.4	P2 2.4	P2 2.4	P2 2.4	—
第3の組成物	酸性化合物	クエン酸 キリ酸 マレイン酸 马来酸	1.2 2.4 2.4 1.2	キリ酸 アセチルジオール型/二オン系 アセチルジオール型/二オン系	1.2 0.6 0.12	クエン酸 キリ酸 アセチルジオール型/二オン系	1.2 1.2 0.6								
	界面活性剤	アセチルジオール型/二オン系	0.6	アセチルジオール型/二オン系	0.6	アセチルジオール型/二オン系	0.6	アセチルジオール型/二オン系	0.6	アセチルジオール型/二オン系	0.6	アセチルジオール型/二オン系	0.6	アセチルジオール型/二オン系	0.6
	pH	12.5	13.0	12.8	7.5	12.5	13.5	—	—	—	—	—	—	—	3.5
第3の組成物	酸化剤	過酸化水素	0.2	過酸化水素	0.5	過酸化水素	0.3	過酸化水素	0.2	過酸化水素	0.2	過酸化水素	0.2	過酸化水素	0.2

[0117] [表4]

保 存 期 間	実 施 例 1		比 較 例 1
	調製直後	6ヶ月	6ヶ月
第1の組成物	組成物名	A	A
	pH	8.8	8.8
	平均二次粒子径(nm)	45	45
	内部シリカル基量 ($\times 10^{23}$ 個/g)	3.72	3.72
第2の組成物	組成物名	B	B
	pH	12.5	12.5
スラリー(A+B)	pH	8.9	8.9
	平均二次粒子径(nm)	77	77
研磨速度 (Å/min)	銅膜	560	560
	窒化タンタル膜	550	550
	PETEOS膜	610	610
	BD膜	98	98
スクラッチ数(個/領域)		0	0
		28	

[0118] 6. 5 実施例2および比較例2

6. 5. 1 実施例2

(a) 第1の組成物の調製

上記「6. 1(b)コロイダルシリカ粒子C2を含む水分散体の調製」で調製したコロイダルシリカC2を含有する水系分散体を無機粒子に換算して16.0質量%に相当する量を加えた後、水酸化カリウムを添加してpHを8.5に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径1 μ mのフィルターでろ過することにより、水系分散体(C)を得た。なお、第1の組成物(C)中のコロイダルシリカC2は均一に分散しており、その平均二次粒子径は78nmであった。

[0119] (b) 第2の組成物の調製

1.2質量%に相当する量のキノリン酸、および2.4質量%に相当する量のマレイン酸をイオン交換水に溶解させ、さらに0.12質量%に相当するアセチレンジオール型ノニオン系界面活性剤「サフィノール465」(エアープロダクツジャパン社製)を添加した。その後、上記「6. 2(a)ポリアクリル酸塩P1を含む水溶液の調製」で調製したポリアクリル酸塩P1を含む水溶液を、ポリマー重量に換算して、1.8質量%に相当する量を添加し、15分間攪拌後、水酸化カリウムを添加してpHを13.0に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径0.45 μ mのフィルターでろ過することにより、水溶液(D)を得た。実施例2に用いた第1の組成物および第2の組成物について表3にまとめている。

[0120] (c) 調製直後の水系分散体(C)および調製直後の水溶液(D)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

調製直後の水系分散体(C)と調製直後の水溶液(D)と純水を、重量比で2:1:3の割合で混合した。その後、30質量%の過酸化水素水(第3の組成物)を過酸化水素に換算して0.5質量%に相当する量を添加し、化学機械研磨用水系分散体(C+D)を調製した。この化学機械研磨用水系分散体(C+D)のpHは、9.3であった。この化学機械研磨用水系分散体(C+D)を用いて、上記「6.3 化学機械研磨試験」に記載した試験方法に則して、各種試験を行った。その結果を表5に示す。

[0121] (d) 調製から半年経過後の水系分散体(C)および調製から半年経過後の水溶液(D)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

水系分散体(C)および水溶液(D)を密閉容器に入れて、それを25°C恒温槽内で半年間静置保存した。半年間静置保存後の水系分散体(C)中のコロイダルシリカC2は均一に分散しており、その平均二次粒子径は86nmであった。また、半年間静置保存後の水系分散体(C)のpHは、8.5であった。一方、半年間静置保存後の水溶液(D)のpHは、13.0であった。

[0122] この半年間静置保存後の水系分散体(C)および半年間静置保存後の水溶液(D)を用いて、上記「6.5.1(c) 調製直後の水系分散体(C)および水溶液(D)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価」と同様にして、各種試験を行った。その結果を表5に示す。

[0123] この結果より、半年間静置保存後の水系分散体(C)と半年間静置保存後の水溶液(D)とを用いて調製した化学機械研磨用水系分散体は、調製直後の水系分散体(C)と調製直後の水溶液(D)とを用いて調製した化学機械研磨用水系分散体と同等の研磨性能を有することが分かった。

[0124] 6.5.2 比較例2

調製直後の水系分散体(C)と調製直後の水溶液(D)と純水を、重量比で2:1:3の割合で混合して、化学機械研磨用水系分散体(C+D)を調製した。この化学機械研磨用水系分散体(C+D)を密閉容器に入れて、それを25°C恒温槽内で半年間静置保存した。半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(C+D)は、コロイダル

シリカC2の沈降が認められ、二層に分離していた。コロイダルシリカC2の平均二次粒子径を測定したところ、約180nmであった。なお、半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(C+D)のpHは9.1であった。

- [0125] この半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(C+D)を用いて、上記「6.5.1(c)調製直後の水系分散体(C)および水溶液(D)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価」と同様にして、各種試験を行った。その結果を表5に示す。
- [0126] この結果より、半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(C+D)は、半年間静置保存後の水系分散体(C)と半年間静置保存後の水溶液(D)とを用いて調製した化学機械研磨用水系分散体と比べて、窒化タンタル膜やPETEOS膜で研磨速度の低下が認められるとともに、明らかなスクラッチ数の増加が認められた。これは、半年間静置保存により化学機械研磨用水系分散体(C+D)に含まれるコロイダルシリカC2の凝集体が形成されたことによるものである。
- [0127] [表5]

保 存 期 間	実 施 例 2		比 較 例 2 6ヶ月
	調製直後	6ヶ月	
第1の組成物	組成物名 pH	C 8.5	スラリー(C+D) で静置保存
	平均二次粒子径(nm)	78	
	内部ジラノール基量 ($\times 10^{23}$ 個/g)	3.70	
	pH	13.0	
第2の組成物	組成物名	D	D
	pH	13.0	13.0
スラリー(C+D)	pH	9.3	9.3
	平均二次粒子径(nm)	86	86
研磨速度 (Å/min)	銅膜	500	500
	窒化タンタル膜	530	530
	PETEOS膜	510	510
	BD膜	70	70
スクラッチ数(個/領域)		0	32

- [0128] 6.6 実施例3および比較例3

6.6.1 実施例3

(a) 第1の組成物の調製

上記「6.1(b)コロイダルシリカ粒子C2を含む水分散体の調製」で調製したコロイダルシリカC2を含有する水系分散体を無機粒子に換算して15.0質量%に相当する量をえた後、水酸化カリウムを添加してpHを9.0に調整した。次いで、全構成成

分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径1 μ mのフィルターでろ過することにより、水系分散体(E)を得た。なお、水系分散体(E)中のコロイダルシリカC2は均一に分散しており、その平均二次粒子径は75nmであった。

[0129] (b) 第2の組成物の調製

1. 2質量%に相当する量のマレイン酸、および2. 4質量%に相当する量のマロン酸をイオン交換水に溶解させ、さらに0. 6質量%に相当するアセチレンジオール型ノニオン系界面活性剤「サフィノール465」(エープロダクツジャパン社製)を添加した。その後、上記「6. 2(c) ポリアクリル酸塩P3を含む水溶液の調製」で調製したポリアクリル酸塩P3を含む水溶液を、ポリマー重量に換算して、3. 0質量%に相当する量を添加し、15分間攪拌後、水酸化カリウムを添加してpHを12. 8に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径0. 45 μ mのフィルターでろ過することにより、水溶液(F)を得た。実施例3に用いた第1の組成物および第2の組成物について表3にまとめている。

[0130] (c) 調製直後の水系分散体(E)および調製直後の水溶液(F)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

調製直後の水系分散体(E)と調製直後の水溶液(F)と純水を、重量比で2:1:3の割合で混合した。その後、30質量%の過酸化水素水(第3の組成物)を過酸化水素に換算して0. 3質量%に相当する量を添加し、化学機械研磨用水系分散体(E+F)を調製した。この化学機械研磨用水系分散体(E+F)のpHは、9. 1であった。この化学機械研磨用水系分散体(E+F)を用いて、上記「6. 3 化学機械研磨試験」に記載した試験方法に則して、各種試験を行った。その結果を表6に示す。

[0131] (d) 調製から半年経過後の水系分散体(E)および調製から半年経過後の水溶液(F)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

水系分散体(E)および水溶液(F)を密閉容器に入れて、それを25°C恒温槽内で半年間静置保存した。半年間静置保存後の水系分散体(E)中のコロイダルシリカC2は均一に分散しており、その平均二次粒子径は75nmであった。また、半年間静置保存後の水系分散体(E)のpHは、9. 0であった。一方、半年間静置保存後の水溶液(F)のpHは、12. 8であった。

- [0132] この半年間静置保存後の水系分散体(E)および半年間静置保存後の水溶液(F)を用いて、上記「6. 6. 1(c)調製直後の水系分散体(E)および水溶液(F)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価」と同様にして、各種試験を行った。その結果を表6に示す。
- [0133] この結果より、半年間静置保存後の水系分散体(E)と半年間静置保存後の水溶液(F)とを用いて調製した化学機械研磨用水系分散体は、調製直後の水系分散体(E)と調製直後の水溶液(F)とを用いて調製した化学機械研磨用水系分散体と同等の研磨性能を有することが分かった。
- [0134] 6. 6. 2 比較例3
調製直後の水系分散体(E)と調製直後の水溶液(F)と純水を、重量比で2:1:3の割合で混合して、化学機械研磨用水系分散体(E+F)を調製した。この化学機械研磨用水系分散体(E+F)を密閉容器に入れて、それを25°C恒温槽内で半年間静置保存した。半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(E+F)は、コロイダルシリカC2の沈降が認められ、二層に分離していた。コロイダルシリカC2の平均二次粒子径を測定したところ、約175nmであった。なお、半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(E+F)のpHは、9. 4であった。
- [0135] この半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(E+F)を用いて、上記「6. 6. 1(c)調製直後の水系分散体(E)および水溶液(F)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価」と同様にして、各種試験を行った。その結果を表6に示す。
- [0136] この結果より、半年間静置保存後の化学機械研磨用水系分散体(E+F)は、半年間静置保存後の水系分散体(E)と半年間静置保存後の水溶液(F)とを用いて調製した化学機械研磨用水系分散体と比べて、窒化タンタル膜やPETEOS膜で研磨速度の低下が認められるとともに、明らかなスクラッチ数の増加が認められた。これは、半年間静置保存により化学機械研磨用水系分散体(E+F)に含まれるコロイダルシリカC2の凝集体が形成されたことによるものである。
- [0137] [表6]

保 存 期 間	実 施 例 3		比 較 例 3
	調製直後	6ヶ月	6ヶ月
第1の組成物	組成物名 pH	E 9.0	E 9.0
	平均二次粒子径(nm)	75	75
	内部シラノール基量 ($\times 10^{23}$ 個/g)	3.75	3.75
	スラリー(E+F) で静置保存		
第2の組成物	組成物名 pH	F 12.8	F 12.8
	平均二次粒子径(nm)	82	82
研磨速度 (Å/min)	pH	9.1	9.1
	平均二次粒子径(nm)	82	175
	銅膜	480	480
	窒化タンタル膜	500	500
スラリー(E+F)	PETEOS膜	490	490
	BD膜	85	90
スクラッチ数(個/領域)		0	40

[0138] 6. 7 比較例4

比較例4は、実施例1と比較すると、第2の組成物のpHを7.5に設定している点が大きく異なる。

[0139] (a) 第1の組成物の調製

上記「6. 1(a)コロイダルシリカ粒子C1を含む分散体の調製」で調製したコロイダルシリカC1を含有する水系分散体を無機粒子に換算して16.0質量%に相当する量を加えた後、水酸化カリウムを添加してpHを10.5に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径1μmのフィルターでろ過することにより、水系分散体(G)を得た。なお、水系分散体(G)中のコロイダルシリカC1は均一に分散しており、その平均二次粒子径は45nmであった。

[0140] (b) 第2の組成物の調製

1.2質量%に相当する量のキノリン酸、および1.2質量%に相当する量のクエン酸をイオン交換水に溶解させ、さらに0.6質量%に相当するアセチレンジオール型ノニオン系界面活性剤「サフィノール465」(エープロダクツジャパン社製)を添加した。その後、上記「6. 2(b)ポリアクリル酸塩P2を含む水溶液の調製」で調製したポリアクリル酸塩P2を含む水溶液を、ポリマー重量に換算して、2.4質量%に相当する量を添加し、15分間攪拌後、水酸化カリウムを添加してpHを7.5に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径0.45μmのフィルターでろ過することにより、水溶液(H)を得た。比較例4に用いた第1の組成物および第2の組成物について表3にまとめている。

[0141] (c) 調製直後の水系分散体(G)および調製直後の水溶液(H)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

調製直後の水系分散体(G)と調製直後の水溶液(H)と純水を、重量比で2:1:3の割合で混合した。その後、30質量%の過酸化水素水(第3の組成物)を過酸化水素に換算して0.2質量%に相当する量を添加し、化学機械研磨用水系分散体(G+H)を調製した。この化学機械研磨用水系分散体(G+H)のpHは8.9であり、実施例1で使用した化学機械研磨用水系分散体(A+B)と同じ値である。また、この化学機械研磨用水系分散体(G+H)に含まれるコロイダルシリカC1の平均二次粒子径は77nmであり、実施例1で使用した化学機械研磨用水系分散体(A+B)と同じ粒子径である。この化学機械研磨用水系分散体(G+H)を用いて、上記「6.3化学機械研磨試験」に記載した試験方法に則して、各種試験を行った。その結果を表7に示す。

[0142] この結果より、調製直後の化学機械研磨用水系分散体(G+H)は、調製直後の化学機械研磨用水系分散体(A+B)と比べて、明らかなスクラッチ数の増加が認められた。これは、第1の組成物のpHが10.5と高すぎたため、コロイダルシリカの内部シラノール基量が 4.20×10^{23} 個/gと高くなり、これによりスクラッチが引き起こされたものと推測される。

[0143] 6.8 比較例5

比較例5は、実施例1と比較すると、第1の組成物にポリ(メタ)アクリル酸塩が添加され、第2の組成物にはポリ(メタ)アクリル酸塩が添加されていない点が大きく異なる。

[0144] (a) 第1の組成物の調製

上記「6.1(a)コロイダルシリカ粒子C1を含む分散体の調製」で調製したコロイダルシリカC1を含有する水系分散体を無機粒子に換算して16.0質量%に相当する量を加えた後、上記「6.2(b)ポリアクリル酸塩P2を含む水溶液の調製」で調製したポリアクリル酸塩P2を含む水溶液を、ポリマー重量に換算して、2.4質量%に相当する量を添加し、15分間攪拌後、水酸化カリウムを添加してpHを8.8に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径1μmのフィルターでろ過することにより、水系分散体(I)を得た。なお、水系分散体(I)中のコロイダルシリカC1は均一に分散しており、その平均二次粒子径は130

nmであった。

[0145] (b) 第2の組成物の調製

1. 2質量%に相当する量のキノリン酸、および1. 2質量%に相当する量のクエン酸をイオン交換水に溶解させ、さらに0. 6質量%に相当するアセチレンジオール型ノニオン系界面活性剤「サフィノール465」(エーピロダクトジャパン社製)を添加した。その後、水酸化カリウムを添加してpHを12. 5に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径0. 45 μmのフィルターでろ過することにより、水溶液(J)を得た。比較例5に用いた第1の組成物および第2の組成物について表3にまとめている。

[0146] (c) 調製から1ヶ月経過後の水系分散体(I)および調製から1ヶ月経過後の水溶液(J)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

水系分散体(I)および水溶液(J)を密閉容器に入れて、それぞれを25°C恒温槽内で1ヶ月間静置保存した。1ヶ月間静置保存後の水系分散体(I)は、コロイダルシリカC1の沈降物が認められ二層に分離しており、さらにゲル化していることが確認された。このときのコロイダルシリカC1の平均二次粒子径は、1050nmであった。このことから、コロイダルシリカC1は凝集体を形成し、分散安定性が著しく低下していることが分かった。以上より、水系分散体(I)の状態が悪く研磨評価試験を行うことができなかつた。なお、1ヶ月間静置保存後の水系分散体(I)のpHは、8. 8であった。一方、1ヶ月間静置保存後の水溶液(J)のpHは、11. 3であった。この結果を表7に併せて示す。

[0147] 6. 9 比較例6

比較例6は、実施例1と比較すると、第1の組成物のpHを7. 5に設定し、第2の組成物のpHを13. 5に設定した点が大きく異なる。但し、第1の組成物と第2の組成物を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体中の水酸化カリウムの合計量は、実施例1および比較例6において共に同じである。

[0148] (a) 第1の組成物の調製

上記「6. 1(a)コロイダルシリカ粒子C1を含む分散体の調製」で調製したコロイダルシリカC1を含有する水系分散体を無機粒子に換算して16. 0質量%に相当する

量を加えた後、水酸化カリウムを添加してpHを7.5に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径1 μm のフィルターでろ過することにより、水系分散体(K)を得た。なお、水系分散体(K)中のコロイダルシリカC1は均一に分散しており、その平均二次粒子径は40nmであった。

[0149] (b) 第2の組成物の調製

1.2質量%に相当する量のキノリン酸、および1.2質量%に相当する量のクエン酸をイオン交換水に溶解させ、さらに0.6質量%に相当するアセチレンジオール型ノニオン系界面活性剤「サフィノール465」(エープロダクツジャパン社製)を添加した。その後、上記「6.2(b)ポリアクリル酸塩P2を含む水溶液の調製」で調製したポリアクリル酸塩P2を含む水溶液を、ポリマー重量に換算して、2.4質量%に相当する量を添加し、15分間攪拌後、水酸化カリウムを添加してpHを13.5に調整した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径0.45 μm のフィルターでろ過することにより、水溶液(L)を得た。比較例6に用いた第1の組成物および第2の組成物について表3にまとめている。

[0150] (c) 調整直後の水系分散体(K)および調整直後の水溶液(L)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

調製直後の水系分散体(K)と調製直後の水溶液(L)と純水を、重量比で2:1:3の割合で混合した。その後、30質量%の過酸化水素水(第3の組成物)を過酸化水素に換算して0.2質量%に相当する量を添加し、化学機械研磨用水系分散体(K+L)を調製した。この化学機械研磨用水系分散体(K+L)のpHは、9.5であった。この化学機械研磨用水系分散体(K+L)を用いて、上記「6.3 化学機械研磨試験」に記載した試験方法に即して、各種試験を行った。その結果を表7に示す。

[0151] この結果より、調製直後の化学機械研磨用水系分散体(K+L)は、調製直後の化学機械研磨用水系分散体(A+B)と比べて、銅膜の研磨速度の低下が認められた。これは、化学機械研磨用水系分散体(K+L)のpH値に対して、第1の組成物pH値が低すぎるために、調製直後のpHが安定しないことによるものである。

[0152] 6.10 比較例7

比較例7は、実施例1と比較すると、第2の組成物に水酸化カリウムを添加しなかつ

たためにpH値が3. 5となっている点が大きく異なる。

[0153] (a) 第1の組成物の調製

第1の組成物は、上記「6. 4. 1(a) 第1の組成物の調製」で調製した水系分散体(A)を用いた。

[0154] (b) 第2の組成物の調製

1. 2質量%に相当する量のキノリン酸、および1. 2質量%に相当する量のクエン酸をイオン交換水に溶解させ、さらに0. 6質量%に相当するアセチレンジオール型ノニオン系界面活性剤「サフィノール465」(エープロダクツジャパン社製)を添加した。その後、上記「6. 2(b) ポリアクリル酸塩P2を含む水溶液の調製」で調製したポリアクリル酸塩P2を含む水溶液を、ポリマー重量に換算して、2. 4質量%に相当する量を添加し、15分間攪拌した。次いで、全構成成分の合計量が100質量%となるようにイオン交換水を加えた後、孔径0. 45 μmのフィルターでろ過することにより、水溶液(M)を得た。なお、水溶液(M)のpHは、3. 5であった。比較例7に用いた第1の組成物および第2の組成物について表3にまとめている。

[0155] (c) 調整直後の水系分散体(A)および調整直後の水溶液(M)を用いて調製した化学機械研磨用水系分散体の研磨性能評価

調製直後の水系分散体(A)と調製直後の水溶液(M)と純水を、重量比で2:1:3の割合で混合した。その後、30質量%の過酸化水素水(第3の組成物)を過酸化水素に換算して0. 2質量%に相当する量を添加し、化学機械研磨用水系分散体(A+M)を調製した。しかしながら、化学機械研磨用水系分散体(A+M)は、調製直後から、コロイダルシリカC1が沈降し二層に分離することが確認された。このことから、コロイダルシリカC1は凝集体を形成し、分散安定性が著しく低下していることが分かった。

[0156] 以上より、化学機械研磨用水系分散体(A+M)の状態が悪く研磨評価試験を行うことができなかった。これは、(アセチレンジオール型ノニオン系)界面活性剤の存在下、酸性領域においてコロイダルシリカ粒子が存在すると、直ちに凝集してしまう性質があることによるものである。このことより、第2の組成物のpHは、塩基性領域に存在することが必要であることがわかる。

[0157] [表7]

保 存 期 間		実施例1 調製直後	比較例4 調製直後	比較例5 1ヶ月後	比較例6 調製直後	比較例7 調製直後
第1の組成物	組成物名	A	G	I	K	A
	pH	8.8	10.5	8.8	7.5	8.8
	平均二次粒子径(nm)	45	45	130	40	45
	内部ジラノール基量 ($\times 10^{29}$ 個/g)	3.72	4.20	—	—	3.72
第2の組成物	組成物名	B	H	J	L	M
	pH	12.5	7.5	11.3	13.5	3.5
混合スラリー	pH	8.9	8.9	8.8	9.5	—
	平均二次粒子径(nm)	77	77	1050	77	—
研磨速度 (Å/min)	銅膜	560	560	実施不可	490	実施不可
	窒化タンタル膜	550	550	実施不可	550	実施不可
	PETEOS膜	610	610	実施不可	610	実施不可
	BD膜	98	98	実施不可	98	実施不可
スクラッチ数(個/領域)		0	45	実施不可	0	実施不可
コロージョン評価		○	○	実施不可	○	実施不可

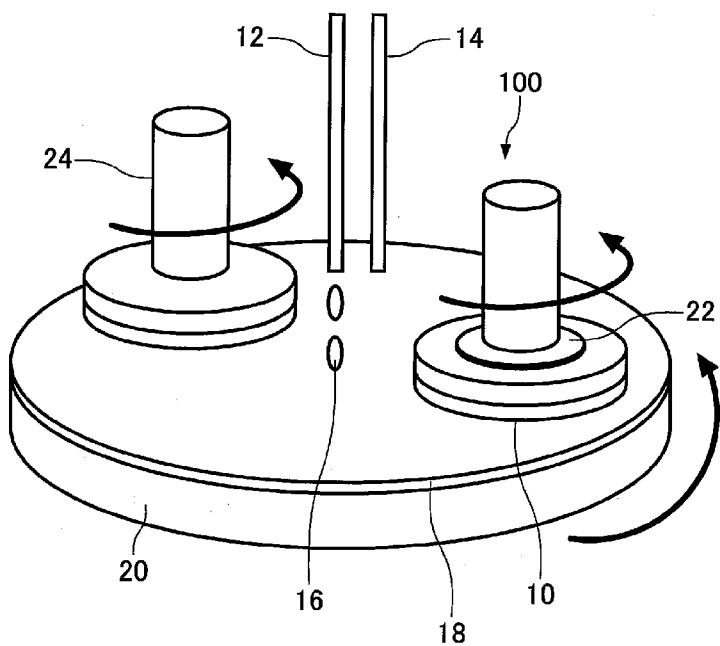
請求の範囲

- [1] コロイダルシリカおよび塩基性化合物を含み、pHが8以上10以下である、第1の組成物と、
ポリ(メタ)アクリル酸塩および塩基性化合物を含み、pHが11以上13.5以下である、第2の組成物と、
を備えた、化学機械研磨用水系分散体調製用セット。
- [2] 請求項1において、
さらに、前記第2の組成物は、界面活性剤を含む、化学機械研磨用水系分散体調製用セット。
- [3] 請求項2において、
前記界面活性剤は、アセチレングリコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物およびアセチレンアルコールから選ばれる少なくとも1種である、化学機械研磨用水系分散体調製用セット。
- [4] 請求項1ないし3のいずれかにおいて、
さらに、前記第2の組成物は、酸性化合物を含む、化学機械研磨用水系分散体調製用セット。
- [5] 請求項4において、
前記酸性化合物は、キノリンカルボン酸、キノリン酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸およびリンゴ酸から選ばれる少なくとも1種である、化学機械研磨用水系分散体調製用セット。
- [6] 請求項1ないし5のいずれかにおいて、
前記コロイダルシリカの平均二次粒子径は、30nm～100nmである、化学機械研磨用水系分散体調製用セット。
- [7] 請求項1ないし6のいずれかにおいて、
前記ポリ(メタ)アクリル酸塩の重量平均分子量は、500,000～3,000,000である、化学機械研磨用水系分散体調製用セット。
- [8] 請求項1ないし7のいずれかにおいて、
さらに、酸化剤を含む、第3の組成物を備えた、化学機械研磨用水系分散体調製

用セット。

- [9] コロイダルシリカおよび塩基性化合物を含み、pHが8以上10以下である、第1の組成物と、ポリ(メタ)アクリル酸塩および塩基性化合物を含み、pHが11以上13.5以下である、第2の組成物と、を混合して、pHが8以上12以下の化学機械研磨用水系分散体を調製する、化学機械研磨用水系分散体の調製方法。
- [10] 請求項9において、
さらに、酸化剤を含む、第3の組成物を混合して、pHが8以上12以下の化学機械研磨用水系分散体を調製する、化学機械研磨用水系分散体の調製方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304 (2006.01)i, B24B37/00 (2006.01)i, C09K3/14 (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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2008</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2008</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2008</i>

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	<i>JP 2006-287207 A (JSR Corp.), 19 October, 2006 (19.10.06), Full text; all drawings & US 2006/0201914 A1 & EP 1700893 A1 & KR 10-2006-0097633 A & CN 1831076 A</i>	1-10

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"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
20 August, 2008 (20.08.08)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2008 (02.09.08)

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（IPC））

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（IPC））

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2006-287207 A (J S R 株式会社) 2006.10.19, 全文, 全図 US 2006/0201914 A1 & EP 1700893 A1 & KR 10-2006-0097633 A & CN 1831076 A	1-10

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.08.2008

国際調査報告の発送日

02.09.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岩瀬 昌治

3P 9246

電話番号 03-3581-1101 内線 3364