



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0098671
(43) 공개일자 2020년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09G 1/02 (2006.01) B24B 37/04 (2006.01)
C09K 3/14 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09G 1/02 (2013.01)
B24B 37/044 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7021195
(22) 출원일자(국제) 2018년01월18일
심사청구일자 2020년07월21일
(85) 번역문제출일자 2020년07월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/001404
(87) 국제공개번호 WO 2019/142292
국제공개일자 2019년07월25일

(71) 출원인
히타치가세이가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
(72) 발명자
아라카와 게이타
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내
이이쿠라 다이ске
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내
(74) 대리인
유미특허법인

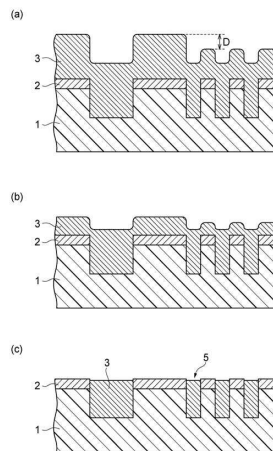
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 연마액, 연마액 세트 및 연마 방법

(57) 요약

지립(砥粒)과, 제4급 포스포늄 양이온과, 액상(液狀) 매체를 함유하고, 상기 지립이, 금속 수산화물 및 세륨 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 상기 제4급 포스포늄 양이온이, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 가지는, 연마액.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 3/1409 (2013.01)

C09K 3/1454 (2013.01)

H01L 21/304 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

지립(砥粒)과, 제4급 포스포늄 양이온과, 액상(液狀) 매체를 함유하고,
상기 지립이 금속 수산화물을 포함하고,
상기 제4급 포스포늄 양이온이, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 가지는, 연마액.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 금속 수산화물이 세륨 수산화물을 포함하는, 연마액.

청구항 3

지립과, 제4급 포스포늄 양이온과, 액상 매체를 함유하고,
상기 지립이 세륨 산화물을 포함하고,
상기 제4급 포스포늄 양이온이, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 가지는, 연마액.

청구항 4

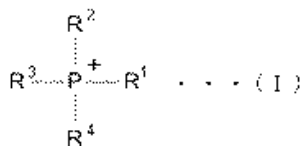
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 탄화 수소기가 부틸기를 포함하는, 연마액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 탄화 수소기가 페닐기를 포함하는, 연마액.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제4급 포스포늄 양이온이, 하기 일반식(I)으로 표시되는 포스포늄 양이온을 포함하는, 연마액:



[식 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄화 수소기를 나타내고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 하나는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기이며, 식 중의 인 원자 P끼리 R^1 , R^2 , R^3 또는 R^4 를 통하여 서로 결합하고 있어도 됨].

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 일반식(I)에 있어서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이, 카르복실기, 하이드록실기, 알콕시기, 할로게노기, 에테르기, 에스테르기, 알데히드기, 카르보닐기, 니트로기, 실릴기,

시아노기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 탄소환기, 및 복소환기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 치환된 탄화 수소기인, 연마액.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 일반식(I)에 있어서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 비치환의 탄화 수소기인, 연마액.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(I)에 있어서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 아릴기인, 연마액.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제4급 포스포늄 양이온을 가지는 제4급 포스포늄염의 함유량이 0.001~1 질량%인, 연마액.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

pH가 8.0 미만인, 연마액.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리실리콘을 포함하는 피연마면을 연마하기 위해 사용되는, 연마액.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 연마액의 구성성분이 복수의 액으로 나누어서 보존되고, 제1 액이 상기 지립을 포함하고, 제2 액이 상기 제4급 포스포늄 양이온을 포함하는, 연마액 세트.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 연마액, 또는, 제13항에 기재된 연마액 세트에 있어서의 상기 제1 액과 상기 제2 액을 혼합하여 얻어지는 연마액을 사용하여 피연마면을 연마하는 공정을 포함하는, 연마 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 피연마면이 폴리실리콘을 포함하는, 연마 방법.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 최근의 반도체 소자 제조 공정에서는, 고밀도화·미세화를 위한 가공 기술의 중요성이 점점 높아지고 있다. 가공 기술의 하나인 CMP(케미컬·메카니컬·폴리싱: 화학적 기계적 연마)기술은, 반도체 소자의 제조 공정에 있어서, 쉘로우 트렌치 분리(Shallow Trench Isolation, 이하 「STI」라고 함)의 형성, 프리메탈 절연 재료 또는 층간 절연 재료의 평탄화, 플러그 또는 매립 금속 배선의 형성 등에 필수적인 기술이 되고 있다. CMP 연마액으로서는, 흡드 실리카, 콜로이드 실리카 등의 실리카(산화 규소) 입자를 포함하는 실리카계 CMP 연마액이 알려져

있다. 또한, 산화 세륨(세리아) 입자를 포함하는 산화 세륨계 CMP 연마액도 알려져 있다(예를 들면, 하기 특허 문헌 1 및 2 참조).

[0003] 최근의 반도체 소자 제조 공정에서는, 더 한층의 배선의 미세화를 달성하는 것이 요구되고 있고, 연마 시에 발생하는 연마자국이 문제가 되고 있다. 즉, 종래의 산화 세륨계 연마액을 사용하여 연마를 행했을 때, 미소한 연마자국이 발생해도, 이 연마자국의 크기가 종래의 배선 폭보다 작은 것이면 문제가 되지 않지만, 더 한층의 배선의 미세화를 달성하고자 하는 경우에는, 연마자국이 미소해도 문제가 된다.

[0004] 이 문제에 대하여, 4가 금속 원소의 수산화물 입자를 사용한 연마액이 검토되고 있다(예를 들면, 하기 특허 문헌 3 참조). 또한, 4가 금속 원소의 수산화물 입자의 제조 방법에 대해서도 검토되고 있다(예를 들면, 하기 특허 문헌 4 참조). 이들 기술은, 4가 금속 원소의 수산화물 입자가 가지는 화학적 작용을 살리면서 기계적 작용을 극력 작게 함으로써, 입자에 의한 연마자국을 저감하고자 하는 것이다(예를 들면, 하기 특허 문헌 5 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본공개특허 평 10-106994호 공보
(특허문헌 0002) 일본공개특허 평 08-022970호 공보
(특허문헌 0003) 국제공개 제2002/067309호
(특허문헌 0004) 일본공개특허 제 2006-249129호 공보
(특허문헌 0005) 일본공개특허 제 2002-241739호 공보
(특허문헌 0006) 국제공개 제2012/070544호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] CMP 공정에 있어서, 소정의 위치에서 연마를 정지시키기 위한 수단으로서 스톱퍼(연마 정지 부재. 스톱퍼 재료를 포함하는 부재)를 사용하는 경우가 있다. 스톱퍼를 사용하는 CMP 공정의 일례에서는, 요철 패턴을 가지는 기판과, 상기 기판의 블록부 상에 배치된 스톱퍼와, 오목부를 매우도록 기판 및 스톱퍼 상에 배치된 절연 재료를 가지는 기체(基體)를 연마하여 절연 재료의 불필요부가 제거된다. 이는, 절연 재료의 연마량(절연 재료가 제거되는 양)을 제어하는 것이 어렵기 때문이며, 스톱퍼가 노출될 때까지 절연 재료를 연마함으로써 연마의 정도를 제어하고 있다. 이와 같은 연마에서는, 스톱퍼 재료의 연마 속도를 억제할 필요가 있고, 최근에는, 스톱퍼 재료로서 폴리실리콘을 사용하는 것이 증가되고 있으므로, 폴리실리콘의 연마 속도를 억제할 필요가 있다.

[0007] 본 발명은, 이와 같은 사정을 감안하여 이루어 것이며, 폴리실리콘의 연마 속도를 억제할 수 있는 연마액을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 상기 연마액을 얻기 위한 연마액 세트를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 상기 연마액 또는 상기 연마액 세트를 사용한 연마 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 연마액의 제1 실시형태는, 지립(砥粒)과, 제4급 포스포늄 양이온과, 액상 매체를 함유하고, 상기 지립이 금속 수산화물을 포함하고, 상기 제4급 포스포늄 양이온이, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 가진다. 본 발명에 따른 연마액의 제2 실시형태는, 지립과, 제4급 포스포늄 양이온과, 액상 매체를 함유하고, 상기 지립이 세륨 산화물을 포함하고, 상기 제4급 포스포늄 양이온이, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 가진다.

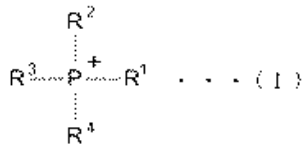
[0009] 본 발명에 따른 연마액에 의하면, 폴리실리콘의 연마 속도를 억제할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 연마액에 의하면, 제거 대상 재료(높은 연마 속도로 적극적으로 연마하여 제거해야 할 재료. 예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도를 확보하면서 폴리실리콘의 연마 속도를 억제하는 것이 가능하며, 폴리실리콘에 대한 제거 대상 재료의 연마 선택성(연마 속도비: 제거 대상 재료의 연마 속도/폴리실리콘의 연마 속도)을 높일 수 있다. 본 발명에 따

른 연마액에 의하면, 폴리실리콘에 대한 절연 재료(예를 들면, 산화 규소)의 연마 선택성(연마 속도비: 절연 재료의 연마 속도/폴리실리콘의 연마 속도)을 높일 수 있다. 본 발명에 의하면, 폴리실리콘을 포함하는 스톱퍼와, 절연 재료(예를 들면, 산화 규소)를 포함하는 부재를 가지는 기체의 연마를 스톱퍼로 정지시킬 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 연마액의 제1 실시형태에서의 상기 금속 수산화물은, 세륨 수산화물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0011] 상기 탄화 수소기는, 부틸기를 포함해도 되고, 페닐기를 포함해도 된다.

[0012] 본 발명에 따른 연마액에 있어서 상기 제4급 포스포늄 양이온은, 하기 일반식(I)으로 표시되는 포스포늄 양이온을 포함하는 것이 바람직하다.



[0013]

[0014] [식 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄화 수소기를 나타내고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 하나는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기이며, 식 중의 인 원자 P끼리가 R^1 , R^2 , R^3 또는 R^4 를 통하여 서로 결합하고 있어도 된다.]

[0015] 상기 일반식(I)에 있어서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종은, 카르복실기, 하이드록실기, 알콕시기, 할로게노기, 에테르기, 에스테르기, 알데히드기, 카르보닐기, 니트로기, 실릴기, 시아노기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 단소환기, 및 복소환기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 치환된 탄화 수소기이면 된다.

[0016] 상기 일반식(I)에 있어서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상은, 비치환의 탄화 수소기이면 된다.

[0017] 상기 일반식(I)에 있어서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 아틸기이면 된다.

[0018] 상기 제4급 포스포늄 양이온을 가지는 제4급 포스포늄염의 함유량은, 0.001~1 질량%인 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명에 따른 연마액의 pH는, 8.0 미만인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명에 따른 연마액은, 폴리실리콘을 포함하는 피연마면을 연마하기 위하여 사용되면 된다.

[0021] 본 발명에 따른 연마액 세트는, 전술한 연마액의 구성 성분이 복수의 액으로 나누어 보존되고, 제1 액이 상기 지립을 포함하고, 제2 액이 상기 제4급 포스포늄 양이온을 포함한다. 본 발명에 따른 연마액 세트에 의하면, 본 발명에 따른 연마액과 동일한 상기 효과를 얻을 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 연마 방법은, 전술한 연마액, 또는, 전술한 연마액 세트에 있어서의 상기 제1 액과 상기 제2 액을 혼합하여 얻어지는 연마액을 사용하여 피연마면을 연마하는 공정을 포함한다. 본 발명에 따른 연마 방법에 의하면, 본 발명에 따른 연마액과 동일한 상기 효과를 얻을 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 연마 방법에 있어서 상기 피연마면은, 폴리실리콘을 포함하고 있어도 된다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 의하면, 폴리실리콘의 연마 속도를 억제할 수 있다. 본 발명에 의하면, 폴리실리콘을 포함하는 스톱퍼와, 절연 재료(예를 들면, 산화 규소)를 포함하는 부재를 가지는 기체의 연마를 스톱퍼로 정지시킬 수 있다.

[0025] 본 발명은, 반도체 소자의 제조 기술인, 기체 표면의 평탄화 공정에 사용할 수 있다. 본 발명은, 절연 재료(예를 들면, STI 절연 재료, 프리메탈 절연 재료, 및 층간 절연 재료)의 평탄화 공정에 사용할 수 있다.

[0026] 본 발명에 의하면, 폴리실리콘에 대하여 절연 재료를 선택적으로 연마하는 연마 공정으로의 연마액 또는 연마액 세트의 응용을 제공할 수 있다. 본 발명에 의하면, 폴리실리콘을 포함하는 스톱퍼와, 절연 재료를 포함하는 부재를 가지는 기체의 연마를 스톱퍼로 정지시키는 연마 공정으로의 연마액 또는 연마액 세트의 응용을 제공할 수

있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 반도체의 STI 구조를 형성할 때의 연마 공정을 나타낸 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다.

[0029] 본 명세서에 있어서, 「~」을 사용하여 나타내 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어떤 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 한쪽을 포함하고 있으면 되고, 양쪽 모두 포함해도 된다. 본 명세서에 예시하는 재료는, 특별히 언급하지 않는 한, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 상기 복수의 물질의 합계량을 의미한다.

[0030] <연마액 및 연마액 세트>

[0031] 본 실시형태에 따른 연마액은, 연마 시에 피연마면에 접촉하는 조성물이며, 예를 들면, CMP 연마액이다. 본 실시형태에 따른 연마액은, 지립과, 제4급 포스포늄 양이온과, 액상 매체를 함유하고, 지립이, 금속 수산화물(금속 원소의 수산화물) 및 세륨 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 상기 제4급 포스포늄 양이온이, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 가진다.

[0032] 본 실시형태에 의하면, 폴리실리콘, 아몰퍼스 실리콘(amorphous silicon), 결정 실리콘 등의 스톱퍼 재료의 연마 속도를 억제할 수 있다. 이와 같은 효과를 얻을 수 있는 요인은 반드시 명확하지는 않지만, 본 발명자는 다음과 같이 추측하고 있다.

[0033] 즉, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 가지는 제4급 포스포늄 양이온(이하, 경우에 따라 「특정 제4급 포스포늄 양이온」이라고 함)의 인 원자는 양전하를 띠므로, 음으로 대전되어 있는 스톱퍼 재료(폴리실리콘, 아몰퍼스 실리콘, 결정 실리콘 등)의 표면에 특정 제4급 포스포늄 양이온이 정전(靜電) 인력에 의해 흡착되어, 스톱퍼 재료의 표면에 보호층이 형성된다.

[0034] 다음으로, 금속 수산화물을 포함하는 지립을 사용하는 경우, 화학적 작용에 의해 제거 대상 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)가 연마된다(예를 들면, 상기 특허문헌 5 참조). 또한, 세륨 산화물을 포함하는 지립을 사용하는 경우, 세륨 산화물의 산화 작용 등의 화학적 작용에 의해 제거 대상 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)가 연마된다.

[0035] 이와 같은 화학적 작용을 활용한 지립과, 특정 제4급 포스포늄 양이온을 병용하여 스톱퍼 재료를 연마하는 경우에는, 스톱퍼 재료의 표면에 형성되는 전술한 보호층에 의해 지립과 제거 대상 재료의 화학적 작용이 저해된다. 로써, 스톱퍼 재료의 연마 속도가 억제된다.

[0036] 4급 암모늄 양이온의 질소 원자도 양전하를 띠지만, 스톱퍼 재료의 연마 속도를 억제할 수 없다. 그 요인은 반드시 명확하지는 않지만, 본 발명자는 다음과 같이 추측하고 있다. 즉, 일반적으로, 이온의 가수(價數)가 동일하면, 이온 반경이 클수록, 이온은, 수화 엔트로피가 작으므로, 소수적(疏水的)인 성질을 나타낸다. 따라서, 인 원자와 질소 원자를 비교하면, 인 원자의 이온 반경이 질소 원자의 이온 반경보다 크기 때문에, 특정 제4급 포스포늄 양이온은 제4급 암모늄 양이온보다 소수적인 성질을 가진다(예를 들면, 일본화학회지, 1980, (7), p.1148~1153에는, 동일 관능기를 가지는 $(C_4H_9)_4NBr$ 및 $(C_4H_9)_4PBr$ 의 용해도 파라미터(값이 클수록 소수성이 큰 것을 나타냄)가 표시되어 있고, $(C_4H_9)_4PBr$ 의 용해도 파라미터가 $(C_4H_9)_4NBr$ 에 비교하여 큰 것이 나타나 있음). 그리고, 일반적으로, 스톱퍼 재료의 표면은, 소수적인 표면 상태를 가진다. 이 때문에, 특정 제4급 포스포늄 양이온을 사용하는 경우에는, 특정 제4급 포스포늄 양이온 및 스톱퍼 재료의 양쪽이 충분히 소수적인 성질을 가지므로, 특정 제4급 포스포늄 양이온이 스톱퍼 재료의 표면에 흡착되기 쉽다. 따라서, 스톱퍼 재료의 표면에 보호층이 형성되어 스톱퍼 재료의 억제 효과가 얻어진다. 한편, 제4급 암모늄 양이온을 사용하는 경우에는, 특정 제

4급 포스포늄 양이온과 비교하여 제4급 암모늄 양이온의 소수적인 성질이 약하므로, 스토퍼 재료의 표면에 보호층이 형성되기 어렵다. 따라서, 스토퍼 재료의 억제 효과가 얻어지지 않는다.

[0037] 또한, 특정 제4급 포스포늄 양이온에 있어서, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기는, 탄소수 2 미만의 탄화 수소기와 비교하여 소수성이 높다. 이 경우에, 소수적인 성질이 충분히 발현되므로, 특정 제4급 포스포늄 양이온이 스토퍼 재료의 표면에 흡착되기 쉽다. 한편, 제4급 포스포늄 양이온이, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 가지지 않고, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 미만의 탄화 수소기만을 가지는 경우, 탄화 수소기의 소수성이 낮다. 이 경우에, 소수적인 성질이 충분히 발현되지 않으므로, 스토퍼 재료의 표면에 보호층이 형성되기 어렵기 때문에, 스토퍼 재료의 억제 효과가 얻어지지 않는다.

[0038] (지립)

[0039] 본 실시형태에 따른 연마액은, 지립을 함유한다. 지립은, 금속 수산화물 및 세륨 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 즉, 지립은, 금속 수산화물을 포함하는 태양이면 되고, 세륨 산화물을 포함하는 태양이면 된다.

[0040] 금속 수산화물은, 스토퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)에 대한 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 선택성을 더욱 향상시키면서, 피연마면에서의 연마자국의 발생을 억제하는 관점에서, 희토류 원소 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 수산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 금속 수산화물은, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도를 더욱 향상시키는 관점에서, 희토류 원소의 수산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 희토류 원소로서는, 세륨, 프라세오디뮴, 터븀 등의 란타노이드 등을 예로 들 수 있다. 금속 수산화물은, 입수가 용이하며 동시에 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도가 더욱 우수한 관점에서, 세륨 수산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 희토류 원소의 수산화물과 지르코늄의 수산화물을 병용해도 되고, 희토류 원소의 수산화물로부터 2종 이상을 선택하여 사용할 수도 있다.

[0041] 금속 수산화물로서는, 4가 금속 원소의 수산화물을 사용할 수 있다. 「4가 금속 원소의 수산화물」은, 4가의 금속 이온(M^{4+})과, 적어도 하나의 수산화물 이온(OH^-)을 포함하는 화합물이다. 4가 금속 원소의 수산화물은, 수산화물 이온 이외의 음이온(예를 들면, 질산 이온 NO_3^- , 및 황산 이온 SO_4^{2-})을 포함하고 있어도 된다. 예를 들면, 4가 금속 원소의 수산화물은, 제거 대상 재료(예를 들면, 산화 규소 등의 절연 재료)의 연마 속도가 더욱 향상되는 관점에서, 4가 금속 원소에 결합한 음이온(수산화물 이온을 제외한다. 예를 들면, 질산 이온 NO_3^- , 및 황산 이온 SO_4^{2-})을 포함하는 것이 바람직하고, 4가 금속 원소에 결합한 질산 이온을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0042] 금속 원소의 수산화물(예를 들면, 4가 금속 원소의 수산화물)은, 금속 원소(예를 들면, 4가 금속 원소)의 염(금속염)과, 알칼리원(염기)을 반응시킴으로써 제작 가능하다. 금속 원소의 수산화물은, 금속 원소의 염과 알칼리액(예를 들면, 알칼리 수용액)을 혼합함으로써 제작되는 것이 바람직하다. 이로써, 입경(粒徑)이 극히 미세한 입자를 얻을 수 있고, 연마자국의 저감 효과가 더욱 우수한 연마액을 얻을 수 있다. 이와 같은 방법은, 예를 들면, 상기 특허문헌 6에 개시되어 있다. 금속 원소의 수산화물은, 금속 원소의 염을 포함하는 금속염 용액(예를 들면, 금속염 수용액)과 알칼리액을 혼합함으로써 얻을 수 있다. 금속 원소의 염으로서, 종래 공지된 것을 특별히 제한없이 사용할 수 있고, $M(NO_3)_4$, $M(SO_4)_2$, $M(NH_4)_2(NO_3)_6$, $M(NH_4)_4(SO_4)_4$ (M은 희토류 원소를 나타낸다.), $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 등을 예로 들 수 있다. M로서는, 화학적으로 활성인 세륨(Ce)이 바람직하다.

[0043] 세륨 산화물은, 탄산염, 질산염, 황산염, 옥살산염 등의 세륨염을 산화하여 얻을 수 있다. 상기 산화의 방법으로서, 상기 세륨염을 600~900 ℃로 소성(燒成)하는 소성법, 과산화수소 등의 산화제를 사용하여 상기 세륨염을 산화하는 화학적 산화법 등을 예로 들 수 있다.

[0044] 세륨 산화물은, 탄산염, 질산염, 황산염, 옥살산염 등의 세륨염을 출발 원료로 하여 얻어진 세륨 화합물을 열분해하여 얻을 수 있다. 상기 열분해를 사용한 방법으로서, 침전법, 가수분해법, 졸겔(sol-gel)법 등을 예로 들 수 있다.

[0045] 세륨 산화물은, 고상(固相)법, 액상(液相)법 및 기상(氣相)법 중 어느 방법이라도 얻을 수 있다. 예를 들면, 세륨 산화물로서는, 액상법에 의해 얻을 수 있는 산화물(예를 들면, 콜로이드알세리아)을 사용할 수 있다. 고상법으로서, 소성법, 열분해법, 고상반응법 등을 예로 들 수 있다. 액상법으로서, 침전법, 용매증발법, 액상반응법 등을 예로 들 수 있다. 기상법으로서, 기상반응법, 증발응축법 등을 예로 들 수 있다.

- [0046] 본 실시형태에 따른 연마액은, 다른 종류의 지립을 더 함유해도 된다. 구체적으로는, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 유기수지 입자 등을 포함하는 지립이 있다.
- [0047] 지립의 함유량은, 연마액의 전질량을 기준으로 하여 하기 범위가 바람직하다. 지립의 함유량의 하한은, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 원하는 연마 속도가 얻기 쉬운 관점에서, 0.005질량% 이상이 바람직하고, 0.01질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.02질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.03질량% 이상이 특히 바람직하고, 0.04질량% 이상이 극히 바람직하고, 0.05질량% 이상이 지극히 바람직하다. 지립의 함유량의 상한은, 지립의 응집을 회피하는 것이 용이한 동시에, 지립이 효과적으로 피연마면에 작용하여 연마가 원활하게 진행되는 관점에서, 20질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하고, 5질량% 이하가 더욱 바람직하고, 3질량% 이하가 특히 바람직하고, 1질량% 이하가 극히 바람직하고, 0.5질량% 이하가 매우 바람직하고, 0.3질량% 이하가 더 한층 바람직하다. 이러한 관점에서, 지립의 함유량은, 0.005~20 질량%가 바람직하다.
- [0048] 지립이 금속 수산화물(예를 들면, 4가 금속 원소의 수산화물)을 포함하는 경우, 지립의 함유량은, 연마액의 전질량을 기준으로 하여 하기 범위가 바람직하다. 지립의 함유량의 하한은, 금속 수산화물의 기능을 충분히 발현하기 쉬운 관점에서, 0.005질량% 이상이 바람직하고, 0.01질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.02질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.03질량% 이상이 특히 바람직하고, 0.04질량% 이상이 극히 바람직하고, 0.05질량% 이상이 매우 바람직하다. 지립의 함유량의 상한은, 지립의 응집을 회피하는 것이 용이하고 또한, 피연마면과의 화학적인 상호 작용이 양호하게 얻어지기 쉽고, 지립의 특성을 효과적으로 활용하기 쉬운 관점에서, 20질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하고, 5질량% 이하가 더욱 바람직하고, 3질량% 이하가 특히 바람직하고, 1질량% 이하가 극히 바람직하고, 0.5질량% 이하가 매우 바람직하고, 0.3질량% 이하가 더 한층 바람직하고, 0.1질량% 이하가 보다 바람직하다. 이러한 관점에서, 지립의 함유량은, 0.005~20 질량%가 바람직하다.
- [0049] 지립이 세립 산화물을 포함하는 경우, 지립의 함유량은, 연마액의 전질량을 기준으로 하여 하기 범위가 바람직하다. 지립의 함유량의 하한은, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 원하는 연마 속도가 얻기 쉬운 관점에서, 0.005질량% 이상이 바람직하고, 0.01질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.02질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.03질량% 이상이 특히 바람직하고, 0.04질량% 이상이 극히 바람직하고, 0.05질량% 이상이 매우 바람직하고, 0.1질량% 이상이 더 한층 바람직하고, 0.2질량% 이상이 보다 바람직하다. 지립의 함유량의 상한은, 지립의 응집을 회피하는 것이 용이하고 또한, 피연마면과의 화학적인 상호 작용이 양호하게 얻어지기 쉽고, 지립의 특성을 효과적으로 활용하기 쉬운 관점에서, 20질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하고, 5질량% 이하가 더욱 바람직하고, 3질량% 이하가 특히 바람직하고, 1질량% 이하가 극히 바람직하고, 0.5질량% 이하가 매우 바람직하고, 0.3질량% 이하가 더 한층 바람직하다. 이러한 관점에서, 지립의 함유량은, 0.005~20 질량%가 바람직하다.
- [0050] 지립이 금속 수산화물(예를 들면, 4가 금속 원소의 수산화물)을 포함하는 경우, 지립의 함유량은, 지립 전체(연마액에 포함되는 지립 전체)를 기준으로 하여 하기 범위가 바람직하다. 금속 수산화물을 포함하는 지립의 함유량의 하한은, 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 더욱 억제하는 관점에서, 50질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 90질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95질량% 이상이 특히 바람직하고, 97질량% 이상이 극히 바람직하다. 금속 수산화물을 포함하는 지립의 함유량의 상한은, 100질량%이면 된다.
- [0051] 지립이 세립 산화물을 포함하는 경우, 지립의 함유량은, 지립 전체(연마액에 포함되는 지립 전체)를 기준으로 하여 하기 범위가 바람직하다. 세립 산화물을 포함하는 지립의 함유량의 하한은, 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 더욱 억제하는 관점에서, 50질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 90질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95질량% 이상이 특히 바람직하고, 97질량% 이상이 극히 바람직하다. 세립 산화물을 포함하는 지립의 함유량의 상한은, 100질량%이면 된다.
- [0052] 지립의 평균 입경(평균 2차 입경)이 어느 정도 작은 경우, 피연마면에 접하는 지립의 비표면적이 증대함으로써 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도를 더욱 향상시킬 수 있고, 또한 기계적 작용이 억제되어 연마자국을 더욱 저감할 수 있다. 이 때문에, 금속 수산화물을 포함하는 지립의 평균 입경의 상한은, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 더욱 우수한 연마 속도가 얻어지고 또한 연마자국이 더욱 저감되는 관점에서, 300nm 이하가 바람직하고, 200nm 이하가 보다 바람직하고, 150nm 이하가 더욱 바람직하고, 100nm 이하가 특히 바람직하고, 80nm 이하가 극히 바람직하고, 60nm 이하가 매우 바람직하고, 40nm 이하가 더 한층 바람직하고, 20nm 이하가 보다 바람직하고, 10nm 이하가 더욱 바람직하다. 금속 수산화물을 포함하는 지립의 평균 입경의 하한은, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 더욱 우수한 연마 속도가 얻어지고 또한 연마자국이 더욱 저감

되는 관점에서, 1nm 이상이 바람직하고, 2nm 이상이 보다 바람직하고, 3nm 이상이 더욱 바람직하고, 5nm 이상이 특히 바람직하다. 이러한 관점에서, 금속 수산화물을 포함하는 지립의 평균 입경은, 1~300 nm가 바람직하다.

[0053] 지립의 평균 입경(평균 2차 입경)이 어느 정도 작은 경우, 피연마면에 접하는 지립의 비표면적이 증대함으로써 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도를 더욱 향상시킬 수 있고, 또한 기계적 작용이 억제되어 연마자국을 더욱 저감할 수 있다. 이 때문에, 세립 산화물을 포함하는 지립의 평균 입경의 상한은, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 더욱 우수한 연마 속도가 얻어지고 또한 연마자국이 더욱 저감되는 관점에서, 300nm 이하가 바람직하고, 250nm 이하가 보다 바람직하고, 200nm 이하가 더욱 바람직하고, 180nm 이하가 특히 바람직하다. 세립 산화물을 포함하는 지립의 평균 입경의 하한은, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 더욱 우수한 연마 속도가 얻어지고 또한 연마자국이 더욱 저감되는 관점에서, 1nm 이상이 바람직하고, 2nm 이상이 보다 바람직하고, 10nm 이상이 더욱 바람직하고, 50nm 이상이 특히 바람직하고, 100nm 이상이 극히 바람직하고, 150nm 이상이 매우 바람직하다. 이러한 관점에서, 세립 산화물을 포함하는 지립의 평균 입경은, 1~300 nm가 바람직하다.

[0054] 지립의 평균 입경은, 광자상관법, 레이저회절산란법 등으로 측정할 수 있다. 예를 들면, 금속 수산화물을 포함하는 지립의 평균 입경은, 벡크만·쿨터가부시키가이샤에서 제조한 장치명: N5 등으로 측정할 수 있다. 세립 산화물을 포함하는 지립의 평균 입경은, 니키소(日機裝)가부시키가이샤에서 제조한 마이크로 트랙 입도분포계(예를 들면, 장치명: MT-3000II) 등으로 측정할 수 있다.

[0055] N5를 사용한 측정에서는, 예를 들면, 먼저, 지립의 함유량을 1.0질량%로 조정한 수분산액을 조제하고, 이 수분산액을 1cm×1cm의 셀에 약 1mL(L은 「리터」를 나타낸다. 이하 동일)넣고, 장치 내에 셀을 설치한다. 그리고, 분산매의 굴절율을1.333, 분산매의 점도를 0.887mPa·s로 설정하고, 25℃에 있어서 측정을 행함으로써 얻어지는 값을 지립의 평균 입경으로서 채용할 수 있다.

[0056] MT-3000II를 사용한 측정에서는, 예를 들면, 용매로서 물(굴절율 1.33)을 순환시켜, 시료농도의 dv값(회절광량. 마이크로 트랙에서의 측정 농도의 기준)이 0.0010~0.0011의 범위가 될 때까지, 지립을 함유하는 수분산액을 상기 용매에 첨가한 후에 측정함으로써 얻어지는 평균 입경(MV)을 지립의 평균 입경으로서 채용할 수 있다.

[0057] 지립이 4가 금속 원소의 수산화물을 포함하는 경우, 하기 광투과율 또는 흡광도를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0058] 본 실시형태에 따른 연마액은, 가시광에 대한 투명도가 높은(육안 관찰에 의해 투명 또는 투명에 가까운) 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본 실시형태에 따른 연마액에 포함되는 지립은, 상기 지립의 함유량을 1.0질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 500nm의 광에 대하여 광투과율 50%/cm 이상을 제공하는 것이 바람직하다. 이로써, 첨가제의 첨가에 기인하는 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도의 저하를 더욱 억제할 수 있으므로, 연마 속도를 유지하면서 다른 특성을 얻는 것이 용이하다. 동일한 관점에서, 상기 광투과율의 하한은, 60%/cm 이상이 보다 바람직하고, 70%/cm 이상이 더욱 바람직하고, 80%/cm 이상이 특히 바람직하고, 90%/cm 이상이 극히 바람직하고, 92%/cm 이상이 매우 바람직하다. 광투과율의 상한은 100%/cm이다.

[0059] 이와 같이 지립의 광투과율을 조정함으로써 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도의 저하를 억제할 수 있는 이유는 상세하게는 모르지만, 4가 금속 원소(예를 들면, 세립)의 수산화물을 포함하는 지립이 가지는 지립으로서의 작용은, 기계적 작용보다 화학적 작용이 우세한 것으로 여겨진다. 이 때문에, 지립의 크기보다 지립의 수가, 연마 속도에 보다 기여하는 것으로 여겨진다.

[0060] 지립의 함유량을 1.0질량%로 조정한 수분산액에 있어서 광투과율이 낮은 경우, 그 수분산액에 존재하는 지립은, 입경이 큰 입자(이하 「조대(粗大) 입자」라고 함)가 상대적으로 많이 존재하는 것으로 여겨진다. 이와 같은 지립을 포함하는 연마액에 첨가제를 첨가하면, 조대 입자를 핵으로 하여 다른 입자가 응집한다. 그 결과, 단위면적당의 피연마면에 작용하는 지립수(유효 지립수)가 감소하고, 피연마면에 접하는 지립의 비표면적이 감소하므로, 연마 속도가 저하되는 것으로 여겨진다.

[0061] 한편, 지립의 함유량을 1.0질량%로 조정한 수분산액에 있어서 광투과율이 높은 경우, 그 수분산액에 존재하는 지립은, 상기 「조대 입자」가 적은 상태인 것으로 여겨진다. 이와 같이 조대 입자의 존재량이 적은 경우에는, 연마액에 첨가제를 첨가해도, 응집의 핵이 되는 조대 입자가 적기 때문에, 지립끼리의 응집이 억제되거나, 또는, 응집 입자의 크기가 상대적으로 작다. 그 결과, 단위면적당의 피연마면에 작용하는 지립수(유효 지립수)가 유지되고, 피연마면에 접하는 지립의 비표면적이 유지되므로, 연마 속도가 저하하기 어려운 것으로 여겨진다.

[0062] 일반적인 입경 측정 장치에 있어서 측정되는 지립의 입경이 동일한 연마액이라도, 육안 관찰에 의해 투명한(광

투과율의 높은) 것, 및 육안으로 보아 탁한(광투과율이 낮은) 것이 있을 수 있는 것이 과거의 검토로부터 알고 있다. 이로써, 상기 와 같은 작용을 일으킬 수 있는 조대 입자는, 일반적인 입경 측정 장치로 검지할 수 없을만큼의 극히 적은 양이라도 연마 속도의 저하에 기여하는 것으로 여겨진다.

[0063] 상기 광투과율은, 파장 500nm의 광에 대한 투과율이다. 상기 광투과율은, 분광광도계로 측정되는 것이며, 구체적으로는, 예를 들면, 가부시키가이샤 히타치제작소(日立製作所)에서 제조한 분광광도계 U3310(장치명)으로 측정된다.

[0064] 보다 구체적인 측정 방법으로서, 지립의 함유량을 1.0질량%로 조정한 수분산액을 측정 샘플로서 조제한다. 이 측정 샘플을 1cm×1cm의 셀에 약 4mL 넣고, 장치 내에 셀을 세팅하고 측정을 행한다.

[0065] 4가 금속 원소의 수산화물을 포함하는 지립이, 상기 지립의 함유량을 1.0질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 400nm의 광에 대하여 흡광도 1.00 이상을 제공하는 것에 의해, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도를 더욱 향상시킬 수 있다. 그 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 4가 금속 원소의 수산화물 제조 조건 등에 따라, 1개의 4가의 금속 이온(M^{4+})에 대하여, 1~3 개의 수산화물 이온(OH^-) 및 1~3 개의 음이온(X^-)을 가지는, 조성식이 $M(OH)_aX_b$ (식 중, $a+b \times c=4$ 임)로 표시되는 입자가 지립의 일부로서 생성되는 것으로 여겨진다(그리고, 이와 같은 입자도 「4가 금속 원소의 수산화물을 포함하는 지립」임). $M(OH)_aX_b$ 로는, 전자흡인성의 음이온(X^-)이 작용하여 수산화물 이온의 반응성이 향상되어 있고, $M(OH)_aX_b$ 의 존재량이 증가함에 따라 연마 속도가 향상되는 것으로 여겨진다. 그리고, 조성식이 $M(OH)_aX_b$ 로 표시되는 입자가 파장 400nm의 광을 흡광하므로, $M(OH)_aX_b$ 의 존재량이 증가하여 파장 400nm의 광에 대한 흡광도가 높아짐에 따라, 연마 속도가 향상되는 것으로 여겨진다.

[0066] 4가 금속 원소의 수산화물을 포함하는 지립은, 조성식이 $M(OH)_aX_b$ 로 표시되는 입자뿐만 아니라, 조성식이 $M(OH)_4$, MO_2 등으로 표시되는 입자도 포함할 수 있는 것으로 여겨진다. 음이온(X^-)으로서, NO_3^- , SO_4^{2-} 등을 예로 들 수 있다.

[0067] 그리고, 지립이 조성식 $M(OH)_aX_b$ 를 가지는 것은, 지립을 순수로 양호하게 세정한 후에 FT-IR ATR법(Fourier Transform Infra Red Spectrometer Attenuated Total Reflection법(푸리에 변환 적외선분광광도계전반사측정법))을 사용하여 음이온(X^-)에 해당하는 피크를 검출하는 방법에 의해 확인할 수 있다. XPS법(X-ray Photoelectron Spectroscopy(X선광전자분광법))에 의해, 음이온(X^-)의 존재를 확인할 수도 있다. 또한, X선 흡수 미세 구조(XAFS) 측정으로부터, EXAFS 분석을 함으로써, M과 음이온(X^-)의 결합의 유무를 확인할 수도 있다.

[0068] 여기서, $M(OH)_aX_b$ (예를 들면, $M(OH)_3X$)의 파장 400nm의 흡수 피크는, 후술하는 파장 290nm의 흡수 피크보다 훨씬 작은 것이 확인되어 있다. 이에 대하여, 지립의 함유량이 비교적 많고, 흡광도가 크고 검출되기 쉬운 지립 함유량 1.0질량%의 수분산액에 있어서 파장 400nm의 광에 대한 흡광도 1.00 이상을 제공하는 지립을 사용하는 경우, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도의 향상 효과가 우수하다.

[0069] 파장 400nm의 광에 대한 흡광도의 하한은, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 더욱 우수한 연마 속도가 얻어지는 관점에서, 1.00 이상이 바람직하고, 1.20 이상이 보다 바람직하고, 1.40 이상이 더욱 바람직하고, 1.50 이상이 특히 바람직하고, 1.80 이상이 극히 바람직하고, 2.00 이상이 매우 바람직하다.

[0070] 4가 금속 원소의 수산화물을 포함하는 지립이, 상기 지립의 함유량을 0.0065질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 290nm의 광에 대하여 흡광도 1.000 이상을 제공하는 것에 의해, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도를 더욱 향상시킬 수 있다. 그 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 4가 금속 원소의 수산화물 제조 조건 등에 따라 생성하는, 조성식이 $M(OH)_aX_b$ (예를 들면, $M(OH)_3X$)로 표시되는 입자는, 계산 상, 파장 290nm 부근에 흡수의 피크를 가지고, 예를 들면, $Ce^{4+}(OH^-)_3NO_3^-$ 로 이루어지는 입자는 파장 290nm에 흡수의 피크를 가진다. 이 때문에, $M(OH)_aX_b$ 의 존재량이 증가하여 파장 290nm의 광에 대한 흡광도가 높아짐에 따른 연마 속도가 향상되는 것으로 여겨진다.

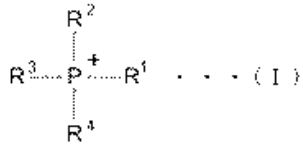
- [0071] 여기서, 파장 290nm 부근의 광에 대한 흡광도는, 측정 한계를 초과할수록 크게 검출되는 경향이 있다. 이에 대하여, 지립의 함유량이 비교적 적고, 흡광도가 작게 검출되기 쉬운 지립 함유량 0.0065질량%의 수분산액에 있어서 파장 290nm의 광에 대한 흡광도 1.000 이상을 제공하는 지립을 사용하는 경우, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도의 향상 효과가 우수하다.
- [0072] 파장 290nm의 광에 대한 흡광도의 하한은, 더욱 우수한 연마 속도로 제거 대상 재료를 연마하는 관점에서, 1.000 이상이 바람직하고, 1.050 이상이 보다 바람직하고, 1.100 이상이 더욱 바람직하고, 1.150 이상이 특히 바람직하고, 1.190 이상이 극히 바람직하다. 파장 290nm의 광에 대한 흡광도의 상한은, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 10.000 이하가 바람직하다.
- [0073] 파장 400nm의 광에 대한 흡광도 1.00 이상을 제공하는 상기 지립이, 지립의 함유량을 0.0065질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 290nm의 광에 대하여 흡광도 1.000 이상을 제공하는 경우에는, 더욱 우수한 연마 속도로 제거 대상 재료를 연마할 수 있다.
- [0074] 4가 금속 원소의 수산화물(예를 들면, $M(OH)_aX_b$)은, 파장 450nm 이상, 특히 파장 450~600 nm의 광을 흡광하지 않는 경향이 있다. 따라서, 불순물을 포함함으로써 연마에 대하여 악영향이 생기는 것을 억제하여 더욱 우수한 연마 속도로 제거 대상 재료를 연마하는 관점에서, 지립은, 상기 지립의 함유량을 0.0065질량%(65ppm)로 조정한 수분산액에 있어서 파장 450~600 nm의 광에 대하여 흡광도 0.010 이하를 제공하는 것이 바람직하다. 즉, 지립의 함유량을 0.0065질량%로 조정한 수분산액에 있어서 파장 450~600 nm의 범위에서의 모든 광에 대한 흡광도가 0.010을 초과하지 않는 것이 바람직하다. 파장 450~600 nm의 광에 대한 흡광도의 하한은, 0이 바람직하다.
- [0075] 수분산액에서의 흡광도는, 예를 들면, 가부시킴이샤 히타치제작소에서 제조한 분광 광도계(장치명: U3310)를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 지립의 함유량을 1.0질량% 또는 0.0065질량%로 조정한 수분산액을 측정 샘플로서 조제한다. 이 측정 샘플을 1cm×1cm의 셀에 약 4mL 넣고, 장치 내에 셀을 설치한다. 다음으로, 파장 200~600 nm의 범위에서 흡광도 측정을 행하고, 얻어진 차트로부터 흡광도를 판단한다.
- [0076] 지립이 수분산액에 있어서 제공하는 흡광도 및 광투과율은, 지립 이외의 고체 성분, 및 물 이외의 액체 성분을 제거한 후, 소정의 지립 함유량의 수분산액을 조제하고, 상기 수분산액을 사용하여 측정할 수 있다. 고체 성분 또는 액체 성분의 제거에는, 연마액에 포함되는 성분에 따라서도 상이하지만, 몇천 G 이하의 중력 가속도를 가할 수 있는 원심분리기를 사용한 원심분리, 몇만 G 이상의 중력 가속도를 가할 수 있는 초원심분리기를 사용한 초원심분리 등의 원심분리법; 분배 크로마토그래피, 흡착 크로마토그래피, 겔 침투 크로마토그래피, 이온 교환 크로마토그래피 등의 크로마토그래피법; 자연 여과, 감압 여과, 가압 여과, 한외 여과 등의 여과법; 감압 증류, 상압 증류 등의 증류법 등을 사용할 수 있고, 이들을 적절하게 조합해도 된다.
- [0077] 예를 들면, 중량평균분자량이 몇만 이상(예를 들면, 5만 이상)인 화합물을 연마액이 포함하는 경우의 방법으로서, 크로마토그래피법, 여과법 등을 들 수 있고, 겔 침투 크로마토그래피, 한외 여과가 바람직하다. 여과법을 사용하는 경우, 연마액에 포함되는 지립은, 적절한 조건의 설정에 의해, 필터를 통과시킬 수 있다. 중량평균분자량이 몇만 이하(예를 들면, 5만 미만)인 화합물을 연마액이 포함하는 경우의 방법으로서, 크로마토그래피법, 여과법, 증류법 등을 예로 들 수 있고, 겔 침투 크로마토그래피, 한외 여과, 감압 증류가 바람직하다. 4가 금속 원소의 수산화물을 포함하는 지립 이외의 지립이 연마액에 포함되는 경우의 방법으로서, 여과법, 원심분리법 등을 예로 들 수 있고, 여과의 경우에는 여과액에, 원심분리의 경우에는 액상에, 4가 금속 원소의 수산화물을 포함하는 지립이 보다 많이 포함된다.
- [0078] 크로마토그래피법으로 지립을 분리하는 방법으로서, 예를 들면, 하기 조건에 의해 지립 및/또는 다른 성분을 분취할 수 있다.
- [0079] 시료용액: 연마액 100 μ L
- [0080] 검출기: 가부시킴이샤 히타치제작소 제조, UV-VIS 디텍터, 상품명: L-4200, 파장: 400nm
- [0081] 인테그레이터: 가부시킴이샤 히타치제작소 제조, GPC 인테그레이터, 상품명: D-2500
- [0082] 펌프: 가부시킴이샤 히타치제작소 제조, 상품명: L-7100
- [0083] 컬럼: 히타치화학가부시킴이샤 제조, 수계(水系) HPLC용 충전 컬럼, 상품명: GL-W550S
- [0084] 용리액: 탈이온수

- [0085] 측정 온도: 23℃
- [0086] 유속(流速): 1mL/min(압력: 40~50 kgf/cm²(3.9~4.9 MPa) 정도)
- [0087] 측정 시간: 60min
- [0088] 그리고, 크로마토그래피를 행하기 전에, 탈기(脫氣) 장치를 사용하여 용리액의 탈기 처리를 행하는 것이 바람직하다. 탈기 장치를 사용할 수 없는 경우에는, 용리액을 사전에 초음파 등으로 탈기 처리하는 것이 바람직하다.
- [0089] 연마액에 포함되는 성분에 따라서는, 상기 조건으로도 지립을 분취할 수 없을 가능성이 있지만, 그 경우, 시료 용액량, 컬럼 종류, 용리액 종류, 측정 온도, 유속 등을 최적화함으로써 지립을 분리할 수 있다. 또한, 연마액의 pH를 조정함으로써, 연마액에 포함되는 성분의 유출 시간을 조정함으로써, 상기 성분을 지립과 분리할 수 있을 가능성이 있다. 연마액에 불용 성분이 있는 경우, 필요에 따라, 여과, 원심분리 등으로 불용 성분을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0090] (첨가제)
- [0091] 본 실시형태에 따른 연마액은, 첨가제를 함유한다. 여기서, 「첨가제」는, 지립 및 액상 매체 이외에 연마액이 함유하는 물질을 지칭한다. 첨가제를 사용함으로써, 예를 들면, 연마 속도, 연마 선택성 등의 연마 특성; 지립의 분산성, 보존 안정성 등의 연마액 특성 등을 조정할 수 있다.
- [0092] [제4급 포스포늄 양이온]
- [0093] 본 실시형태에 따른 연마액은, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 가지는 제4급 포스포늄 양이온(특정 제4급 포스포늄 양이온)을 함유한다. 본 실시형태에 따른 연마액에 있어서 특정 제4급 포스포늄 양이온은 액상 매체 중에 분산되어 있다. 특정 제4급 포스포늄 양이온은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0094] 특정 제4급 포스포늄 양이온은, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 적어도 하나 가지고 있으면 되고, 탄소수 2 이상의 탄화 수소기뿐만 아니라, 탄소수 2 이상의 탄화 수소기와는 상이한 기가 인 원자에 결합하고 있어도 된다. 탄소수 2 이상의 탄화 수소기와는 상이한 기로서는, 탄소수 1의 탄화 수소기(예를 들면, 메틸기), 탄화 수소기와는 상이한 기(예를 들면, 할로게노기) 등을 예로 들 수 있다.
- [0095] 인 원자에 결합하는 탄화 수소기의 탄소수의 하한은, 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 더욱 억제하는 관점에서, 2, 3, 4, 5 또는 6 이상이라도 된다. 인 원자에 결합하는 탄화 수소기의 탄소수의 상한은, 액상 매체(예를 들면, 물)로의 용해성이 우수하므로, 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 억제하기 쉬운 관점에서, 30, 20, 16, 14 또는 10 이하라도 된다. 이러한 관점에서, 탄화 수소기의 탄소수는, 2~30이면 된다.
- [0096] 탄화 수소기로서는, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기 등을 예로 들 수 있다. 알케닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 신나밀기 등을 예로 들 수 있다. 아릴기로서는, 페닐기, 벤질기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다. 탄화 수소기는, 부틸기를 포함해도 되고, 페닐기를 포함해도 된다.
- [0097] 인 원자에 결합하는 탄화 수소기는, 치환기를 가지고 있어도 된다(치환 또는 비치환의 탄화 수소기이다). 치환 탄화 수소기에서의 치환기로서는, 카르복실기, 하이드록실기, 알콕시기, 할로게노기, 에테르기, 에스테르기, 알데히드기, 카르보닐기, 니트로기, 실릴기, 시아노기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 단소환기, 복소환기 등을 예로 들 수 있다. 제거 대상 재료의 연마 속도를 확보하면서 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 억제하는 효과가 얻어지기 쉬운 관점에서, 일반식(I)에 있어서, R¹, R², R³ 및 R⁴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종은, 카르복실기, 하이드록실기, 알콕시기, 할로게노기, 에테르기, 에스테르기, 알데히드기, 카르보닐기, 니트로기, 실릴기, 시아노기, 아미노기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 단소환기, 및 복소환기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 치환된 탄화 수소기이면 된다. 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등을 예로 들 수 있다. 할로게노기로서는, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 요오드기 등을 들 수 있다. 단소환기로서는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬렌 기 등을 예로 들 수 있다. 복소환기로서는, 티에닐기, 디옥솔란기, 디옥산기, 벤조트리아졸릴기 등을 예로 들 수 있다. 특정 제4급 포스포늄 양이온은, 단환 화합물이면 되고, 복환 화합물이면 된다.
- [0098] 제거 대상 재료의 연마 속도를 확보하면서 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 억제하는 효과가

얻어지기 쉬운 관점에서, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기의 수는, 2개 이상이면 되고, 3개 이상이면 되고, 4개면 된다.

[0099] 특정 제4급 포스포늄 양이온은, 1개의 인 원자를 포함하는 모노포스포늄 양이온이면 되고, 복수의 인 원자를 포함하는 폴리포스포늄 양이온(예를 들면, 디포스포늄 양이온)이면 된다.

[0100] 특정 제4급 포스포늄 양이온은, 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 더욱 억제하는 관점에서, 하기 일반식(I)으로 표시되는 포스포늄 양이온을 포함하는 것이 바람직하다.



[0101]

[0102] [식(I) 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄화 수소기를 나타내고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 하나는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기이며, 식(I) 중의 인 원자 P끼리가 R^1 , R^2 , R^3 또는 R^4 을 통하여 서로 결합하고 있어도 된다.]

[0103] 일반식(I) 중의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 치환 혹은 비치환의 탄화 수소기를 나타낸다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 일반식(I)으로 표시되는 하나의 포스포늄 양이온의 인 원자와, 일반식(I)으로 표시되는 다른 포스포늄 양이온의 인 원자가 R^1 , R^2 , R^3 또는 R^4 를 통하여 서로 결합함으로써 2량체 이상의 다량체가 형성되면 된다.

[0104] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 탄화 수소기로서는, 전술한 탄화 수소기 등을 예로 들 수 있다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 탄화 수소기의 탄소수의 범위는, 인 원자에 결합하는 탄화 수소기의 탄소수의 범위로서 전술한 범위가 바람직하다. R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 탄화 수소기의 치환기로서는, 전술한 치환 탄화 수소기에서의 치환기 등을 예로 들 수 있다.

[0105] 제거 대상 재료의 연마 속도를 확보하면서 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 억제하는 효과가 얻어지기 쉬운 관점에서, 일반식(I)에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 1개 이상이 비치환의 탄화 수소기이면 되고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 비치환의 탄화 수소기이면 되고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 3개 이상이 비치환의 탄화 수소기이면 되고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 전부가 비치환의 탄화 수소기이면 된다. 상기 비치환의 탄화 수소기의 탄소수는, 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 더욱 억제하는 관점에서, 4 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하다.

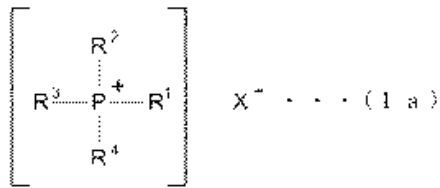
[0106] 제거 대상 재료의 연마 속도를 확보하면서 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 억제하는 효과가 얻어지기 쉬운 관점에서, 일반식(I)에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 1개 이상이 알킬기이면 되고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 알킬기이면 되고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 3개 이상이 알킬기이면 되고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 전부가 알킬기이면 된다. 상기 알킬기의 탄소수는, 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 더욱 억제하는 관점에서, 4 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하다.

[0107] 제거 대상 재료의 연마 속도를 확보하면서 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 억제하는 효과가 얻어지기 쉬운 관점에서, 일반식(I)에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 1개 이상이 아릴기이면 되고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 아릴기이면 되고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 3개 이상이 아릴기이면 되고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 전부가 아릴기이면 된다.

[0108] 일반식(I)으로 표시되는 포스포늄 양이온으로서, 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 더욱 억제하는 관점에서, 트리부틸헥사데실포스포늄 양이온, 트리부틸(옥틸)포스포늄 양이온, 트리헥실(테트라 데실)포스포늄 양이온, 테트라부틸포스포늄 양이온, 및 테트라페닐포스포늄 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 테트라페닐포스포늄 양이온이 보다 바람직하다.

[0109] 특정 제4급 포스포늄 양이온을 함유하는 연마액은, 예를 들면, 특정 제4급 포스포늄 양이온을 가지는 제4급 포스포늄 양이온 염(이하, 경우에 따라 「특정 제4급 포스포늄염」이라고 함)을 액상 매체에 용해시킴으로써 얻을 수 있다. 특정 제4급 포스포늄염에서의 대 음이온으로서는, 수산화물 이온, 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온, 헥사플루오로인산 이온, 테트라플루오로붕산 이온, 테트라페닐붕산 이온, 디시아노아미드 이온, 알킬인산 이온(예를 들면, 디에틸인산 이온), 황산수소 이온, 인산 2수소 이온, 인산수소 이온, 술파민산 이온, 과염소산염 이온, 벤조트리아졸리드 음이온, 테트라톨릴보레이트 음이온(예를 들면, 테트라-p-톨릴보레이트 음이온) 등을 예로 수 있다. 대 음이온으로서는, 스토퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 더욱 억제하는 관점에서, 염화물 이온, 브롬화물 이온 및 벤조트리아졸리드 음이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0110] 특정 제4급 포스포늄염은, 스토퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 더욱 억제하는 관점에서, 일반식 (I)으로 표시되는 포스포늄 양이온을 가지는 화합물로서, 하기 일반식(Ia)으로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.



[0111]

[0112] [식(Ia) 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄화 수소기를 나타내고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 하나는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기이며, X^- 는, 음이온을 나타낸다.]

[0113] 일반식(Ia) 중의 X^- 로서는, 전술한 대 음이온 등을 예로 들 수 있다.

[0114] 일반식(Ia)으로 표시되는 화합물인 특정 제4급 포스포늄염으로서, 테트라에틸포스포늄브로미드, 테트라에틸포스포늄헥사플루오로포스페이트, 테트라에틸포스포늄테트라플루오로보레이트, 트리부틸메틸포스포늄요디드, 트리부틸(시아노메틸)포스포늄클로라이드, 테트라키스(하이드록시메틸)포스포늄클로라이드, 테트라 키스(하이드록시메틸)포스포늄술파이트, 테트라부틸포스포늄하이드록시드, 테트라부틸포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄브로미드, 테트라부틸포스포늄테트라플루오로보레이트, 테트라부틸포스포늄헥사플루오로포스페이트, 테트라부틸포스포늄테트라페닐보레이트, 트리부틸(옥틸)포스포늄브로미드, 테트라-n-옥틸포스포늄브로미드, 트리부틸도데실포스포늄브로미드, 트리헥실(테트라데실)포스포늄클로라이드, 트리헥실(테트라데실)포스포늄디시아노아미드, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드, 메틸트리페닐포스포늄클로라이드, 메틸트리페닐포스포늄브로미드, 메틸트리페닐포스포늄요디드, 테트라페닐포스포늄클로라이드, 테트라페닐포스포늄브로미드, 테트라페닐포스포늄요디드, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄테트라-p-톨릴보레이트, 트리부틸(에틸)포스포늄디에틸포스페이트, (브로모메틸)트리페닐포스포늄브로미드, (클로로메틸)트리페닐포스포늄클로라이드, (시아노메틸)트리페닐포스포늄클로라이드, 에틸트리페닐포스포늄클로라이드, 에틸트리페닐포스포늄브로미드, 에틸트리페닐포스포늄요디드, 2-디메틸아미노에틸트리페닐포스포늄브로미드, (1,3-디옥솔란-2-일)메틸트리페닐포스포늄브로미드, 2-(1,3-디옥솔란-2-일)에틸트리페닐포스포늄브로미드, 이소프로필트리페닐포스포늄요디드, 알릴트리페닐포스포늄클로라이드, 알릴트리페닐포스포늄브로미드, 부틸트리페닐포스포늄브로미드, (포르밀메틸)트리페닐포스포늄클로라이드, (메톡시메틸)트리페닐포스포늄클로라이드, 트리페닐프로필포스포늄브로미드, 트리페닐프로판디포스포늄브로미드, 아릴트리페닐포스포늄브로미드, 아세토닐트리페닐포스포늄클로라이드, 벤질트리페닐포스포늄클로라이드, 벤질트리페닐포스포늄브로미드, 4-에톡시벤질트리페닐포스포늄브로미드, 3-브로모프로필트리페닐포스포늄브로미드, 시클로프로필트리페닐포스포늄브로미드, 헥실트리페닐포스포늄브로미드, 헵틸트리페닐포스포늄브로미드, 트리페닐(테트라데실)포스포늄브로미드, (tert-부톡시카르보닐메틸)트리페닐포스포늄브로미드, (4-브로모벤질)트리페닐포스포늄브로미드, 신나밀트리페닐포스포늄브로미드, (4-클로로벤질)트리페닐포스포늄클로라이드, (3-카르복시프로필)트리페닐포스포늄브로미드, (2-클로로벤질)트리페닐포스포늄클로라이드, 메톡시카르보닐메틸(트리페닐)포스포늄브로미드, 에톡시카르보닐메틸(트리페닐)포스포늄브로미드, (1-나프틸메틸)트리페닐포스포늄클로라이드, 페나실트리페닐포스포늄브로미드, (4-카르복시부틸)트리페닐포스포늄브로미드, (5-카르복시헵틸)트

리페닐포스포늄브로미드, (2,4-디클로로벤질)트리페닐포스포늄클로라이드, (3,4-디메톡시벤질)트리페닐포스포늄브로미드, (2-하이드록시벤질)트리페닐포스포늄브로미드, (4-니트로벤질)트리페닐포스포늄브로미드, 테트라부틸포스포늄벤조트리아졸레이트, [(1H-벤조트리아졸-1-일)메틸]트리페닐포스포늄클로라이드 등을 예로 들 수 있다. 일반식(Ia)으로 표시되는 화합물 이외의 특정 제4급 포스포늄염으로서, trans-2-부텐-1,4-비스(트리페닐포스포늄클로라이드) 등을 예로 들 수 있다.

[0115] 특정 제4급 포스포늄염으로서, 스토퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도를 더욱 억제하는 관점에서, 테트라부틸포스포늄브로미드, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드, 트리부틸(옥틸)포스포늄브로미드, 트리헥실(테트라데실)포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄벤조트리아졸레이트, 테트라페닐포스포늄브로미드, 및 테트라페닐포스포늄클로라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 테트라페닐포스포늄브로미드, 및 테트라페닐포스포늄클로라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.

[0116] 상기 일반식(I)으로 표시되는 포스포늄 양이온 이외의 포스포늄 양이온으로서, 트리클로로에틸포스포늄 양이온 등을 예로 들 수 있다.

[0117] 본 실시형태에 따른 연마액은, 특정 제4급 포스포늄 양이온 이외의 제4급 포스포늄 양이온(테트라메틸포스포늄 양이온, 테트라클로로포스포늄 양이온 등)을 더욱 함유할 수도 있다.

[0118] 특정 제4급 포스포늄 양이온을 가지는 특정 제4급 포스포늄염의 함유량은, 연마액의 전질량을 기준으로 하여 하기 범위가 바람직하다. 특정 제4급 포스포늄염의 함유량의 하한은, 스토퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도가 더욱 억제되는 관점에서, 0.001질량% 이상이 바람직하고, 0.003질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.006질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.008질량% 이상이 특히 바람직하고, 0.01질량% 이상이 극히 바람직하고, 0.05질량% 이상이 매우 바람직하고, 0.08질량% 이상이 더 한층 바람직하고, 0.1질량% 이상이 보다 바람직하다. 특정 제4급 포스포늄염의 함유량의 상한은, 제거 대상 재료의 연마 속도가 더욱 우수한 관점에서, 1질량% 이하가 바람직하고, 0.5질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.3질량% 이하가 더욱 바람직하다. 이러한 관점에서, 특정 제4급 포스포늄염의 함유량은, 0.001~1 질량%가 바람직하고, 0.001~0.5 질량%가 보다 바람직하다.

[0119] 본 실시형태에 따른 연마액에 포함되는 제4급 포스포늄 양이온에서의 특정 제4급 포스포늄 양이온의 함유량은, 제4급 포스포늄 양이온의 전질량(특정 제4급 포스포늄 양이온, 및 특정 제4급 포스포늄 양이온 이외의 제4급 포스포늄 양이온의 합계량)을 기준으로 하여, 50질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 90질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95질량% 이상이 특히 바람직하고, 98질량% 이상이 극히 바람직하다. 본 실시형태에 따른 연마액에 포함되는 제4급 포스포늄염에서의 특정 제4급 포스포늄염의 함유량은, 제4급 포스포늄염의 전질량(특정 제4급 포스포늄염, 및 특정 제4급 포스포늄염 이외의 제4급 포스포늄염의 합계량)을 기준으로 하여, 50질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 90질량% 이상이 더욱 바람직하고, 95질량% 이상이 특히 바람직하고, 98질량% 이상이 극히 바람직하다.

[0120] [그 외의 첨가제]

[0121] 본 실시형태에 따른 연마액은, 제4급 포스포늄 양이온을 가지는 화합물에 해당하지 않는 다른 첨가제를 더 함유할 수도 있다. 첨가제로서는, 수용성 고분자, pH 조정제 등을 들 수 있다.

[0122] 「수용성 고분자」는, 25℃에 있어서 물 100g에 대하여 0.1g 이상 용해하는 고분자로서 정의한다. 수용성 고분자를 사용함으로써, 연마 속도, 평탄성, 면내 균일성, 스토퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)에 대한 제거 대상 재료의 연마 선택성(제거 대상 재료의 연마 속도/스토퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 속도) 등의 연마 특성을 조정할 수 있다.

[0123] 수용성 고분자의 구체예로서는, 알긴산, 펙틴산, 카르복시메틸셀룰로오스, 한천, 커들란, 구아검 등의 다당류; 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크롤레인 등의 비닐계 폴리머 등을 들 수 있다. 수용성 고분자는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0124] pH 조정제를 사용함으로써, 연마액의 pH를 조정할 수 있다. pH 조정제로서는, 무기산, 유기산 등의 산 성분; 암모니아, 수산화 나트륨, 테트라메틸암모늄하이드록시드(TMAH), 이미다졸, 알칸올아민(예를 들면, 트리스하이드록시메틸아미노메탄), 트리아진(예를 들면, 1,3,5-트리스(디메틸아미노프로필)헥사하이드로-1,3,5-트리아진) 등의 알칼리 성분 등을 예로 들 수 있다. 또한, 본 실시형태에 따른 연마액은, pH를 안정화시키기 위하여, 완충제를 함유할 수도 있다. 완충액(완충제를 포함하는 액)으로서 완충제를 첨가해도 된다. 이와 같은 완충액으로서, 아세트산염 완충액, 프탈산염 완충액 등을 예로 들 수 있다.

- [0125] (액상 매체)
- [0126] 본 실시형태에 따른 연마액은, 액상 매체를 함유한다. 액상 매체로서는, 물을 사용할 수 있다. 물로서는, 탈이온수, 초순수 등을 예로 들 수 있다. 액상 매체의 함유량은, 다른 구성 성분의 함유량을 제외한 연마액의 잔부이면 된다.
- [0127] (연마액의 특성)
- [0128] 본 실시형태에 따른 연마액의 pH의 하한은, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)의 연마 속도를 더욱 향상시키는 관점에서, 2.0 이상이 바람직하고, 2.5 이상이 보다 바람직하고, 3.0 이상이 더욱 바람직하고, 3.5 이상이 특히 바람직하고, 4.0 이상이 극히 바람직하다. 본 실시형태에 따른 연마액의 pH의 상한은, 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 억제 효과를 더욱 향상시키는 관점에서, 12.0 이하가 바람직하고, 10.0 이하가 보다 바람직하고, 8.0 이하가 더욱 바람직하고, 8.0 미만이 특히 바람직하고, 7.5 이하가 극히 바람직하고, 7.0 이하가 매우 바람직하다. 연마액의 pH는, 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)에 대한 제거 대상 재료의 연마 선택성을 더욱 향상시키면서, 피연마면에서의 디싱의 진행 및 연마자국의 발생이 억제되는 관점에서, 2.0~12.0이 바람직하다. 또한, 연마액의 pH는, 연마액의 보존 안정성 및 스톱퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)의 연마 억제 효과가 더욱 우수한 관점에서, 3.0~8.0이 보다 바람직하다. 연마액의 pH는, 액체 온도 25℃에서의 pH로 정의한다.
- [0129] 본 실시형태에 따른 연마액의 pH는, pH미터(예를 들면, 도아DKK가부시킴이사에서 제조한 형식번호: PHL-40)로 측정할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 프탈산염 pH 완충액(pH: 4.01) 및 중성 인산염 pH 완충액(pH: 6.86)을 표준 완충액으로서 사용하여 pH미터를 2점 교정한 후, pH미터의 전극을 연마액에 넣고, 2min 이상 경과하여 안정한 후의 값을 측정한다. 이 때, 표준 완충액 및 연마액의 액체 온도는 모두 25℃로 한다.
- [0130] 본 실시형태에 따른 연마액은, 지립과, 특정 제4급 포스포늄 양이온과, 액상 매체를 적어도 포함하는 1액식 연마액으로서 보존되어도 되고, 복수 액식(예를 들면, 2액식)의 연마액 세트로서 하여, 연마액의 구성 성분이 복수의 액으로 나누어서 보존되어도 된다. 본 실시형태에 따른 연마액은, 예를 들면, 연마액 세트로서, 슬러리(제1액)와 첨가액(제2액)을 혼합하여 상기 연마액이 되도록 상기 연마액의 구성 성분을 슬러리와 첨가액으로 나누어서 보존되어도 된다. 슬러리는, 예를 들면, 지립을 적어도 포함한다. 첨가액은, 예를 들면, 특정 제4급 포스포늄 양이온을 적어도 포함한다. 특정 제4급 포스포늄 양이온, 그 외의 첨가제(예를 들면, 수용성 고분자 및 완충제)는, 슬러리 및 첨가액 중 첨가액에 포함되는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 연마액의 구성 성분은, 3액 이상으로 나눈 연마액 세트로서 보존해도 된다. 예를 들면, 상기 연마액의 구성 성분은, 지립 및 액상 매체를 포함하는 슬러리와, 특정 제4급 포스포늄 양이온 및 액상 매체를 포함하는 첨가액과, 그 외의 첨가제 및 액상 매체를 포함하는 첨가액으로 나누어서 보존되어도 된다.
- [0131] 상기 연마액 세트에 있어서는, 연마 직전 또는 연마 시에, 슬러리 및 첨가액이 혼합되어 연마액이 제작된다. 또한, 1액식 연마액은, 액상 매체의 함유량을 줄인 연마액용 저장액으로서 보존되고 또한, 연마 시에 액상 매체로 희석하여 사용되어도 된다. 복수 액식의 연마액 세트는, 액상 매체의 함유량을 줄인 슬러리와 첨가액용 저장액으로서 보존되고 또한, 연마 시에 액상 매체로 희석하여 사용되어도 된다.
- [0132] <연마 방법>
- [0133] 본 실시형태에 따른 연마 방법은, 상기 1액식 연마액을 사용하여 피연마면을 연마하는 연마 공정을 포함하고 있어도 되고, 상기 연마액 세트에서의 슬러리와 첨가액을 혼합하여 얻어지는 연마액을 사용하여 피연마면을 연마하는 연마 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0134] 피연마면은, 스톱퍼 재료를 포함하고 있어도 된다. 피연마면은, 스톱퍼 재료 및 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)를 포함하고 있어도 되고, 스톱퍼 재료와, 산화 규소 및 질화 규소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 본 실시형태에 따른 연마 방법은, 예를 들면, 상기 1액식 연마액, 또는, 상기 연마액 세트에 있어서는 슬러리와 첨가액을 혼합하여 얻어지는 연마액을 사용하여, 제거 대상 재료를 스톱퍼 재료에 대하여 선택적으로 연마하는 연마 공정을 구비하고 있어도 된다. 「재료 A를 재료 B에 대하여 선택적으로 연마한다」는 것은, 동일 연마 조건에 있어서, 재료 A의 연마 속도가 재료 B의 연마 속도보다 높은 것을 일컫는다. 폴리실리콘에 대한 산화 규소의 연마 속도비는, 6.0 이상이 바람직하고, 10 이상이 보다 바람직하고, 15 이상이 더욱 바람직하다. 폴리실리콘에 대한 질화 규소의 연마 속도비는, 1.5 이상이 바람직하고, 2.0 이상이 보다 바람직하고, 3.0 이상이 더욱 바람직하다. 폴리실리콘의 연마 속도는, 25nm/min 이하가 바람직하고, 20nm/min 이하가 보다 바람직하고, 15nm/min 이하가 더욱 바람직하고, 10nm/min 이하가 특히 바람직하고,

5nm/min 이하가 극히 바람직하다.

- [0135] 제거 대상 재료로서는, 절연 재료(스토퍼 재료를 제외함) 등을 예로 들 수 있다. 절연 재료로서는, 산화 규소, 질화 규소 등을 예로 들 수 있다. 스토퍼 재료로서는, 폴리실리콘, 아몰퍼스 실리콘, 결정 실리콘 등을 예로 들 수 있다. 아몰퍼스 실리콘 및 결정 실리콘은, 폴리실리콘과 유사한 표면 상태(젖음성, 제타전위 등)를 나타낸다.
- [0136] 제거 대상 재료 및 스토퍼 재료의 제작 방법으로서, 예를 들면, 저압 CVD법, 준상압 CVD법, 플라즈마 CVD법 등의 CVD법; 회전하는 기판에 액체 원료를 도포하는 회전 도포법 등이 있다.
- [0137] 제거 대상 재료 및 스토퍼 재료의 각각은, 단일 재료이면 되고, 복수의 재료이면 된다. 복수의 재료가 피연마면에 노출되어 있는 경우, 이들을 제거 대상 재료 및 스토퍼 재료로 간주할 수 있다. 제거 대상 재료 및 스토퍼 재료는, 막형이면 되고, 산화 규소막, 질화 규소막, 폴리실리콘막 등이면 된다.
- [0138] 피연마면은, 폴리실리콘을 포함하고 있어도 된다. 피연마면은, 폴리실리콘 및 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)를 포함하고 있어도 되고, 폴리실리콘과, 산화 규소 및 질화 규소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 된다. 본 실시형태에 따른 연마 방법은, 예를 들면, 상기 1액식 연마액, 또는, 상기 연마액 세트에 있어서의 슬러리와 첨가액을 혼합하여 얻어지는 연마액을 사용하여, 제거 대상 재료를 폴리실리콘에 대하여 선택적으로 연마하는 연마 공정을 구비하고 있어도 된다.
- [0139] 본 실시형태에 따른 연마 방법은, 기체의 연마 방법이면 된다. 기체는, 예를 들면, 스토퍼(스토퍼 재료를 포함하는 부재)를 가지고 있다. 기체는, 예를 들면, 스토퍼와, 제거 대상 재료를 포함하는 부재를 가지고 있어도 된다. 본 실시형태에서는, 스토퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)를 포함하는 스토퍼와, 절연 재료(예를 들면, 산화 규소)를 포함하는 부재를 가지는 기체의 연마를 스토퍼로 정지시킬 수 있다. 본 실시형태에 의하면, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료) 및 스토퍼 재료를 가지는 기체의 연마 방법으로서, 전술한 연마액을 사용하여 제거 대상 재료를 스토퍼 재료에 대하여 선택적으로 연마하는 공정을 포함하는 연마 방법을 제공할 수 있다. 본 실시형태에 의하면, 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료) 및 스토퍼 재료를 가지는 기체의 연마 방법으로서, 전술한 연마액 세트에 있어서의 슬러리와 첨가액을 혼합하여 얻어지는 연마액을 사용하여 제거 대상 재료를 스토퍼 재료에 대하여 선택적으로 연마하는 공정을 포함하는 연마 방법을 제공할 수 있다.
- [0140] 연마 대상인 기체로서는, 기판 등을 예로 들 수 있고, 예를 들면, 제거 대상 재료를 포함하는 부재와, 스토퍼가 반도체 소자 제조에 따른 기판(예를 들면, STI 패턴, 게이트 패턴, 배선 패턴 등이 형성된 반도체 기판) 상에 형성된 기판이 있다.
- [0141] 연마 공정에서는, 예를 들면, 기체의 피연마면을 연마 정반(定盤)의 연마 패드에 가압한 상태로, 상기 연마액을 피연마면과 연마 패드 사이에 공급하고, 기체와 연마 정반을 상대적으로 움직여서 피연마면을 연마한다. 연마 공정에서는, 예를 들면, 피연마면에서의 제거 대상 재료 중 적어도 일부를 연마에 의해 제거한다.
- [0142] 도 1은, 반도체의 STI 구조를 형성할 때의 연마 공정을 나타낸 모식 단면도이다. 도 1의 (a)는, 연마 전의 기체를 나타낸 모식 단면도이다. 도 1의 (b)는, 연마 도중의 기체를 나타낸 모식 단면도이다. 도 1의 (c)은, 연마 후의 기체를 나타낸 모식 단면도이다. 도 1의 (a)에 나타난 바와 같이, 기체는, 요철 패턴을 가지는 기판(예를 들면, 실리콘 기판 등의 반도체 기판)(1)과, 기판(1)의 볼록부 상에 배치된 스토퍼(2)와, 오목부를 메우도록 기판(1) 및 스토퍼(2) 상에 배치된 절연막(3)을 가진다. 절연막(3)의 표면에는, 단차 D가 형성되어 있다. 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이, 연마 과정에서, 절연막(3)의 표면에 있어서 부분적으로 돌출하는 불필요한 개소가 CMP에 의해 우선적으로 제거되는 것에 의해, 절연막(3)의 단차 D가 해소된다. 이와 같은 연마에서는, 도 1의 (c)에 나타난 바와 같이 스토퍼(2)가 노출된 단계에서 절연막(3)의 연마가 스토퍼(2)에 의해 정지되어, 매립부(5)를 가지는 STI 구조가 형성된다.
- [0143] 이와 같이, 기판 상에 형성된 제거 대상 재료(예를 들면, 절연 재료)를 전술한 연마액으로 연마하여 여분의 부분을 제거함으로써 제거 대상 재료의 표면 요철을 해소하는 동시에, 스토퍼가 노출되었을 때 연마를 정지시킴으로써 제거 대상 재료가 과잉으로 연마되는 것을 방지함으로써, 제거 대상 재료의 표면 전체에 걸쳐 평활한 면을 얻을 수 있다. 본 실시형태에 따른 연마액은, 스토퍼 재료(예를 들면, 폴리실리콘)를 포함하는 피연마면을 연마하기 위해 사용할 수 있다. 본 실시형태에 따른 연마액은, 산화 규소 및 질화 규소 중 적어도 한쪽을 포함하는 피연마면을 연마하기 위해 사용할 수 있다.
- [0144] 본 실시형태에 따른 연마 방법에 있어서, 연마 장치로서는, 피연마면을 가지는 기체(예를 들면, 반도체 기판)를 유지 가능한 홀더와, 연마 패드를 부착 가능한 연마 정반을 가지는 일반적인 연마 장치를 사용할 수 있다. 홀더

및 연마 정반의 각각에는, 회전수가 변경 가능한 모터 등이 장착되어 있다. 연마 장치로서는, 예를 들면, APPLIED MATERIALS사에서 제조한 연마 장치, 상품명: Reflexion; 가부시키가이샤 에바라제작소(荏原製作所)에서 제조한 연마 장치, 상품명: F-REX를 사용할 수 있다.

[0145] 연마 패드로서는, 일반적인 부직포, 발포체, 비발포체 등을 사용할 수 있다. 연마 패드의 재질로서는, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 폴리에스테르, 아크릴-에스테르 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리4-메틸펜텐, 셀룰로오스, 셀룰로오스 에스테르, 폴리아미드(예를 들면, 나일론 및 아라미드), 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 폴리실록산 공중합체, 옥시란 화합물, 페놀 수지, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 에폭시 수지 등의 수지를 사용할 수 있다. 연마 패드의 재질로서는, 특히, 연마 속도 및 평탄성의 관점에서, 발포 폴리우레탄 및 비발포 폴리우레탄이 바람직하다. 연마 패드에는, 연마액이 모이도록 홈(溝) 가공이 실시되어 있어도 된다.

[0146] 연마 조건에 제한은 없지만, 연마 정반의 회전 속도(회전수)는, 기체가 튀어 나오지 않도록 200min^{-1} 이하가 바람직하고, 기체에 인가하는 연마 압력(가공 하중)은, 연마자국이 발생하는 것을 충분히 억제하는 관점에서, 100kPa 이하가 바람직하다. 연마하고 있는 동안, 펌프 등으로 연속하여 연마액을 연마 패드에 공급하는 것이 바람직하다. 이 공급량에 제한은 없지만, 연마 패드의 표면이 항상 연마액으로 덮여져 있는 것이 바람직하다.

[0147] 연마 종료 후의 기체는, 유수(流水) 중에서 양호하게 세정하여 기체에 부착된 입자를 제거하는 것이 바람직하다. 세정에는, 순수 이외에, 희불산, 암모니아수 등의 세정용의 약액을 사용해도 되고, 세정 효율을 높이기 위해 브러시를 사용할 수도 있다. 또한, 세정 후에는, 기체에 부착된 물방울을, 스핀 드라이어 등을 사용하여 털고 나서 기체를 건조시키는 것이 바람직하다.

[0148] 본 실시형태에 따른 연마액, 연마액 세트 및 연마 방법은, STI의 형성 공정, 프리메탈 절연 재료, 층간 절연 재료 등의 연마 등에 사용할 수 있다. 프리메탈 절연 재료로서는, 산화 규소 외에, 예를 들면, 인-실리케이트 글래스, 보론-인-실리케이트 글래스, 실리콘옥시플루오라이드, 불화 아몰퍼스 카본 등을 사용할 수 있다.

[0149] 본 실시형태에 따른 연마액, 연마액 세트 및 연마 방법은, 막형의 연마 대상뿐만 아니라, 유리, 실리콘, SiC, SiGe, Ge, GaN, GaP, GaAs, 사파이어, 플라스틱 등으로 구성되는 각종 기판에도 적용할 수 있다.

[0150] 본 실시형태에 따른 연마액, 연마액 세트 및 연마 방법은, 반도체 소자의 제조뿐만 아니라, TFT 액정, 유기 EL 등의 화상표시장치; 포토마스크, 렌즈, 프리즘, 광섬유, 단결정 신틸레이터 등의 광학 부품; 광 스위칭 소자, 광도파로 등의 광학소자; 고체 레이저, 청색 레이저 LED 등의 발광 소자; 자기 디스크, 자기 헤드 등의 자기 기억장치의 제조에 사용할 수 있다.

[0151] [실시예]

[0152] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0153] <지립의 준비>

[0154] (4가 금속 원소의 수산화물을 포함하는 지립)

[0155] [4가 금속 원소의 수산화물 합성]

[0156] 350g 의 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, 50질량% 수용액(일본화학산업(日本化學産業) 가부시키가이샤 제조, 상품명: CAN50액)을 7825g 의 순수와 혼합하여 용액을 얻었다. 다음으로, 이 용액을 교반하면서, 750g 의 이미다졸 수용액(10질량% 수용액, 1.47mol/L)을 5mL/min 의 혼합 속도로 적하하여, 세립 수산화물을 포함하는 침전물을 얻었다. 세립 수산화물의 합성은, 온도 25°C , 교반 속도 400min^{-1} 로 행하였다. 교반은, 블레이드부 전장 5cm 의 3장 블레이드 피치 패들을 사용하여 행하였다.

[0157] 얻어진 침전물(세립 수산화물을 포함하는 침전물)을 원심분리(4000min^{-1} , 5분간)한 후에, 디캔테이션으로 액상을 제거함으로써 고액 분리를 실시했다. 고액 분리에 의해 얻어진 입자 10g 과, 물 990g 을 혼합한 후, 초음파 세정기를 사용하여 입자를 물에 분산시켜, 세립 수산화물을 포함하는 지립(이하, 「세립 수산화물 입자」라고 함)을 함유하는 세립 수산화물 슬러리(입자의 함유량: 1.0질량%)를 조제했다.

[0158] [지립의 구조 분석]

[0159] 세립 수산화물 슬러리를 적량 채취하고, 진공 건조하여 지립을 단리한 후에, 순수로 충분히 세정하여 시료를 얻

었다. 얻어진 시료에 대하여, FT-IR ATR법에 의한 측정을 행한 바, 수산화물 이온(OH^-)에 기초한 피크 이외에, 질산 이온(NO_3^-)에 기초한 피크가 관측되었다. 또한, 동일한 시료에 대하여, 질소에 대한 XPS(N-XPS) 측정을 행한 바, NH_4^+ 에 기초한 피크는 관측되지 않고, 질산 이온에 기초한 피크가 관측되었다. 이러한 결과로부터, 세륨 수산화물 슬러리에 포함되는 지립이, 세륨 원소에 결합한 질산 이온을 가지는 입자를 적어도 일부 포함하는 것이 확인되었다. 또한, 세륨 원소에 결합한 수산화물 이온을 가지는 입자가 지립 중 적어도 일부에 포함되므로, 지립이 세륨 수산화물을 포함하는 것이 확인되었다. 이러한 결과로부터, 세륨의 수산화물이, 세륨 원소에 결합한 수산화물 이온을 포함하는 것이 확인되었다.

[0160] [흡광도 및 광투과율의 측정]

[0161] 세륨 수산화물 슬러리를 적량 채취하고, 지립 함유량이 0.0065질량%(65ppm)로 되도록 물로 희석하여 측정 샘플(수분산액)을 얻었다. 이 측정 샘플을 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 의 셀에 약 4mL 넣고, 가부시킴이샤 히타치제작소에서 제조한 분광광도계(장치명: U3310) 내에 셀을 설치했다. 파장 200~600 nm의 범위에서 흡광도 측정을 행하고, 파장 290nm의 광에 대한 흡광도와, 파장 450~600 nm의 광에 대한 흡광도를 측정했다. 파장 290nm의 광에 대한 흡광도는 1.192이며, 파장 450~600 nm의 광에 대한 흡광도는 0.010 미만이었다.

[0162] 세륨 수산화물 슬러리(입자의 함유량: 1.0질량%)를 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 의 셀에 약 4mL 넣고, 가부시킴이샤 히타치제작소에서 제조한 분광광도계(장치명: U3310) 내에 셀을 설치했다. 파장 200~600 nm의 범위에서 흡광도 측정을 행하고, 파장 400nm의 광에 대한 흡광도와, 파장 500nm의 광에 대한 광투과율을 측정했다. 파장 400nm의 광에 대한 흡광도는 2.25이며, 파장 500nm의 광에 대한 광투과율은 92%/cm였다.

[0163] (세륨 산화물을 포함하는 지립)

[0164] 세륨 산화물을 포함하는 지립(이하, 「세륨 산화물 입자」라고 함)의 수분산액(세륨 산화물 입자의 함유량: 30질량%)으로서, Solvay사에서 제조한 콜로이달 세리아(상품명: Zenus(등록상표) HC60)를 준비했다.

[0165] <CMP 연마액의 조제>

[0166] [실시예 1]

[0167] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.

[0168] [실시예 2]

[0169] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 트리부틸(옥틸)포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 트리부틸(옥틸)포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.

[0170] [실시예 3]

[0171] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 트리헥실(테트라 데실)포스포늄클로라이드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 트리헥실(테트라 데실)포스포늄클로라이드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.

[0172] [실시예 4]

[0173] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라부틸포스포늄벤조트리아졸레이트1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라부틸포스포늄벤조트리아졸레이트를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.

[0174] [실시예 5]

- [0175] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라페닐포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라페닐포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0176] [실시예 6]
- [0177] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라페닐포스포늄클로라이드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라페닐포스포늄클로라이드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0178] [실시예 7]
- [0179] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라부틸포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라부틸포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0180] [실시예 8]
- [0181] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 5g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드를 0.005질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0182] [실시예 9]
- [0183] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 100g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드를 0.1질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0184] [실시예 10]
- [0185] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라페닐포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 5g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라페닐포스포늄브로미드를 0.005질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0186] [실시예 11]
- [0187] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라페닐포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 100g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라페닐포스포늄브로미드를 0.1질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0188] [실시예 12]
- [0189] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 3.4가 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0190] [실시예 13]
- [0191] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 7.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.

- [0192] [실시예 14]
- [0193] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라페닐포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라페닐포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 3.4가 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0194] [실시예 15]
- [0195] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라페닐포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라페닐포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 7.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0196] [비교예 1]
- [0197] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0198] [비교예 2]
- [0199] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 벤질트리메틸암모늄클로라이드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 벤질트리메틸암모늄클로라이드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0200] [비교예 3]
- [0201] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 헥실트리메틸암모늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 헥실트리메틸암모늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0202] [비교예 4]
- [0203] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라메틸암모늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라메틸암모늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0204] [비교예 5]
- [0205] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라메틸포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라메틸포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0206] [비교예 6]
- [0207] 전술한 세륨 수산화물 슬러리 50g과, 테트라부틸암모늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 수산화물 입자를 0.05질량%, 테트라부틸암모늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.0이 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0208] [실시예 16]
- [0209] 전술한 세륨 산화물 입자의 수분산액 8.33g과, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 산화물을 0.25질량%, 트리부틸헥사데실포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.5가 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.

- [0210] [실시에 17]
- [0211] 전술한 세륨 산화물 입자의 수분산액 8.33g과, 테트라페닐포스포늄브로미드 1질량% 및 물 99질량%를 함유하는 첨가액 10g과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 산화물 입자를 0.25질량%, 테트라페닐포스포늄브로미드를 0.01질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.5가 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0212] [비교예 7]
- [0213] 전술한 세륨 산화물 입자의 수분산액과, 아세트산과, 물을 혼합함으로써, 세륨 산화물 입자를 0.25질량% 함유하는 CMP 연마액을 1000g 조제했다. CMP 연마액의 pH는 4.5가 되도록 아세트산을 사용하여 적절하게 조정했다.
- [0214] <액상 특성 평가>
- [0215] CMP 연마액의 pH, 및 지립의 평균 입경을 하기 조건으로 평가했다.
- [0216] (pH)
- [0217] 측정 온도: $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$
- [0218] 측정 장치: 도아DKK가부시키가이샤 제조, 형식번호: PHL-40
- [0219] 측정 방법: 표준 완충액(프탈산염 pH 완충액, pH: 4.01(25°C); 중성 인산염 pH 완충액, pH: 6.86(25°C))을 사용하여 2점 교정한 후, 전극을 CMP 연마액에 넣고, 2min 이상 경과하여 안정한 후의 pH를 상기 측정 장치에 의해 측정했다.
- [0220] (세륨 수산화물 입자의 평균 입경)
- [0221] 벡크만·쿨터가부시키가이샤에서 제조한, 장치명: N5를 사용하여 상기 세륨 수산화물 슬러리에서의 지립(세륨 수산화물을 포함하는 지립)의 평균 입경을 측정한 바, 7nm였다. 측정법은 하기와 같다. 먼저, 1.0질량%의 지립을 포함하는 측정 샘플(세륨 수산화물 슬러리, 수분산액)을 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 의 셀에 약 1mL 넣고, N5 내에 셀을 설치했다. N5 소프트웨어의 측정 샘플 정보의 굴절율을 1.333, 분산매의 점도를 $0.887\text{mPa} \cdot \text{s}$ 로 설정하고, 25°C 에 있어서 측정을 행하고, Unimodal Size Mean으로서 표시되는 값을 읽어냈다.
- [0222] (세륨 산화물 입자의 평균 입경)
- [0223] 레이저회절산란식 마이크로 트랙 입도분포계(니키소가부시키가이샤 제조, 장치명: MT-3000II)를 사용하여 상기 세륨 산화물 입자의 수분산액에서의 지립(세륨 산화물을 포함하는 지립)의 평균 입경을 측정한 바, 175nm였다. 측정법은 하기와 같다. 용매로서 물(굴절율 1.33)을 순환시키고, 시료 농도의 dv값(회절광량. 마이크로 트랙에서의 측정 농도의 기준)이 0.0010~0.0011의 범위가 될 때까지 상기 수분산액을 상기 용매에 첨가한 후에 측정을 행하고, 평균 입경(MV)을 계측했다.
- [0224] <CMP 평가>
- [0225] 상기 CMP 연마액을 사용하여 하기 연마 조건으로 CMP 평가용 웨이퍼를 연마했다.
- [0226] (CMP 연마 조건)
- [0227] CMP 평가용 웨이퍼의 연마에는, 가부시키가이샤 에바라제작소에서 제조한 연마 장치(상품명: F-REX300)를 사용했다. 기관 장착용의 흡착 패드를 부착한 홀더에 CMP 평가용 웨이퍼를 세팅하였다. 연마 장치의 직경 600mm의 연마 정반에 다공질 우레탄 수지체의 연마포(다우·케미컬 일본 가부시키가이샤 제조, 형식번호 IC1010)를 부착하였다. 피연마막(산화 규소막, 질화 규소막 및 폴리실리콘막)이 배치된 면을 아래로 하여 상기 홀더를 연마 정반 상에 배치하고, 가공 하중을 $14.0\text{kPa}(2.4\text{psi})$ 로 설정했다.
- [0228] (CMP 평가용 웨이퍼)
- [0229] CMP 평가용 웨이퍼로서, 패딩이 형성되어 있지 않은 블랭킷 웨이퍼(Blanket 웨이퍼)를 사용했다. 블랭킷 웨이퍼로서, 산화 규소막을 실리콘(Si) 기관(직경: 300mm) 상에 가지는 웨이퍼, 질화 규소막을 실리콘(Si) 기관(직경: 300mm) 상에 가지는 웨이퍼, 및 폴리실리콘막을 실리콘(Si) 기관(직경: 300mm) 상에 가지는 웨이퍼를 사용했다.
- [0230] 상기 연마 정반 상에 상기 CMP용 연마액을 200mL/min의 속도로 적하하면서, 연마 정반과 CMP 평가용 웨이퍼를 각각 100min^{-1} , 107min^{-1} 로 회전시켜 CMP 평가용 웨이퍼를 연마했다. 연마는 30초간 진행되었다. 그리고, PVA 브

러시(폴리비닐알코올 브러시)를 사용하여 연마 후의 웨이퍼를 순수로 양호하게 세정한 후, 건조시켰다.

(평가)

필메트릭스가부시키가이사에서 제조한 광간섭식 막두께 측정장치(장치명: F80)를 사용하여, 연마 전후의 피연마막(산화 규소막, 질화 규소막 및 폴리실리콘막)의 막 두께를 측정하고, 막두께 변화량의 평균에 기초하여 블랭킷 웨이퍼에서의 피연마막의 연마 속도를 산출했다. 연마 속도의 단위는 nm/min이다.

각 측정 결과를 표 1~표 4에 나타내었다.

[표 1]

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7
지립	종류	세륨수산화물						
	함유량[질량%]	0.05						
첨가제	종류	트리부틸 헥사데실 포스포늄 브로마이드	트리부틸 (옥틸) 포스포늄 브로마이드	트리헥실 (테트라데실) 포스포늄 클로라이드	테트라부틸 포스포늄 벤조트리아 졸레이트	테트라페닐 포스포늄 브로마이드	테트라페닐 포스포늄 클로라이드	테트라부틸 포스포늄 브로마이드
	함유량[질량%]	0.01						
pH		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
연마속도 [nm/min]	산화규소	100	130	90	170	140	120	120
	질화규소	33	36	30	37	27	36	35
	폴리실리콘	3	4	6	8	6	4	12
연마속도비 (vs 폴리실리콘)	산화규소	33	33	15	21	23	30	10
	질화규소	11.0	9.0	5.0	4.6	4.5	9.0	2.9

[표 2]

		실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15
지립	종류	세륨수산화물							
	함유량[질량%]	0.05							
첨가제	종류	트리부틸 헥사데실 포스포늄 브로마이드	테트라페닐 포스포늄 브로마이드	테트라부틸 헥사데실 포스포늄 브로마이드	테트라페닐 포스포늄 브로마이드	테트라부틸 헥사데실 포스포늄 브로마이드	테트라페닐 포스포늄 브로마이드	테트라부틸 헥사데실 포스포늄 브로마이드	테트라페닐 포스포늄 브로마이드
	함유량[질량%]	0.005	0.1	0.005	0.1	0.01			
pH		4.0	4.0	4.0	4.0	3.4	7.0	3.4	7.0
연마속도 [nm/min]	산화규소	90	120	110	200	90	220	120	200
	질화규소	12	10	40	30	10	20	50	30
	폴리실리콘	4	0.5	4	2	2	6	4	2
연마속도비 (vs 폴리실리콘)	산화규소	23	240	28	100	45	37	30	100
	질화규소	3.0	20	10	15	5.0	3.3	13	15

[표 3]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
지립	종류	세륨수산화물					
	함유량[질량%]	0.05					
첨가제	종류	..	벤질 트리메틸 암모늄 클로라이드	헥실 트리메틸 암모늄 브로마이드	테트라메틸 암모늄 브로마이드	테트라부틸 포스포늄 브로마이드	테트라부틸 암모늄 브로마이드
	함유량[질량%]	0	0.01				
pH		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
연마속도 [nm/min]	산화규소	100	110	120	140	140	100
	질화규소	35	40	32	30	35	35
	폴리실리콘	50	50	50	70	75	30
연마속도비 (vs 폴리실리콘)	산화규소	2.0	2.2	2.4	2.0	1.9	3.3
	질화규소	0.7	0.8	0.6	0.4	0.5	1.2

[0240] [표 4]

		실시에 16	실시에 17	비교예 7
지립	종류	세륨수산화물		
	함유량[질량%]	0.25		
첨가제	종류	트리부틸 헥사데실 포스포늄 브로마이드	테트라페닐 포스포늄 브로마이드	~
	함유량[질량%]	0.01		0
pH		4.5	4.5	4.5
연마속도 [nm/min]	산화규소	240	240	220
	질화규소	30	30	50
	폴리실리콘	2	2	40
연마속도비 (vs 폴리실리콘)	산화규소	120	120	5.5
	질화규소	15	15	1.3

[0241]

[0242] 표 1~4에 나타난 바와 같이, 금속 수산화물 또는 세륨 산화물을 포함하는 지립과, 인 원자에 결합하는 탄소수 2 이상의 탄화 수소기를 가지는 제4급 포스포늄 양이온을 사용한 실시예에서는, 비교예와 비교하여, 절연 재료의 연마 속도를 확보하면서 폴리실리콘의 연마 속도를 억제할 수 있는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

[0243] 1…기관, 2…스토퍼, 3…절연막, 5…매립부, D…단차

도면

도면1

