

(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
2020年3月5日(05.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/045087 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) *C01F 7/02* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) *C09K 3/14* (2006.01)

〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/031890

(22) 国際出願日: 2019年8月13日(13.08.2019)

(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 2018-161241 2018年8月30日(30.08.2018) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中西 康二 (NAKANISHI, Kouji);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内 Tokyo (JP). 王 鵬宇 (WANG, Pengyu); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内 Tokyo (JP). 山中 達也 (YAMANAKA, Tatsuya);

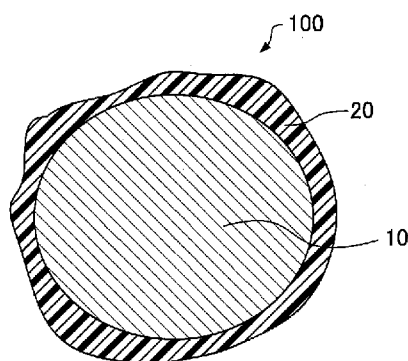
(74) 代理人: 大淵 美千栄, 外 (OFUCHI, Michie et al.); 〒1010064 東京都千代田区神田猿樂町二丁目8番16号 平田ビル8階 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) **Title:** ALUMINA ABRASIVE GRAINS FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: 化学機械研磨用アルミナ砥粒及びその製造方法、並びに化学機械研磨方法



(57) **Abstract:** Provided are alumina abrasive grains for chemical mechanical polishing that: suppress the occurrence of polishing scratches during chemical mechanical polishing when wiring semiconductor devices, while providing high-speed polishing of a surface to be polished; and have excellent dispersion stability in a composition. These alumina abrasive grains for chemical mechanical polishing have: at least part of the surface thereof coated by a silane compound coating; a value for M_{Si}/M_{Al} of 0.01–0.2, when the number of mols of silicon is M_{Si} and the number of mols of aluminum is M_{Al} ; and a full width at half maximum value of $0.3 - 0.5^\circ$ for the peak at which the refractive strength is greatest in an incident angle range of $25-75^\circ$ in a powder X-ray diffraction pattern.



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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：半導体装置の配線形成時に行われる化学機械研磨において被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制し、さらには組成物中での分散安定性にも優れた、化学機械研磨用アルミナ砥粒を提供する。本発明に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒は、少なくとも表面の一部がシラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒であって、前記アルミナ砥粒における、ケイ素のモル数を M_{Si} 、アルミニウムのモル数を M_{Al} としたときに、 M_{Si}/M_{Al} の値が0.01以上0.2以下であり、粉末X線回折パターンにおける入射角が 25° 以上 75° 以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 0.3° 以上 0.5° 以下である。

明 細 書

発明の名称：

化学機械研磨用アルミナ砥粒及びその製造方法、並びに化学機械研磨方法 技術分野

[0001] 本発明は、化学機械研磨用アルミナ砥粒及びその製造方法、並びに化学機械研磨方法に関する。

背景技術

[0002] CMP (Chemical Mechanical Polishing) は、半導体装置の製造における平坦化技術などで急速な普及を見せてきた。このCMPは、被研磨体を研磨パッドに圧着し、研磨パッド上に化学機械研磨用水系分散体を供給しながら被研磨体と研磨パッドとを相互に摺動させて、被研磨体を化学的かつ機械的に研磨する技術である。

[0003] 近年、半導体装置の高精細化に伴い、半導体装置内に形成される配線及びプラグ等からなる配線層の微細化が進んでいる。これに伴い、配線層を化学機械研磨により平坦化する手法が用いられている。半導体装置における配線基板には、絶縁膜材料と、配線材料と、該配線材料の無機材料膜への拡散を防止するためのバリアメタル材料と、が含まれている。絶縁膜材料としては二酸化ケイ素が、配線材料としては銅やタングステンが、バリアメタル材料としては窒化タンタルや窒化チタンが主に使用されている。

[0004] このような材料を高速に研磨するために、高硬度を有するアルミナ砥粒が使用されることがある。具体的には、 α -アルミナを主成分とするアルミナ砥粒、フュームドアルミナ、酸、及び水を含む研磨用組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-331886号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載される研磨用組成物は、高硬度を有するアルミナ砥粒等を用いることにより、被研磨面を高速で研磨することはできるが、被研磨面にスクラッチ等の研磨傷が発生しやすいという課題があった。このような研磨傷は、歩留まりを低下させる主な要因となっている。

[0007] また、特許文献1に記載される研磨用組成物は、アルミナ砥粒が短時間で沈降してしまい、分散安定性が低いという課題もあった。アルミナ砥粒が沈降すると、アルミナ砥粒同士が凝集する。この凝集したアルミナ砥粒を含む研磨用組成物を化学機械研磨に供すると、被研磨面にスクラッチ等の研磨傷を発生させることがあった。

[0008] そこで、本発明に係る幾つかの態様は、半導体装置の配線形成時に行われる化学機械研磨において、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制し、さらには組成物中での分散安定性にも優れた、化学機械研磨用アルミナ砥粒を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下のいずれかの態様として実現することができる。

[0010] 本発明に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒の一態様は、
少なくとも表面の一部がシラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒であって、

前記アルミナ砥粒における、ケイ素のモル数を M_{Si} 、アルミニウムのモル数を M_{Al} としたときに、 M_{Si}/M_{Al} の値が0.01以上0.2以下であり、
粉末X線回折パターンにおける入射角が 25° 以上 75° 以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 0.3° 以上 0.5° 以下である。

[0011] 前記化学機械研磨用アルミナ砥粒の一態様において、
平均一次粒径が 30 nm 以上 300 nm 以下であることができる。

[0012] 前記化学機械研磨用アルミナ砥粒のいずれかの態様において、

前記シラン化合物の被膜の膜厚が1 nm以上10 nm以下であることができる。

[0013] 前記化学機械研磨用アルミナ砥粒のいずれかの態様は、

タングステンを含有する基板研磨用であることができる。

[0014] 前記化学機械研磨用アルミナ砥粒のいずれかの態様において、

前記基板が、窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化チタン、及び窒化タンタルから選択される1種以上をさらに含有することができる。

[0015] 本発明に係る化学機械研磨方法の一態様は、

前記いずれかの態様の化学機械研磨用アルミナ砥粒を含有する化学機械研磨用水系分散体を用いて、タングステンを含有する基板を研磨する工程を含む。

[0016] 前記化学機械研磨方法の一態様において、

前記基板が、窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化チタン、及び窒化タンタルから選択される1種以上をさらに含有することができる。

[0017] 前記化学機械研磨方法のいずれかの態様において、

前記化学機械研磨用水系分散体のpHが1～6であることができる。

[0018] 本発明に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒の製造方法の一態様は、

平均一次粒径が10 nm以上1000 nm以下、かつ、粉末X線回折パターンにおける入射角が25°以上75°以下の範囲において回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が0.3°以上0.5°以下である α -アルミナ粒子を水に分散させて、固形分濃度1質量%以上30質量%以下の α -アルミナ粒子水分散液を調製する工程（a）と、

前記 α -アルミナ粒子水分散液に、前記 α -アルミナ粒子の合計量を100質量部としたときに1質量部以上50質量部以下のアルコキシシラン化合物を添加する工程（b）と、

前記 α -アルミナ粒子の表面にシラン化合物の被膜を成長させる工程（c）

）と、
を含む。

[0019] 前記化学機械研磨用アルミナ砥粒の製造方法の一態様において、
前記工程（c）は90℃以下の温度で行うことができる。

[0020] 前記化学機械研磨用アルミナ砥粒の製造方法のいずれかの態様において、
前記工程（a）において、アンモニアを添加することをさらに含むことができる。

発明の効果

[0021] 本発明に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒によれば、半導体装置の配線形成時に行われる化学機械研磨において、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制することができる。また、本発明に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒によれば、化学機械研磨用水系分散体中での分散安定性にも優れている。そのため、被研磨面にスクラッチ等の研磨傷がより発生し難くなる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含む。

[0024] 本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

[0025] 「配線材料」とは、アルミニウム、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、タングステン等の導電体金属材料のことをいう。「絶縁膜材料」とは、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、アモルファスシリコン等の材料のことをいう。「バリアメタル材料」とは、窒化タンタル、窒化チタン等の配線の信頼性を向上させる目的で配線材料と積層させて用いられる材料のことをいう。

[0026] 1. 化学機械研磨用アルミナ砥粒

本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒は、少なくとも表面の一部がシラン化合物の被膜で被覆されており、ケイ素のモル数を M_{Si} 、アルミニウムのモル数を M_{Al} としたときに、 M_{Si}/M_{Al} の値が0.01以上0.2以下であり、粉末X線回折パターンにおける入射角が 25° 以上 75° 以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 0.3° 以上 0.5° 以下である。以下、本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒について図面を参照しながら説明する。

[0027] 図1は、本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒を模式的に示す断面図である。図1に示すように、本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒100（以下、「アルミナ砥粒100」ともいう。）は、アルミナ粒子10の表面の少なくとも一部がシラン化合物の被膜20で被覆されている。このように本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒100は、アルミナ粒子10をコア部とし、シラン化合物の被膜20をシェル部とするコアシェル状の形状を有している。アルミナ砥粒100の表面は、シラン化合物の被膜20によって、その全面が覆われていてもよいし、その一部のみが覆われていてもよいが、全面が覆われていることが好ましい。アルミナ粒子10の表面の少なくとも一部がシラン化合物の被膜20によって被覆されることによって、アルミナ砥粒100の表面の硬度が適度に緩和されるため、被研磨面の研磨速度を向上させつつ、被研磨面にスクラッチ等の研磨傷が生じ難くなる。また、化学機械研磨用水系分散体中において、アルミナ砥粒の凝集が生じ難くなり、アルミナ砥粒の分散安定性が向上する。

[0028] 被膜20の膜厚は、1nm以上10nm以下であることが好ましい。被膜20の膜厚が前記範囲であれば、研磨速度が低下することなく、被研磨面の研磨傷の発生を抑制することができ、さらに化学機械研磨用水系分散体中において分散安定性が向上しやすい。ここで、被膜20の膜厚が1nm以上3nm以上である場合、被研磨面の研磨速度の低下を特に抑制しやすく、被膜20の膜厚が6nm以上10nm以下である場合、被研磨面の研磨傷の発生を特に抑制しやすい。なお、被膜の膜厚は、透過型電子顕微鏡（TEM）を

用いてアルミナ砥粒100の膜厚の最大値を100サンプル測定した値の平均値として求めることができる。

[0029] アルミナ砥粒100は、粉末X線回折パターンにおける入射角が 25° 以上 75° 以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 0.3° 以上 0.5° 以下である。この半値幅は、 0.3° 以上 0.4° 以下であることが好ましく、 0.32° 以上 0.38° 以下がより好ましい。一般的に、結晶性のアルミナ砥粒の粉末X線回折パターンは、入射角が 25° 以上 75° 以下の範囲内において回折強度が最大となるアルミナのピークを有する。ここで、結晶子が均質なアルミナ砥粒は、前記範囲内において回折強度が最大となるピークがシャープとなる結果、ピーク部分の半値幅が 0.3° 未満の値を取りやすい。しかしながら、同値が 0.3° 未満の値となる結晶子が均質なアルミナ砥粒は、被研磨面に研磨傷を生じさせやすい。一方、同値が 0.5° 超の値となる結晶子の均質性に劣るアルミナ砥粒は、研磨特性が低下しやすく、被研磨面の研磨速度が低下しやすい。したがって、同値が前記範囲のアルミナ砥粒100であれば、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制することができる。

[0030] 粉末X線回折パターンにおける入射角が 25° 以上 75° 以下の範囲内において回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 0.3° 以上 0.5° 以下であるアルミナ砥粒の製造方法としては、ゾルゲルプロセスによるサブミクロンサイズの α -アルミナの製造方法が挙げられ、例えば、特表平10-510238号公報、特表平10-506669号公報、及び特表平10-504348号公報に記載された製造方法が挙げられる。

[0031] アルミナ砥粒100は、ケイ素のモル数を M_{Si} 、アルミニウムのモル数を M_{Al} としたときに、 M_{Si}/M_{Al} の値が 0.01 以上 0.2 以下であり、好ましくは 0.01 以上 0.15 以下であり、より好ましくは 0.02 以上 0.1 以下であり、特に好ましくは 0.03 以上 0.1 以下である。アルミナ砥粒100に含まれるケイ素とアルミニウムとのモル比(M_{Si}/M_{Al})の値が前記範囲にあれば、アルミナ粒子10の表面に均質で適度な膜厚のシラン化

合物の被膜 20 が形成されていると推測でき、被研磨面の研磨速度を低下させることなく、研磨傷の発生を抑制することができる。さらに、化学機械研磨用水系分散体中においてアルミナ砥粒 100 の分散安定性が向上しやすい。

[0032] 2. 化学機械研磨用アルミナ砥粒の製造方法

本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒の製造方法は、平均一次粒径が 10 nm 以上 1000 nm 以下、かつ、粉末 X 線回折パターンにおける入射角が 25° 以上 75° 以下の範囲において回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 0.3° 以上 0.5° 以下である α -アルミナ粒子を水に分散させて、固形分濃度 1 質量%以上 30 質量%以下の α -アルミナ粒子水分散液を調製する工程 (a) と、前記 α -アルミナ粒子水分散液に、前記 α -アルミナ粒子の合計量を 100 質量部としたときに 1 質量部以上 50 質量部以下のアルコキシシラン化合物を添加する工程 (b) と、前記 α -アルミナ粒子の表面にシラン化合物の被膜を成長させる工程 (c) と、を含む。本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒の製造方法によれば、アルミナ粒子の表面に均質で適度な膜厚のシラン化合物の被膜を形成することができる。そのため、研磨速度が低下することなく、被研磨面の研磨傷の発生を抑制することができ、さらには化学機械研磨用水系分散体中において分散安定性が向上しやすい。以下、本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒の製造方法の各工程について説明する。

[0033] 2. 1. 工程 (a)

工程 (a) は、平均一次粒径が 10 nm 以上 1000 nm 以下、かつ、粉末 X 線回折パターンにおける入射角が 25° 以上 75° 以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 0.3° 以上 0.5° 以下である α -アルミナ粒子を水に分散させて、固形分濃度 1 質量%以上 30 質量%以下の α -アルミナ粒子水分散液を調製する工程である。

[0034] 工程 (a) で用いる α -アルミナ粒子の平均一次粒径は、10 nm 以上 1000 nm 以下であるが、平均一次粒径が大きくなるほど、単位重量当たり

の表面積が小さくなり、被膜が形成され難くなるので、30 nm以上300 nm以下であることが好ましく、85 nm以上200 nm以下であることがより好ましい。平均一次粒径が30 nm以上300 nm以下の範囲であれば、前記 M_{Si}/M_{Al} の値が0.01以上0.2以下の化学機械研磨用アルミナ砥粒を調製しやすくなり、分散安定性の点でも有利となる。 α -アルミナ粒子の平均一次粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて例えば100個の粒子の一次粒子径を測定し、その平均値とすることができる。透過型電子顕微鏡としては、例えば、日立ハイテクノロジー社製 装置型番「HITACHI H-7650」、日本電子社製 装置型番「JEM2100Plus」等が挙げられる。

[0035] また、工程（a）で用いる α -アルミナ粒子は、粉末X線回折パターンにおける入射角が25°以上75°以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が0.3°以上0.5°以下である。この半値幅は、0.3°以上0.4°以下であることが好ましく、0.32°以上0.38°以下がより好ましい。同値が0.3°未満の値となる結晶子が均質な α -アルミナ粒子は、被研磨面に研磨傷を生じさせやすい。一方、同値が0.5°超の値となる結晶子の均質性に劣る α -アルミナ粒子は、研磨特性が低下しやすく、被研磨面の研磨速度が低下しやすい。したがって、同値が前記範囲の α -アルミナ粒子であれば、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制することができる。

[0036] このような α -アルミナ粒子の製造方法としては、ゾルゲルプロセスによるサブミクロンサイズの α -アルミナ粒子の製造方法が挙げられ、例えば、特表平10-510238号公報、特表平10-506669号公報、及び特表平10-504348号公報に記載された製造方法が挙げられる。

[0037] α -アルミナ粒子を水に分散させる手段としては、特に制限されず、容器に水を秤量し、その容器に α -アルミナ粒子を徐々に投入して、マグネチックスターラー等の攪拌手段により全体が均一となるようにすればよい。 α -アルミナ粒子のダマが残るような場合には、高速剪断攪拌機、ホモジナイザ

シシラン、*n*-ヘプチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、2-エチルヘキシルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*n*-ドデシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、メチルトリアセチルオキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、3-アミノプロピルトリエトキシシラン及びN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。3-アミノプロピルトリエトキシシラン又はN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランに由来する被膜が形成されたアルミナ砥粒は、研磨傷の発生がより抑

制されやすく、さらに化学機械研磨用水系分散体中において分散安定性が向上しやすく好ましい。

[0042] 工程（b）におけるアルコキシシラン化合物の添加量は、前記 α -アルミナ粒子の合計量を100質量部としたときに1質量部以上50質量部以下であり、10質量部以上35質量部以下であることが好ましい。アルコキシシラン化合物の添加量が前記範囲であれば、 α -アルミナ粒子の凝集を抑制しつつ、前記 M_{Si}/M_{Al} の値が0.01以上0.2以下の化学機械研磨用アルミナ砥粒を調製しやすくなる。

[0043] 2. 3. 工程（c）

工程（c）は、前記 α -アルミナ粒子の表面に前記アルコキシシラン化合物に由来するシラン化合物の被膜を成長させる工程である。具体的には、工程（b）の後、アルコキシシラン化合物が添加された α -アルミナ粒子水分散液を90℃以下の温度で1～10時間攪拌することにより、 α -アルミナ粒子の表面にシラン化合物の被膜を成長させることができる。

[0044] 攪拌時の α -アルミナ粒子水分散液の温度の上限は、90℃が好ましく、70℃がより好ましく、60℃がさらに好ましく、50℃がさらにより好ましく、45℃が特に好ましい。一方、攪拌時の α -アルミナ粒子水分散液の温度の下限は、20℃が好ましく、25℃がより好ましく、30℃がさらにより好ましく、35℃が特に好ましい。前記範囲の温度でシラン化合物の被膜を成長させることにより、添加した触媒としてのアンモニアが飛散せず、 α -アルミナ粒子の表面に適度な強度を有する被膜を形成することができる。また、アルミナ砥粒の凝集を抑制しつつ、十分な膜厚のシラン化合物の被膜を有する化学機械研磨用アルミナ砥粒を調製することができる。

[0045] このようにして、 α -アルミナ粒子の表面にシラン化合物の被膜を成長させることができるが、最後に室温まで冷却し、酸を添加してpHを1～6に調整することが好ましい。このようなpH領域とすることで、被研磨面と化学機械研磨用アルミナ砥粒との相互作用を誘発させて、被研磨面の研磨速度をより向上できる場合がある。

[0046] 3. 用途

本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒は、上述したように表面にシラン化合物の被膜を形成することにより適度な硬度を有するため、半導体装置の配線形成時に行われる化学機械研磨において、被研磨面を高速で研磨しながら研磨傷の発生を抑制することができる。

[0047] また、本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒が、pHが1～6のような酸性領域で使用される場合には、被研磨面と化学機械研磨用アルミナ砥粒との相互作用を誘発させることで被研磨面の研磨速度をより向上できる。本実施形態に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒は、特に窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、タングステン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化ケイ素、窒化チタン、及び窒化タンタル等が含有される被研磨面を化学機械研磨するための研磨材料として好適であり、これらの中でもタングステンが含有される被研磨面を化学機械研磨するための研磨材料として特に好適である。

[0048] 化学機械研磨の際に用いられる化学機械研磨用水系分散体は、化学機械研磨用アルミナ砥粒及び主要な液状媒体である水の外、硝酸鉄や過酸化水素等の酸化剤、アミノ置換シラン、界面活性剤、含窒素複素環化合物、水溶性高分子、pH調整剤等を含有することができる。

[0049] 4. 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、本実施例における「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0050] 4. 1. 化学機械研磨用アルミナ砥粒の調製

<実施例1>

Saint-Gobain Ceramic Materials, Inc. 製品名「7992アルミナ分散液」に水を加えて、アルミナ換算で27.47g/Lの分散液を調製した。この分散液500mLをフラスコに入れ攪拌子を用いて攪拌しながら、pHが10.3になるまで5wt%のアンモ

ニア水を添加した。この分散液を室温で30分間攪拌後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) 1.77 g (アルミニウムに対するケイ素のモル比は0.06) を加えた。次に、40℃に昇温して40℃で5時間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、70%硝酸をpH 3.0になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液を得た。なお、XRF半値幅については、被覆前のアルミナ粒子で測定した値を示した。他の評価は、得られたシラン化合物で被覆されたアルミナ砥粒分散液を用いて下記の手法で実施した。その結果を下表1に示す。

[0051] <実施例2>

Saint-Gobain Ceramic Materials, Inc. 製品名「7992アルミナ分散液」に水を加えて、アルミナ換算で27.47 g/Lの分散液を調製した。この分散液500 mLをフラスコに入れ攪拌子を用いて攪拌しながら、pHが10.3になるまで5 wt %のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で30分間攪拌後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) 2.66 g (アルミニウムに対するケイ素のモル比は0.09) を加えた。次に、40℃に昇温して40℃で5時間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、70%硝酸をpH 3.0になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液を得た。各種評価は実施例1と同様に実施した。その結果を下表1に示す。

[0052] <実施例3>

Saint-Gobain Ceramic Materials, Inc. 製品名「7992アルミナ分散液」に水を加えて、アルミナ換算で27.47 g/Lの分散液を調製した。この分散液500 mLをフラスコに入れ攪拌子を用いて攪拌しながら、pHが10.3になるまで5 wt %のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で30分間攪拌後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) 0.89 g (アルミニウムに対するケイ素のモル比は0.03) を加えた。次に、40℃に昇温して40℃で5時

間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、70%硝酸をpH3.0になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液を得た。各種評価は実施例1と同様に実施した。その結果を下表1に示す。

[0053] <実施例4>

Saint-Gobain Ceramic Materials, Inc. 製品名「7992アルミナ分散液」に水を加えて、アルミナ換算で27.47g/Lの分散液を調製した。この分散液500mLをフラスコに入れ攪拌子を用いて攪拌しながら、pHが10.3になるまで5wt%のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で30分間攪拌後、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(AAPTMS)1.78g(アルミニウムに対するケイ素のモル比は0.06)を加えた。次に、40℃に昇温して40℃で5時間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、70%硝酸をpH3.0になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液を得た。各種評価は実施例1と同様に実施した。その結果を下表1に示す。

[0054] <実施例5>

Saint-Gobain Ceramic Materials, Inc. 製品名「GEN 4-H」アルミナ分散液に水を加えて、アルミナ換算で27.47g/Lの分散液を調製した。この分散液500mLをフラスコに入れ攪拌子を用いて攪拌しながら、pHが10.3になるまで5wt%のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で30分間攪拌後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)2.66g(アルミニウムに対するケイ素のモル比は0.09)を加えた。次に、40℃に昇温して40℃で5時間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、70%硝酸をpH3.0になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液を得た。各種評価は実施例1と同様に実施した。その結果を下表1に示す。

[0055] <実施例 6>

実施例 1 と同様にして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液を得た。

[0056] <実施例 7>

実施例 1 と同様にして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液を得た。

[0057] <比較例 1>

S a i n t - G o b a i n C e r a m i c M a t e r i a l s , I n c . 製品名「7992 アルミナ分散液」を被覆処理することなくそのまま使用して評価した。各種評価結果を下表 1 に示す。

[0058] <比較例 2>

S a i n t - G o b a i n C e r a m i c M a t e r i a l s , I n c . 製品名「7992 アルミナ分散液」に水を加えて、アルミナ換算で 27 . 47 g / L の分散液を調製した。この分散液 500 mL をフラスコに入れ攪拌子を用いて攪拌しながら、pH が 10 . 3 になるまで 5 w t % のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で 30 分間攪拌後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (A P T E S) 0 . 18 g (アルミニウムに対するケイ素のモル比は 0 . 006) を加えた。次に、40℃に昇温して 40℃で 5 時間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、70%硝酸を pH 3 . 0 になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液を得た。この場合、シラン化合物の被膜が薄すぎたため、TEM による膜厚の測定は不能であった。各種評価は実施例 1 と同様に実施した。その結果を下表 1 に示す。

[0059] <比較例 3>

S a i n t - G o b a i n C e r a m i c M a t e r i a l s , I n c . 製品名「GEN 4-H」アルミナ分散液を被覆することなくそのまま使用して評価した。各種評価結果を下表 1 に示す。

[0060] <比較例 4>

住友化学製アルミナ粒子「A A - O 4」に水を加えて、アルミナ換算で 27.47 g/L の分散液を調製した。この分散液 500 mL をフラスコに入れ攪拌子を用いて攪拌しながら、pH が 10.3 になるまで 5 wt % のアンモニア水を添加した。この分散液を室温で 30 分間攪拌後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (A P T E S) 0.6 g (アルミニウムに対するケイ素のモル比は 0.02) を加えた。次に、40℃ に昇温して 40℃ で 5 時間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、70% 硝酸を pH 3.0 になるまで添加した。このようにして、シラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液を得た。実施例 1 と同様、被膜の膜厚は 5 nm であった。各種評価は実施例 1 と同様に実施し、その結果を下表 1 に示す。

[0061] 4. 2. アルミナ砥粒の物性評価

<平均一次粒径及び膜厚の測定>

上記で得られたアルミナ砥粒について、透過型電子顕微鏡 (T E M) (日立ハイテクノロジー社製 装置型番「H I T A C H I H - 7 6 5 0」) を用いて 100 個の粒子の一次粒子径を測定し、平均一次粒径を算出した。また、アルミナ砥粒の表面に形成された被膜の膜厚は、T E M のスケールゲージを用いて、上記で得られたアルミナ砥粒の膜厚の最大値を 100 サンプル測定した値の平均値として求めた。その結果を下表 1 に示す。

[0062] <X線回折強度測定>

アルミナ砥粒の粉末 X 線回折パターンにおける回折強度が最大となるピーク部分の半値幅は、以下の条件で測定した。

- ・装置：全自動水平型多目的 X 線回折装置 S m a r t L a b (リガク社製)
- ・X線源：C u K α 3 k w (水冷)
- ・測定方法：ガラス試料板を用いた粉末法
- ・スリット：P B 中分解能
- ・測定範囲：15 d e g - 120 d e g
- ・ステップ：0.05 d e g
- ・スキャンスピード：0.5 d e g / m i n (連続)

[0063] <M_{Si}/M_{Al}の測定>

得られたアルミナ砥粒のアルミニウムとケイ素のモル比の測定は以下の方法により行った。上記で得られたアルミナ砥粒分散液を十分に乾燥させてアルミナ砥粒粉体を得た後、同乾燥粉体0.1gに10gのテトラエトキシシランと0.1gの水酸化カリウムを加えて1時間加熱還流させた。上記工程で得られた液体成分を1hPaの減圧下で留去した後、ガスクロマトグラフ（装置：Agilent Technologies社製7890、カラム：BPX-5 30m×250μm×0.25μm）を用いて、3-アミノプロピルトリエトキシシラン又はN-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシランを定量し、モル数を求めることによりケイ素のモル数を算出した。一方、上記加熱還流工程後の残留物を水酸化カリウム水溶液で洗浄することでケイ素成分を完全に溶かし除去した後、純水で洗浄した。この洗浄液と粒子との分離は、遠心分離機（日立工機社製CP65β）を用い、温度25℃、4000rpmの条件下で1時間処理することにより行った。洗浄後の粒子の重量からアルミニウム原子のモル数を算出した。上記で得られたアルミニウムとケイ素のモル数からモル比を求めた。

[0064] 4. 3. 化学機械研磨用水系分散体の調製

上記で調製したアルミナ砥粒分散液の何れかを下表1に記載の砥粒添加量となるように容量1リットルのポリエチレン製の瓶に投入し、これに下表1に記載の化合物を添加し、合計100質量部となるように水を加え、十分に攪拌した。その後、必要に応じてpH調整剤を添加し、pHを下表1に示す値となるように調整した。その後、孔径0.3μmのフィルターで濾過し、各化学機械研磨用水系分散体を得た。

[0065] 4. 4. 化学機械研磨用水系分散体の評価

<平均二次粒径の測定>

上記で得られた化学機械研磨用水系分散体に含まれるアルミナ砥粒の平均二次粒径を、DLS（堀場製作所社製、動的光散乱式 粒径分布測定装置、型番「LB550」）を用いて測定した。その結果を下表1に示す。

[0066] <ゼータ電位の測定>

上記で得られた化学機械研磨用水系分散体に含まれるアルミナ砥粒の表面電荷（ゼータ電位）を、超音波方式粒度分布・ゼータ電位測定装置（Dispersion Technology社製、型式「DT-1200」）を用いて測定した。その結果を下表1に示す。

[0067] <分散液安定性の評価>

上記で得られた化学機械研磨用水系分散体を、スチロール棒瓶に20 mL採取して1気圧、25℃で静置した。粒子が分散し白色に見える化学機械研磨用水系分散体の上層部に、粒子が沈降して粒子が存在しなくなることにより生成する透明層が発現するまでの時間を分散液安定性として比較評価した。

[0068] <研磨速度の評価>

上記で得られた化学機械研磨用水系分散体を使用し、シリコン酸化膜付基板（シリコン酸化膜1500 nm付の辺長4 cmの正方形のシリコン基板）、窒化ケイ素膜付基板（窒化ケイ素膜200 nmの辺長4 cmの正方形のシリコン基板）、タングステン膜付基板（タングステン膜350 nmの辺長4 cmの正方形のシリコン基板）を、化学機械研磨装置「Pol-i-400L」（G&P Technology）を用いて、下記の条件で化学機械研磨を実施した。

（研磨条件）

- ・ 研磨パッド：ニッタ・ハース株式会社製、型番「IC1000 XY-P」
- ・ キャリアーヘッド荷重：129 g/cm²
- ・ 定盤回転数：100 rpm
- ・ 研磨ヘッド回転数：90 rpm
- ・ 化学機械研磨用水系分散体供給量：100 mL/分

なお、シリコン酸化膜、窒化ケイ素膜、及びタングステン膜の研磨速度は、下記計算式を用いて算出した。

- ・ 研磨速度（Å/分）＝研磨量（Å）／研磨時間（分）

[0069] <欠陥評価>

ポリエチレン製容器に下表2に示す組成となるように各成分を添加し、全成分の合計量が100質量部となるように純水で調整した。次いで、下表2に示すpHとなるようにpHメーターで確認しながら、攪拌下に5質量%硝酸水溶液で調整することで、各欠陥評価用組成物を調製した。

[0070] 上記で得られた欠陥評価用組成物を使用し、シリコン酸化膜付基板（シリコン酸化膜1500nm付の辺長4cmの正方形のシリコン基板）を、化学機械研磨装置「Polier-400L」（G&P Technology）を用いて、下記の条件で化学機械研磨を実施した。

- ・研磨パッド：ニッタ・ハース株式会社製、型番「IC1000 XY-P」
- ・キャリアーヘッド荷重：129g/cm²
- ・定盤回転数：100rpm
- ・研磨ヘッド回転数：90rpm
- ・欠陥評価用組成物供給量：100mL/分

[0071] 上記の組成物を用いて、研磨が行われたシリコン酸化膜基板について、欠陥検査装置（ニコン製 Eclipse L200N）を用いて、10μm以上の大きさの欠陥面積を測定した。全基板面積に対する前記測定された欠陥面積の比率（以下、「欠陥面積率」ともいう。）を計算した。比較例1で示す、Saint-Gobain Ceramic Materials, Inc. 製品名「7992アルミナ分散液」を用いて研磨したシリコン酸化膜基板の欠陥面積率を基準（欠陥面積率＝100%）として用いて、下記式により欠陥率を求めた。欠陥率が70%以下である場合、良好であると判断することができる。

$$\cdot \text{欠陥率}(\%) = (\text{欠陥面積率}(\%) / 7992 \text{アルミナ分散液の欠陥面積率}(\%)) \times 100$$

[0072] 4. 5. 評価結果

各化学機械研磨用アルミナ砥粒の物性、各化学機械研磨用組成物の組成、

物性、及び評価結果を下表 1 ～ 下表 2 に示す。

[0073] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
平均一次粒径 (nm)	120	126	112	126	90	120	120	110	110	80	460
XRF 半値幅 (deg)	0.3315	0.3315	0.3315	0.3315	0.3378	0.3315	0.3315	0.3315	0.3315	0.3378	0.2685
アルコキシシラン化合物の種類	APTMS	APTMS	APTMS	AAPTMS	APTMS	APTMS	APTMS	-	APTMS	-	APTMS
M_{Si}/M_{Al} (モル比)	0.06	0.09	0.03	0.06	0.09	0.06	0.06	-	0.006	-	0.02
膜厚 (nm)	5	8	2	8	5	5	5	-	-	-	5
pH	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
砥粒 (質量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硝酸鉄 (質量部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1
過酸化水素 (質量部)	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-
水 (質量部)	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
pH	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	6.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
分散液安定性 (時間)	> 1day	> 1day	> 1day	> 1day	> 1day	> 1day	> 1day	> 1day	> 1day	> 1day	30min.
平均二次粒径 (nm)	190	190	190	190	125	190	190	176	179	115	620
ゼータ電位 (mV)	41	42	40	43	40	41	41	65	56	47	42
シリコ酸化膜研磨速度 (Å/分)	27	24	31	1	11	185	29	22	21	20	40
シリコ窒化膜研磨速度 (Å/分)	15	15	27	7	4	876	17	27	25	15	31
タンゲステン膜研磨速度 (Å/分)	397	401	442	409	428	200	345	437	430	431	450

[0074]

[表2]

欠陥評価用 水系分散体 組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	3	3	3	3	3	6	3	3	3	3	3
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
欠陥率評価	59	36	68	70	47	57	60	100	90	90	250

[0075] 上表1～上表2において、各成分の数値は質量部を表す。各実施例及び各

比較例において、表中の化学機械研磨用水系分散体中の各成分の合計量は 100 質量部となる。上表 1～上表 2 に記載されたアルコキシシラン化合物の略称は以下の通りである。

[0076] <アルコキシシラン化合物>

・ A P T E S : 東京化成工業株式会社製、3-アミノプロピルトリエトキシシラン

・ A A P T M S : 東京化成工業株式会社製、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

[0077] 実施例 1～7 の本願発明に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒は、水分散液とした場合に安定性に優れていることがわかった。また、実施例 1～7 の本願発明に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒を含有する化学機械研磨用水系分散体によれば、配線材料であるタングステン膜を高速で研磨できることがわかった。さらに、実施例 1～7 の本願発明に係る化学機械研磨用アルミナ砥粒を含有する欠陥評価用組成物によれば、欠陥率を低減できることがわかった。

[0078] 比較例 1 は、砥粒としてシラン化合物の被膜で被覆されていないアルミナ砥粒を含有する化学機械研磨用水系分散体を使用した例である。この場合の欠陥評価では、シラン化合物の被膜で被覆されていないアルミナ砥粒の使用による研磨後基板の欠陥率が大きかった。

[0079] 比較例 2 は、通常の粒子表面処理に用いられる量まで合成時モノマー量を減量した時の例である。アルミナ砥粒表面にはポリマー被覆層は観察されなかった。欠陥評価では、シラン化合物の被膜が十分に形成されていないアルミナ砥粒の使用により、研磨後基板の欠陥面積率が未被覆アルミナ（比較例 1）に近く、実施例 1～7 に比べてかなり大きかった。

[0080] 比較例 3 は、砥粒としてシラン化合物の被膜で被覆されていない小粒径アルミナ粒子を含有する化学機械研磨用水系分散体を使用した例である。この場合には、欠陥評価では、シラン化合物の被膜で被覆されていない大粒径アルミナ粒子の使用（比較例 1）と比較して、研磨後基板の欠陥率が小さかつ

たが、ポリマー被覆したアルミナ砥粒（実施例１）と比べると欠陥率が大きかった。

[0081] 比較例４は、砥粒として実施例１の合成法と同様に、住友化学社製の焼成アルミナＡＡ－０４を用いたシラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒分散液を用いた例である。ＸＲＦ半値幅が０．２６８５と実施例よりも小さく、他の実施例と比べて結晶の単位が大きいと推定される。そのため、欠陥率が２５０％と著しく大きくなった。また、分散液の安定性が著しく悪くなった。

[0082] 本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

符号の説明

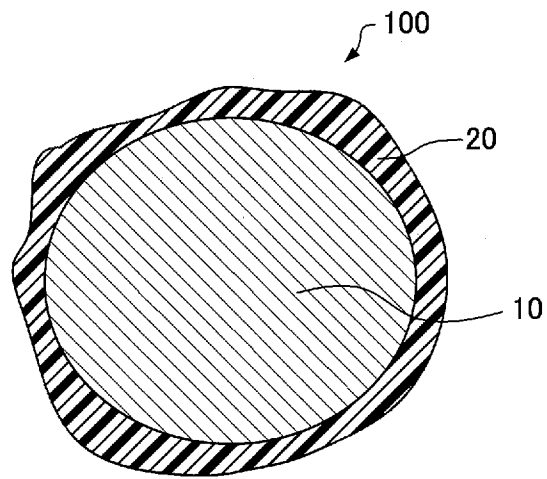
[0083] １０…アルミナ粒子（コア部）、１２…シラン化合物の被膜（シェル部）、
１００…化学機械研磨用アルミナ砥粒

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも表面の一部がシラン化合物の被膜で被覆されたアルミナ砥粒であって、
- 前記アルミナ砥粒における、ケイ素のモル数を M_{Si} 、アルミニウムのモル数を M_{Al} としたときに、 M_{Si}/M_{Al} の値が0.01以上0.2以下であり、
- 粉末X線回折パターンにおける入射角が 25° 以上 75° 以下の範囲において、回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 0.3° 以上 0.5° 以下である、化学機械研磨用アルミナ砥粒。
- [請求項2] 平均一次粒径が30nm以上300nm以下である、請求項1に記載の化学機械研磨用アルミナ砥粒。
- [請求項3] 前記シラン化合物の被膜の膜厚が1nm以上10nm以下である、請求項1または請求項2に記載の化学機械研磨用アルミナ砥粒。
- [請求項4] タングステンを含有する基板研磨用である、請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の化学機械研磨用アルミナ砥粒。
- [請求項5] 前記基板が、窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化チタン、及び窒化タンタルから選択される1種以上をさらに含有する、請求項4に記載の化学機械研磨用アルミナ砥粒。
- [請求項6] 請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の化学機械研磨用アルミナ砥粒を含有する化学機械研磨用水系分散体を用いて、タングステンを含有する基板を研磨する工程を含む、化学機械研磨方法。
- [請求項7] 前記基板が、窒化ケイ素、二酸化ケイ素、アモルファスシリコン、銅、コバルト、チタン、ルテニウム、窒化チタン、及び窒化タンタルから選択される1種以上をさらに含有する、請求項6に記載の化学機械研磨方法。
- [請求項8] 前記化学機械研磨用水系分散体のpHが1～6である、請求項6または請求項7に記載の化学機械研磨方法。

- [請求項9] 平均一次粒径が10 nm以上1000 nm以下、かつ、粉末X線回折パターンにおける入射角が 25° 以上 75° 以下の範囲において回折強度が最大となるピーク部分の半値幅が 0.3° 以上 0.5° 以下である α -アルミナ粒子を水に分散させて、固形分濃度1質量%以上30質量%以下の α -アルミナ粒子水分散液を調製する工程（a）と、
- 前記 α -アルミナ粒子水分散液に、前記 α -アルミナ粒子の合計量を100質量部としたときに1質量部以上50質量部以下のアルコキシシラン化合物を添加する工程（b）と、
- 前記 α -アルミナ粒子の表面にシラン化合物の被膜を成長させる工程（c）と、
- を含む、化学機械研磨用アルミナ砥粒の製造方法。
- [請求項10] 前記工程（c）が 90°C 以下の温度で行われる、請求項9に記載の化学機械研磨用アルミナ砥粒の製造方法。
- [請求項11] 前記工程（a）において、アンモニアを添加することをさらに含む、請求項9または請求項10に記載の化学機械研磨用アルミナ砥粒の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L21/304 (2006.01) i, B24B37/00 (2012.01) i, C01F7/02 (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)

Int. Cl. H01L21/304, B24B37/00, C01F7/02, C09K3/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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.
Y	JP 2009-062244 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 26 March 2009, paragraphs [0020]-[0069] (Family: none)	1-11
Y	JP 2014-181159 A (TOKUYAMA CORPORATION) 29 September 2014, paragraphs [0024], [0025] (Family: none)	1-11
Y	JP 2010-197479 A (SEIKO EPSON CORP.) 09 September 2010, paragraphs [0028]-[0030] (Family: none)	1-11



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
04.09.2019

Date of mailing of the international search report
17.09.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/031890

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 2003-512501 A (SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC.) 02 April 2003, paragraphs [0001]-[0005], [0053]-[0057] & WO 2001/029145 A1, page 1, line 3, to page 2, line 14, page 16, line 6, to page 17, line 24 & EP 1228159 A1 & CN 1379803 A & KR 10-2002-0042869 A	1-11
Y	WO 2018/147074 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 16 August 2018, paragraphs [0027]-[0032] (Family: none)	1-11
Y	WO 2009/139450 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 19 November 2009, page 11, line 25, to page 12, line 10 (Family: none)	11
A	JP 2003-511850 A (SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC.) 25 March 2003, entire text, all drawings & US 6258137 B1, entire text, all drawings & EP 554908 A1 & DE 69303383 T2 & CN 1377395 A	1-11
A	JP 2009-504561 A (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) 05 February 2009, entire text, all drawings & US 2009/0302138 A1, entire text, all drawings & WO 2007/009577 A1	1-11
A	JP 7-315832 A (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.) 05 December 1995, entire text, all drawings (Family: none)	1-11

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(2012.01)i, C01F7/02(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, C01F7/02, 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 請求項の番号
Y	JP 2009-062244 A（日産自動車株式会社） 2009.03.26, 段落 [0020] - [0069]（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 2014-181159 A（株式会社トクヤマ） 2014.09.29, 段落 [0024] - [0025]（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 2010-197479 A（セイコーエプソン株式会社） 2010.09.09, 段落 [0028] - [0030]（ファミリーなし）	1-11

☒ 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

04.09.2019

国際調査報告の発送日

17.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

李 哲次

50

3952

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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 2003-512501 A (サンヨーゴバン セラミックス アンド プラスティクス, インコーポレイティド) 2003.04.02, 段落 [0001] – [0005], [0053] – [0057] & WO 2001/029145 A1, 第1頁3行–第2頁14行、第16頁6行–第17 頁24行 & EP 1228159 A1 & CN 1379803 A & KR 10-2002-0042869 A	1-11
Y	WO 2018/147074 A1 (日立化成株式会社) 2018.08.16, 段落 [0027] – [0032] (ファミリーなし)	1-11
Y	WO 2009/139450 A1 (住友化学株式会社) 2009.11.19, 第11頁25行–第12頁10行 (ファミリーなし)	11
A	JP 2003-511850 A (サンヨーゴバン セラミックス アンド プラスティクス, インコーポレイティド) 2003.03.25, 全文、全図 & US 6258137 B1, 全文、全図 & EP 554908 A1 & DE 69303383 T2 & CN 1377395 A	1-11
A	JP 2009-504561 A (クラリアント・インターナショナル・リミテッド) 2009.02.05, 全文、全図 & US 2009/0302138 A1, 全文、全図 & WO 2007/009577 A1	1-11
A	JP 7-315832 A (触媒化成工業株式会社) 1995.12.05, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-11