

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 3/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02148174.1

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1321166C

[22] 申请日 1998.12.18 [21] 申请号 02148174.1
分案原申请号 98812295.2

[30] 优先权

[32] 1997.12.18 [33] JP [31] 349240/1997

[32] 1998.3.30 [33] JP [31] 83042/1998

[32] 1998.3.30 [33] JP [31] 83043/1998

[73] 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 吉田诚人 芦沢寅之助 寺崎裕樹

大槻裕人 仓田靖 松沢纯

丹野清仁

[56] 参考文献

JP8 - 134435A 1996.5.28

CN1141326A 1997.1.29

US5026421A 1991.6.25

审查员 曲 燕

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 郝庆芬

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

研磨剂、基片的研磨法和半导体装置的制造方法

[57] 摘要

在本发明中，为了进行高速研磨又不伤及 SiO₂ 绝缘膜等的被研磨面，提供含有把具有由 2 个以上的晶粒构成的晶界的氧化铈子、或者是体积密度为 6.5g/cm³ 以下的氧化铈粒子、或者是具有气孔的磨粒中的至少一种分散到介质中去的浆液的研磨剂、使用该研磨剂的基片的研磨方法和半导体装置的制造方法。

1、一种研磨剂，其特征在于：含有把氧化铈粒子分散到介质中去的浆液，该氧化铈粒子具有由2个以上的晶粒构成的晶界，其粒子直径的中值为100~1000nm，晶粒直径的中值为5~250nm，

对预定的基片进行研磨后的、用离心沉淀法测定的粒径0.5微米以上的氧化铈粒子的含量与研磨前的该含量的比率，是0.8以下。

2、一种研磨剂，其特征在于：含有把氧化铈粒子分散到介质中去的浆液，该氧化铈粒子具有由2个以上的晶粒构成的晶界，其粒子直径的中值为100~1000nm，晶粒直径的中值为5~250nm，

对预定的基片进行研磨后的、用激光衍射法测定的粒径D99体积%的氧化铈粒子直径，与研磨前的该粒子直径的比率，为0.4以上0.9以下。

3、一种研磨剂，其特征在于：含有把氧化铈粒子分散到介质中去的浆液，该氧化铈粒子具有由2个以上的晶粒构成的晶界，其粒子直径的中值为100~1000nm，晶粒直径的中值为5~250nm，

对预定的基片进行研磨后的、用激光衍射法测定的粒径D90体积%的氧化铈粒子直径，与研磨前的该粒子直径的比率，为0.7以上0.95以下。

4、一种研磨剂，其特征在于：含有把氧化铈粒子分散到介质中去的浆液，该氧化铈粒子具有由2个以上的晶粒构成的晶界，其粒子直径的中值为100~1000nm，晶粒直径的中值为5~250nm，

粒径1微米以上的氧化铈粒子占氧化铈粒子总量的0.1重量%以上，且

上述具有晶界的氧化铈粒子，具有边崩溃边研磨的性质。

5、一种研磨剂，其特征在于：含有把氧化铈粒子分散到介质中去的浆液，该氧化铈粒子具有由2个以上的晶粒构成的晶界，其粒子直径的中值为100~1000nm，晶粒直径的中值为5~250nm，

上述具有晶界的氧化铈粒子，具有边生成与介质尚未接触的新表面边研磨的性质。

研磨剂、基片的研磨法和半导体装置的制造方法

(本申请是 2000 年 6 月 16 日进入中国的国际申请 PCT/JP98/05736 的分案申请, 原案的申请日为 1998 年 12 月 18 日, 申请号为 98812295.2, 发明名称为本申请相同)

技术领域

本发明涉及研磨剂、基片的研磨法和半导体装置的制造方法。

背景技术

以前, 在半导体装置的制造工序中, 作为对通过等离子体-CVD(化学淀积)、低压-CVD 等方法形成的 SiO_2 绝缘膜等的无机绝缘膜平坦化处理的化学机械研磨剂, 一般考虑胶体二氧化硅系的研磨剂。胶体二氧化硅系研磨剂采用使四氯化硅酸热分解等方法, 使二氧化硅粒子生长, 用不含碱金属的氨等的碱溶液进行 PH 值调整来制造。但是, 这样的研磨剂在实用化方面存在着无机绝缘膜的研磨速度不够的问题。

另一方面, 作为光掩模用的玻璃表面研磨剂, 使用氧化铈研磨剂。氧化铈研磨剂粒子与二氧化硅粒子或氧化铝粒子相比硬度低, 因此不易损伤研磨表面, 对于镜面抛光研磨是有用的。此外氧化铈, 众所周知, 化学性质活泼。灵活应用这一优点, 把它应用于绝缘膜用化学机械研磨剂是有用的。但是, 若把光掩模用玻璃表面研磨用氧化铈研磨剂原封不动地应用于无机绝缘膜研磨中, 则一次粒子直径变大, 因此, 会给绝缘膜表面带来肉眼可以看见的研磨损伤。

发明的公开

本发明提供可以进行高速研磨且不会伤及 SiO_2 等的被研磨面的研磨剂、基片的研磨法和半导体装置的制造方法。

根据本发明, 可提供含有把具有由 2 个以上的晶粒构成的晶界的氧化铈粒子分散到介质中去的浆液的研磨剂。

具有晶界的氧化铈粒子直径的中值，优选为 60~1500nm、更为优选为 300~1000nm。晶粒直径的中值优选为 5~250nm，更为优选为 5~150nm。使用具有晶界的氧化铈粒子直径的中值为 300~1000nm，晶粒直径的中值为 10~50nm 的粒子是理想的。具有晶界的氧化铈粒子的最大直径优选为在 3000nm 以下，晶粒的最大直径优选为在 600nm 以下。晶粒直径在 10~600nm 的晶粒是理想的。

此外，根据本发明，可以提供含有把具有气孔的磨粒分散到介质中去的浆液的研磨剂。作为磨粒使用氧化铈粒子是理想的。

气孔，优选为根据用比重计测定的密度与用 X 射线 Rietvelt 分析求得的理论密度之比求得的孔隙率为 10~30%。此外，用 B.J.H. (Barret, Joyner, Halende) 法测定的细孔容积为 0.02~0.05cm³/g 的气孔是理想的。

再有，根据本发明，还可以提供含有把体积密度为 6.5g/cm³ 以下的氧化铈粒子分散到介质中去的浆液的研磨剂。体积密度优选为 5.0g/cm³ 以上 5.9g/cm³ 以下。

作为介质，优选使用水，在浆液中含有分散剂的时候，作为分散剂优选为从水溶性有机高分子、水溶性阴离子表面活性剂、水溶性非离子性表面活性剂和水溶性胺中选出的至少一种，可优选采用聚丙烯酸铵盐。

此外，根据本发明，可以提供一种研磨剂，其特征在于：含有具有由 2 个以上的晶粒构成的晶界的氧化铈粒子，粒径 1 微米以上的氧化铈粒子占氧化铈粒子总量的 0.1 重量%以上，具有上述晶界的氧化铈粒子，在研磨时边崩溃边研磨预定的基片。

再有，倘采用本发明，则可以提供一种研磨剂，其特征在于：含有具有由 2 个以上的晶粒构成的晶界的氧化铈粒子，具有上述晶界的氧化铈粒子，在研磨时边生成与介质尚未接触的新表面边研磨预定的基片。

此外，根据本发明，可以提供含有具有由 2 个以上的晶粒构成的晶界的氧化铈粒子的研磨剂，

(1)该研磨剂的特征在于：在对预定的基片进行研磨后，用离心沉淀法进行测定的、研磨后的粒径为0.5微米以上的氧化铈粒子的含量，与同样用离心沉淀法测定的研磨前的粒径0.5微米以上的氧化铈粒子的含量的比率，为0.8以下。

(2)该研磨剂的特征在于：在对预定的基片进行研磨后，用激光衍射法测定的、研磨后的D99体积%的氧化铈粒子直径，与同样用激光衍射法测定的研磨前的D99%的氧化铈粒子直径的比率，为0.4以上0.9以下。

(3)该研磨剂的特征在于：在对预定的基片进行研磨后，用激光衍射法测定的、研磨后的D90体积%的氧化铈粒子直径，与同样用激光衍射法测定的研磨前的D90%的氧化铈粒子直径的比率，为0.7以上0.95以下。

本发明的基片的研磨法，是使用上述研磨剂对预定的基片进行研磨的研磨法，该预定的基片的强度，优选为比氧化铈粒子的晶界破裂强度大。预定的基片可以是已经形成有二氧化硅膜的半导体芯片。

本发明的半导体装置的制造方法，是具有用上述研磨剂对已经形成有二氧化硅膜的半导体芯片进行研磨的工序的方法。

具体实施方式

一般地，氧化铈可以通过对碳酸盐、硫酸盐、草酸盐等的铈化合物进行烧结而得到。用TEOS(四乙氧基硅烷)-CVD法等形成的SiO₂绝缘膜，虽然粒子直径越大，结晶畸变越小，即，结晶性越好，则越能进行高速研磨，但是，具有易于产生研磨损伤的倾向。于是，在本发明中使用的氧化铈粒子被制备为结晶性不太高。此外，由于要在半导体芯片研磨中使用，故碱金属和卤素类的含量优选地抑制在1ppm以下。

本发明的研磨剂是高纯度的研磨剂，Na、K、Si、Mg、Ca、Zr、Ti、Ni、Cr、Fe分别为1ppm以下，Al为10ppm以下。

在本发明中，作为制备氧化铈粒子的方法，可以使用烧结法。但要想制备不产生研磨损伤的粒子，最好尽可能采用不提高结晶性的低

湿烧结。由于铈化合物的氧化温度为 300℃，故烧结温度优选为在 400℃ 以上 900℃ 以下。优选在 400℃ 以上 900℃ 以下，并在氧气等的氧化气氛中对碳酸铈烧结 5~300 分钟。

烧结后的氧化铈，可以用喷射磨、球磨等的干式粉碎法，有孔玻璃珠磨、球磨等的湿式粉碎法进行粉碎。在把烧结氧化铈粉碎得到的氧化铈粒子中，包含晶粒大小的单晶粒子和没有粉碎到晶粒大小的粉碎粒子，该粉碎粒子与使单晶粒子再次凝集起来的凝集体不一样，具有由 2 个以上的晶粒构成的晶界。如果用含有具有该晶界的粉碎粒子的研磨剂进行研磨，则可以推定因被研磨时的应力破坏而产生活性面，被认为对于高速研磨又不伤及 SiO₂ 绝缘膜等的被研磨面作出了贡献。

本发明的氧化铈研磨浆液，可以采用含有用上述方法制造的氧化铈粒子的水溶液，或由从该水溶液中回收的氧化铈粒子、水和根据需要加入的分散剂构成的组成物分散得到。根据需要，氧化铈粒子可以用过滤器等进行分级。在这里，对于氧化铈粒子的浓度虽然没有限制，但是从悬浊液（研磨剂）的易于处理性来看，0.5~10 重量%的范围是理想的。

作为分散剂，作为不含金属离子类的分散剂，可以举出丙烯酸系聚合物、聚乙烯醇等的水溶性有机高分子类、月桂基硫酸铵和聚氧乙烯月桂基醚硫酸铵等的水溶性阴离子性表面活性剂、聚氧乙烯月桂基醚和聚乙二醇一硬脂酸等的水溶性非离子性表面活性剂、以及单一醇胺和二乙醇胺等的水溶性胺类等等。另外，在丙烯酸系聚合物中，例如，可以举出丙烯酸聚合物及其铵盐，异丁烯酸聚合物及其铵盐、以及丙烯酸铵盐与丙烯酸烷基（甲基、乙基或丙基）的共聚体等。

其中，聚丙烯酸铵盐或丙烯酸铵盐和丙烯酸甲基的共聚体是优选的。在使用后者的情况下，丙烯酸铵盐与丙烯酸甲基的摩尔比，优选为丙烯酸铵盐/丙烯酸甲基为 10/90~90/10。

此外，丙烯酸系聚合物的重量平均分子量优选为 1000~20000。重量平均分子量超过 20000 时，易于因再凝集导致粒度分布随时间变化。若重量平均分子量不足 1000，则有时分散性和沉淀防止的效果不

充分。

出于研磨浆液中的粒子的分散性和防止沉淀性的考虑，对于氧化铈粒子 100 重量等份，这些分散剂的添加量，优选为从 0.01 重量等份到 5 重量等份。为了提高分散效果，在进行分散处理时，最好是与粒子同时放入分散机中。如果对于氧化铈粒子 100 重量等份，分散剂不足 0.01 重量等份，则易于沉淀，若超过 5 重量等份，则易于因再凝集而导致粒度分布随时间性变化。

作为向水中分散这些氧化铈粒子的方法，除了用通常的搅拌机进行分散处理之外，还可以使用均化器、超声波分散机、球磨等等。要使亚微米级的氧化铈粒子分散，优选为使用球磨、振动球磨、行星球磨、介质搅拌式研磨等的湿式分散机。此外，如果想提高研磨浆液的碱性，在分散处理时或分散处理后，可以添加氨水等的不含金属离子的碱性物质。

本发明的氧化铈研磨剂虽然可以原封不动地使用上述研磨浆液，但是可以根据使用情况，适当地添加 N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、阴离子性表面活性剂、聚乙烯醇或上述分散剂等添加剂。

分散到本发明的研磨浆液中的具有晶界的氧化铈粒子，其直径的中值，优选为 60~1500nm，而晶粒直径的中值优选为 1~250nm。

如果具有晶界的氧化铈粒子直径的中值不足 60nm，或晶粒直径的中值不足 1nm，则可能难于高速地研磨 SiO₂ 绝缘膜等的被研磨面，而若具有晶界的氧化铈粒子直径的中值超过 1500nm，或晶粒直径的中值超过 250nm 时，则易于在 SiO₂ 绝缘膜等的被研磨面上产生损伤。

在上述氧化铈粒子中，晶粒的最大直径优选为 600nm，晶粒直径优选为 10~600nm。晶粒超过 600nm 易于产生损伤，如果不足 10nm 则具有减小研磨速度的倾向。

在本发明中，晶粒直径和具有晶界的氧化铈粒子直径，用电子显微镜（例如，（株）日立制作所生产，S-900 型）进行观察测定。另外，粒子的粒子直径，可以从该粒子的长直径和短直径来求得。就是说，

测定该粒子的长直径和短直径，并把长直径和短直径之积的平方根当作粒子直径。此外，把由这样地决定的粒子直径求得的球的体积当作该粒子的体积。

此外，中值是体积粒子直径分布的中值，指从小的粒子直径开始乘上该粒子的体积比率，在（乘算结果）变成为 50%时的粒子直径。就是说，当在某一区间 Δ 的粒子直径的范围内存在着体积比率为 $V_i\%$ 的量的粒子时，若设区间 Δ 的平均粒子直径为 d_i ，设粒子直径为 d_i 的粒子存在有 V_i 体积%。从粒子直径小的一方开始不断地乘上粒子的存在比率 V_i （体积%），把 V_i 变成为 $V_i=50\%$ 时的 d_i 当作中值。

本发明的分散到研磨浆液中的具有气孔的氧化铈粒子的孔隙率，优选为 10~30%。该孔隙率从用比重计测定（纯水，20℃）的密度和用 X 射线 Rietveld 解析求得的理论密度之比进行计算。具有气孔的氧化铈粒子的细孔容积优选为 0.02~0.05cm³/g。

如果孔隙率不足 10%，或细孔容积不足 0.02 cm³/g，则虽然可以高速地研磨 SiO₂ 绝缘膜等的被研磨面，但是易于发生研磨损伤。此外，若孔隙率超过 30%，或细孔容积超过 0.05cm³/g，则虽然不会伤及 SiO₂ 绝缘膜等的被研磨面，但是具有研磨速度变慢的倾向。

此外，在本发明中，还提供使体积密度在 6.5 g/cm³ 以下的氧化铈粒子分散得到的研磨浆液。当氧化铈的体积密度超过 6.5 g/cm³ 时，在 SiO₂ 绝缘膜上将发生损伤。氧化铈的体积密度优选为在 5.0~5.9 g/cm³，若不到该下限值，则研磨速度将减小，而若超过上限值则易于发生损伤。另外，在本说明书中所用的体积密度是用比重计测定的粉体的密度。在测定时向比重计中注入的液体使用纯水，并在 20℃ 下测定。

构成分散到本发明的研磨浆液中的氧化铈粒子的一次粒子的纵横比为 1~2，中值优选为 1.3。纵横比用扫描电子显微镜（例如，（株）日立制作所生产，S-900 型）进行观察测定。

本发明的研磨浆液的 PH 优选为 7 以上 10 以下，更优选为 8 以上 9 以下。

另外，研磨浆液在调整 PH 后放入聚乙烯等的容器内，在 5~55℃

下放置 7 天以上，更优选为放置 30 天以上后使用，则会减少损伤的发生。本发明的研磨浆液，分散性优良、沉淀速度慢、即使放在直径 10cm 高为 1m 的圆柱容器内的任一高度，放置 2 小时浓度变化率也不足 10%。

此外，在本发明中，还提供这样的研磨剂：含有具有 2 个以上晶粒构成的晶界的氧化铈粒子、粒径 1 微米以上的氧化铈粒子占氧化铈粒子总量的 0.1 重量%以上、具有晶界的氧化铈粒子在研磨基片时，边崩潰边研磨。粒径 1 微米以上的氧化铈粒子的含量优选为 0.1 ~ 50 重量%，更优选为 0.1 ~ 30 重量%。

粒径 1 微米以上的氧化铈粒子的含量的测定，用溶液中粒子计数器，通过测定被粒子遮挡的透过光的强度进行，作为测定装置，例如，可以使用 Particle Sizing System Inc. 制造的 model 770 AccuSizer (商品名)。

此外，在本发明中，还提供这样的研磨剂：在研磨基片时，具有晶界的氧化铈粒子边生成与介质尚未接触的新表面，一边进磨。

再有，在本发明中，还提供这样的研磨剂：在研磨了基片后，用离心沉淀法测定的、研磨后的 0.5 微米以上的氧化铈粒子的含量，与研磨前的含量的比率将变成 0.001 以上。另外，离心沉淀法是用离心力使粒子沉淀，借助于透过光的强度测定氧化铈粒子含量的方法。至于测定装置，可以使用例如岛津制作所的 SA-CP4L (商品名)。

此外，在本发明中，还提供这样的研磨剂：在对基片研磨后，用激光衍射法测定的、研磨后的 D99 体积%的氧化铈粒子直径，对研磨前的 D99%的氧化铈粒子直径之比将变成 0.4 以上 0.9 以下。

此外，在本发明的研磨剂中，在对基片研磨后，用激光衍射法测定的研磨后的 D90 体积%的氧化铈粒子直径与研磨前的 D90%的氧化铈粒子直径之比，将变成 0.7 以上 0.95 以下。

另外，所谓对基片研磨后，意味着把基片装载到已粘贴有用来夹持待研磨基片的基片安装用吸盘的夹持器上，使被研磨面朝下地把夹持器装载到已粘贴有多孔聚氨酯树脂制造的定盘上边，再加荷重使得加

工荷重为 $300\text{g}/\text{cm}^2$ ，以 $50\text{ml}/\text{分}$ 的速度向定盘滴加上述研磨剂，同时以 30rpm 使定盘旋转 1 个小时，用这种方式对被研磨面进行研磨之后。这时，使研磨后的研磨剂可以循环再利用，研磨剂的总量预定为 750ml 。

用激光衍射法进行的测定，例如，可以用マル-パンインストルメンツ社生产的 Master Sizer microplus（折射率：1.9285、光源：He-Ne 激光器、吸收 0）进行。

此外，D99%、D90%，意味着在体积粒子直径分布中，从粒子直径小的粒子开始不断乘上该粒子的体积比率，当各自变成为 99% 和 90% 时的粒子直径。

作为使用本发明的氧化铈研磨剂的无机绝缘膜，可以举出用以 SiH_4 或四乙氧基硅烷为 Si 源，以氧或臭氧为氧源的 CVD 法形成的 SiO_2 膜。

作为基片，可以使用已经形成了电路元件和铝布线的半导体基片、已经形成了短路元件的基片等。此外，也可以使用含有用于半导体隔离（浅槽隔离）的 SiO_2 绝缘膜的基片。用上述研磨剂对在这样半导体基片上边形成的 SiO_2 绝缘膜进行研磨，消除 SiO_2 绝缘膜层表面的凹凸，使半导体基片的整个面都变成为平滑面。在这里，作为进行研磨的装置，可以使用具有夹持半导体基片的夹持器和已经粘贴有研磨布（盘）的（已经安装上旋转次数可变的电机）定盘的一般研磨装置。作为研磨布，可以使用一般的无纺布、发泡聚尿烷、多孔质氟树脂等等，没有特别限制。此外，对于研磨布优选为施行沟加工，使其存有研磨浆液。对于研磨条件虽然没有什么限制，但是，定盘的旋转速度优选为 100rpm 以下的低旋转，以使得半导体不致于飞出去，加在半导体基片上的压力，优选为 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下，以便在研磨后不会发生损伤。在研磨期间，要连续地用泵等向研磨布供给研磨浆液。对该供给量虽然没什么限制，但是优选为研磨布的表面总是被研磨浆液覆盖。

研磨结束后的半导体基片，优选为在流水中好好清洗之后，用旋转吹风机等吹掉附着在半导体基片上的水滴，之后再干燥。在这样地平坦化后的 SiO_2 绝缘膜上，形成第 2 层的铝布线，在该布线之间

和布线上，再次使用上述方法形成 SiO_2 绝缘膜后，用上述氧化铈研磨剂进行研磨，消除绝缘膜表面的凹凸，使半导体基片整个面都变成为平滑的表面。通过以预定次数反复进行该工序，制造所希望的层数的半导体。

本发明的氧化铈研磨剂，不仅可以用来对半导体基片上形成的 SiO_2 绝缘膜进行研磨，也可以用来对在具有布线的布线板上形成的 SiO_2 绝缘膜、玻璃、氮化硅等的无机绝缘膜、光掩模和透镜和棱镜等的光学玻璃、ITO（氧化铟锡）等的无机导电膜、用玻璃和晶态材料构成的光集成电路和光开关器件和光波导、光缆的端面、闪烁器等的光学用单晶、固体激光器单晶、蓝色激光器用 LED 蓝宝石基片、SiC、GaP、GaAs 等的半导体单晶、磁盘用玻璃基片、磁头等进行研磨。

如上所述，在本发明中，所谓基片，包括形成了 SiO_2 绝缘膜的半导体基片、形成了 SiO_2 绝缘膜的布线板、玻璃、氮化硅等的无机绝缘膜、光掩模和透镜和棱镜等的光学玻璃、ITO（氧化铟锡）等的无机导电膜、用玻璃和结晶质材料构成的光集成电路和光开关器件和光波导、光缆的端面、闪烁器等的光学用单晶、固体激光器单晶、蓝色激光器用 LED 蓝宝石基片、SiC、GaP、GaAs 等的半导体单晶、磁盘用玻璃基片和磁头。

<实施例 1>

(1) 氧化铈粒子的制备

a. 氧化铈粒子 A 的制备

通过把 2kg 碳酸铈水合物放入白金制造的容器内，在 800°C 下在空气中烧结 2 个小时，得到约 1kg 的黄白色粉末。用 X 射线衍射法进行该粉末的鉴定，确认是氧化铈。

所得到的烧结粉末的粒径为 30~100 微米。用扫描电子显微镜观察烧结粉末粒子的表面，观察到了氧化铈的晶界。在测定被晶界围起来的氧化铈晶粒时，得知其分布的中值为 190nm，最大值为 500nm。

其次，用喷射磨对所得到的 1kg 烧结粉末进行干式粉碎。用扫描电子显微镜对粉碎后的粒子进行观察，发现除与晶粒直径同等大小的

单晶粒子之外，还混合存在着从 1 微米到 3 微米的多晶粒子和从 0.5 微米~1 微米的多晶粒子。多晶粒子不是单晶粒子的凝集体。以下，把这样粉碎得到的氧化铈粒子叫做氧化铈粒子 A。

b. 氧化铈粒子 B 的制备

通过把 2kg 碳酸铈水合物放入白金制造的容器内，在 750℃下在空气中烧结 2 个小时，得到约 1kg 的黄白色粉末。用 X 射线衍射法进行该粉末的鉴定，确认是氧化铈。烧结粉末的粒径为 30~100 微米。

用扫描电子显微镜观察所得到的烧结粉末粒子的表面，观察到了氧化铈的晶界。在测定被粒界围起来的氧化铈晶粒时，得知其分布的中值为 141nm，最大值为 400nm。

其次，用喷射磨对所得到的 1kg 烧结粉末进行干式粉碎。用扫描电子显微镜对粉碎后的粒子进行观察，发现除与晶粒直径同等大小的单晶粒子之外，还混合存在着从 1 微米到 3 微米的多晶粒子和从 0.5 微米~1 微米的多晶粒子。多晶粒子不是单晶粒子的凝集体。以下，把这样粉碎得到的氧化铈粒子叫做氧化铈粒子 B。

(2) 研磨剂的制备

a. 研磨剂 A、B 的制备

使在上述(1)中得到的氧化铈粒子 A 或 B 1kg、聚丙烯酸铵盐水溶液(40 重量%) 23g 和去离子水 8977g 进行混合，边搅拌边照射 10 分钟的超声波，使氧化铈粒子分散，得到研磨浆液。

把用 1 微米的过滤器过滤得到的研磨浆液，加上去离子水，得到固形组分占 3 重量%的研磨剂。以下，把由氧化铈粒子 A、B 得到的研磨剂分别叫做研磨剂 A、B。所得到的研磨剂 A、B 的 PH 值分别为 8.3、8.3。

为了用扫描电镜观察研磨剂中的粒子，分别把各研磨剂稀释成适当的浓度后使之干燥，测定其中所含的多晶粒子直径，得知在使用氧化铈粒子 A 的研磨剂 A 中，中值为 825nm，最大值为 1230nm。而在使用氧化铈粒子 B 的研磨剂 B 中，中值为 768nm，最大值为 1200nm。

使研磨剂 A 干燥，用比重计测定所得到的粒子的密度(体积密度)，

得知为 5.78g / ml. 此外, 用 X 射线 Rietvelt 解析得到的理论密度为 7.201g / ml. 从这些值计算孔隙率, 得知是 19.8%. 对研磨浆液干燥后得到的粒子用 B.J.H.法测定其细孔容积, 得知为 0.033ml / g.

其次, 为了研究研磨剂的分散性和分散粒子的电荷, 对研磨剂 A、B 的泽塔电位 (ζ -电位) 进行了研究. 就是说, 把研磨浆液放入在相向侧面的两侧安装有白金制造的电极的测定单元内, 向两电极施加 10V 的电压, 因施加电压而具有电荷的分散粒子, 向具有与该电荷相反的极的电极一侧移动. 通过求该移动速度求得粒子的泽塔电位. 泽塔电位测定的结果, 确认: 研磨剂 A、B 一起, 分散粒子分别带负电, 绝对值大到 -50mV、-63mV, 分散性良好.

b. 研磨剂 A'、B' 的制备

把氧化铈粒子 A 或 B 1kg、聚丙烯酸铵盐水溶液 (40 重量%) 23g 和去离子水 8977g 混合, 边搅拌边照射 10 分钟的超声波, 使氧化铈粒子分散, 得到研磨浆液.

用 0.8 微米的过滤器过滤所得到的研磨浆液, 加上去离子水, 得到固形组分占 3 重量%的研磨剂. 以下, 把由氧化铈粒子 A、B 得到的研磨剂分别叫做研磨剂 A'、B'. 所得到的研磨剂 A'、B' 的 PH 值分别为 8.3、8.3.

为了用扫描电镜观察研磨中的粒子, 分别把研磨剂 A'、B' 稀释成适当的浓度并使之干燥后, 测定其中所含的多晶粒子直径, 得知在使用氧化铈粒子 A 进行制备后的研磨剂 A' 中, 中值为 450nm, 最大值为 980nm. 而在使用氧化铈粒子 B 进行制备后的研磨剂 B' 中, 中值为 462nm, 最大值为 1000nm.

其次, 为了研究研磨中的粒子的分散性和分散粒子的电荷, 与上述的研磨剂 A、B 同样地研究了研磨剂 A'、B' 的泽塔电位, 并确认: 每一种研磨剂的分散粒子都带负电, 绝对值分别大到 -53mV、-63mV, 分散性良好.

(3) 绝缘膜的研磨

把用 TEOS-等离子体 CVD 法形成了 SiO₂ 绝缘膜的 Si 晶片吸附固

定到已经粘贴到夹持器上的基片安装用吸盘上。使该夹持器在夹持有 Si 晶片的原封不动的状态下，使绝缘膜面朝下，载置到已粘贴有多孔质聚氨酯树脂制造的研磨盘的定盘上，加上荷重使得加工荷重变成成为 $300\text{g}/\text{cm}^2$ 。

其次，将在本实施例中制备的研磨剂 A、B、A'或 B'（固形组分：3重量%），以 50ml/分的速度向定盘边滴下，边使定盘以 30rpm 旋转 2 分钟，研磨 Si 晶片的绝缘膜。研磨后，从夹持器上取下晶片，用流水仔细地清洗 20 分钟。清洗后，用旋转吹风机除去水滴，再用 120°C 的干燥机使之干燥 10 分钟。

对于干燥后的晶片，用光干涉式测厚装置测定研磨前后的 SiO_2 绝缘膜的膜厚变化的结果，得知绝缘膜的磨削量分别为：在使用研磨剂 A 的情况下，为 600nm（研磨速度 300nm/分），在使用研磨剂 B 的情况下，为 580nm（研磨速度 290nm/分），在使用研磨剂 A'的情况下，为 590nm（研磨速度：295nm/分），在使用研磨剂 B'的情况下，为 560nm（研磨速度：280nm/分），得知不论是使用哪一种研磨剂，晶片在整个面的范围内都变成均一的厚度。此外，用光学显微镜观察绝缘膜表面，不论哪一种情况都没发现明显的损伤。

此外，用研磨剂 A 与上述同样地研磨 Si 晶片表面的 SiO_2 绝缘膜，并用离心沉淀式粒度分布计测定研磨后的研磨剂 A 的粒径，得知 0.5 微米以上的粒子含量（体积%）对研磨前的值的比率为 0.385。但是，研磨时使定盘旋转的时间定为 1 个小时，一边顺次交换一边研磨 15 枚 Si 晶片。此外，研磨后的研磨剂循环后再利用，研磨剂的总量定为 750ml。用激光散射式粒度分布计测定研磨后的研磨剂 A 的粒径，得知 D99%和 D90%的粒径，与研磨前的值的比分别为 0.491、0.804。由这些值，可以认为研磨剂 A 具有边崩溃边研磨的性质和边生成与介质尚未接触的新表面边研磨的性质。

<实施例 2>

(1) 氧化铈粒子的制备

a. 氧化铈粒子 C 的制备

把 2kg 碳酸铈水合物放入白金制造的容器内，在 700℃下在空气中烧结 2 个小时，得到约 1kg 的黄白色粉末。用 X 射线衍射法进行该粉末的鉴定，确认是氧化铈。所得到的烧结粉末的粒径为 30-100 微米。用扫描电子显微镜观察烧结粉末粒子的表面，观察到了氧化铈的晶界。在测定被晶界围起来的氧化铈晶粒时，得知其分布的中值为 50nm，最大值为 100nm。

其次，用喷射磨对所得到的烧结粉末 1kg 进行干式粉碎。用扫描电子显微镜对粉碎后的粒子进行观察，发现除与晶粒直径同等大小的单晶粒子之外，还混合存在着从 2 微米到 4 微米的多晶粒子和从 0.5 微米到 1.2 微米的多晶粒子。多晶粒子不是单晶粒子的凝集体。以下，把这样粉碎得到的氧化铈粒子叫做氧化铈粒子 C。

b. 氧化铈粒子 D 的制备

把碳酸铈水合物 3kg 放入白金制造的容器内，在 700℃下在空气中烧结 2 个小时，得到约 1.5kg 黄白色的粉末。用 X 射线衍射法进行该粉末的鉴定，确认是氧化铈。烧结粉末的粒径为 30~100 微米。

用扫描电子显微镜观察所得到的烧结粉末粒子的表面，观察到了氧化铈的晶界。在测定被晶界围起来的氧化铈晶粒时，得知其分布的中值为 30nm，最大值为 80nm。

其次，用喷射磨对所得到的烧结粉末 1kg 进行干式粉碎。用扫描电子显微镜对粉碎后的粒子进行观察，发现除与晶粒直径同等大小的单晶粒子之外，还混合存在着从 1 微米到 3 微米的多晶粒子和从 0.5 微米到 1 微米的多晶粒子。多晶粒子不是单晶粒子的凝集体。以下，把这样粉碎得到的氧化铈粒子叫做氧化铈粒子 D。

c. 氧化铈粒子 E 的制备

把碳酸铈水合物 2kg 放入白金制造的容器内，在 650℃下在空气中烧结 2 个小时，得到约 1kg 黄白色的粉末。用 X 射线衍射法进行该粉末的鉴定，确认是氧化铈。

所得到的烧结粉末的粒子直径为 30~100 微米。用扫描电子显微镜观察所得到的烧结粉末粒子的表面，观察到了氧化铈的晶界。在测

定被晶界围起来的氧化铈晶粒时，得知其分布的中值为 15nm，最大值为 60nm。

其次，用喷射磨对所得到的烧结粉末 1kg 进行干式粉碎。用扫描电子显微镜对粉碎后的粒子进行观察，发现除与晶粒直径同等大小的单晶粒子之外，还混合存在着从 1 微米到 3 微米的多晶粒子和从 0.5 微米到 1 微米的多晶粒子。多晶粒子不是单晶粒子的凝集体。以下，把这样粉碎得到的氧化铈粒子叫做氧化铈粒子 E。

d. 氧化铈粒子 F 的制备

把碳酸铈水合物 2kg 放入白金制造的容器内，在 600℃ 下在空气中烧结 2 个小时，得到约 1kg 黄白色的粉末。用 X 射线衍射法进行该粉末的鉴定，确认是氧化铈。烧结粉末的粒子直径为 30~100 微米。

用扫描电子显微镜观察所得到的烧结粉末粒子的表面，观察到了氧化铈的晶界。在测定被晶界围起来的氧化铈晶粒时，得知其分布的中值为 10nm，最大值为 45nm。

其次，用喷射磨对所得到的烧结粉末 1kg 进行干式粉碎。用扫描电子显微镜对粉碎后的粒子进行观察，发现除与晶粒直径同等大小的单晶粒子之外，还混合存在着从 1 微米到 3 微米的多晶粒子和从 0.5 微米到 1 微米的多晶粒子。多晶粒子不是单晶粒子的凝集体。以下，把这样粉碎得到的氧化铈粒子叫做氧化铈粒子 F。

(2) 研磨剂的制备

a. 研磨剂 C、D、E、F 的制备

把上述(1)中得到的氧化铈粒子 C、D、E 或 F 1kg、聚丙烯酸铵盐水溶液(40 重量%) 23g 和去离子水 8977g 混合，边搅拌边照射 10 分钟的超声波，使氧化铈粒子分散，得到研磨浆液。

用 2 微米的过滤器过滤所得到的研磨浆液，再加上去离子水，得到固形组分 63 重量%的研磨剂。以下，把由氧化铈粒子 C、D、E 或 F 得到的研磨剂分别叫做研磨剂 C、D、E 或 F。所得到的研磨剂 C、D、E、或 F 的 PH 值分别为 8.0、8.1、8.4、8.4。

为了用扫描电镜观察研磨中的粒子，分别把各研磨剂稀释成适当

的浓度后使之干燥，测定其中所含的多晶粒子直径，得知在使用氧化铈粒子 C 的研磨剂 C 中，中值为 882nm，最大值为 1264nm。而在使用氧化铈粒子 D 的研磨剂 D 中，中值为 800nm，最大值为 1440nm。在使用氧化铈粒子 E 的研磨剂 E 中，中值为 831nm，最大值为 1500nm。在使用氧化铈粒子 F 的研磨剂 F 中，中值为 840nm，最大值为 1468nm。

其次，为了研究研磨剂的分散性和分散粒子的电荷，对研磨剂 C、D、E 或 F 的泽塔电位，与实施例 1 一样地进行了研究。已经确认：不论哪一种研磨剂中的粒子都带负电，绝对值分别大到 -64mV、-35mV、-38mV、-41mV，分散性良好。

b. 研磨剂 C'、D'、E'、F' 的制备

把氧化铈粒子 C、D、E 或 F 1kg、聚丙烯酸铵盐水溶液（40 重量%）23g 和去离子水 8977g 进行混合，边搅拌边照射 10 分钟的超声波，使氧化铈粒子分散，得到研磨浆液。

用 0.8 微米的过滤器过滤所得到的研磨浆液，再加上去离子水，得到固形组分 3 占重量%的研磨剂。以下，把由氧化铈粒子 C、D、E 或 F 得到的研磨剂分别叫做研磨剂 C'、D'、E' 或 F'。所得到的研磨剂 C'、D'、E' 或 F' 的 PH 值分别为 8.0、8.1、8.4、8.4。

为了用扫描电镜观察研磨中的粒子，分别把各研磨剂 C'、D'、E' 或 F' 稀释成适当的浓度并使之干燥后，测定其中所含的多晶粒子直径，得知在使用氧化铈粒子 C 的研磨剂 C' 中，中值为 398nm，最大值为 890nm。而在使用氧化铈粒子 D 的研磨剂 D' 中，中值为 405nm，最大值为 920nm。在使用氧化铈粒子 E 的研磨剂 E' 中，中值为 415nm，最大值为 990nm。在使用氧化铈粒子 F 的研磨剂 F' 中，中值为 450nm，最大值为 1080nm。

其次，为了研究研磨剂的分散性和分散粒子的电荷，与实施例 1 同样地对研磨剂 C、D、E 或 F 的泽塔电位进行了研究。已经确认：不论哪一种研磨剂中的粒子都带负电，绝对值分别大到 -58mV、-55mV、-44mV、-40mV，分散性是良好的。

(3) 绝缘膜层的研磨

除采用研磨剂在本实施例中制备的研磨剂 C、D、E、F、C'、D'、E'或 F'之外，与实施例 1 同样地，研磨 Si 晶片表面的 SiO₂ 绝缘膜，在清洗和干燥之后对 SiO₂ 绝缘膜的膜厚的变化进行测定，得知绝缘膜被磨削的量分别如下：在使用研磨剂 C 的情况下，为 740nm（研磨速度 370nm/分），在使用研磨剂 D 的情况下，为 730nm（研磨速度 365nm/分），在使用研磨剂 E 的情况下，为 750nm（研磨速度 375nm/分），在使用研磨剂 F 的情况下，为 720nm（研磨速度 360nm/分），在使用研磨剂 C' 的情况下，为 700nm（研磨速度：350nm/分），在使用研磨剂 D' 的情况下，为 690nm（研磨速度：345nm/分），在使用研磨剂 E' 的情况下，为 710nm（研磨速度：355nm/分），在使用研磨剂 F' 的情况下，为 710nm（研磨速度：355nm/分），不论是使用哪一种研磨剂，晶片在整个面的范围内都为均一厚度。此外，用光学显微镜观察绝缘膜表面，不论哪种情况下，都没发现明显的损伤。

<比较例>

把已分散有无气孔的二氧化硅的二氧化硅研磨浆液用做研磨剂，与实施例 1、2 同样地对用 TEOS-CVD 法在 Si 晶片表面上形成的 SiO₂ 绝缘膜进行研磨。该研磨浆液的 PH 值为 10.3，是含有 12.5 重量%的 SiO₂ 粒子的研磨浆液。此外，研磨条件预定为与实施例 1、2 相同。

对研磨后的绝缘膜进行观察，发现了因研磨引起的损伤，此外虽然均匀地进行了研磨，但 2 分钟的研磨仅仅削掉了 150nm（研磨速度：75nm/分）的绝缘膜层。

工业上利用的可能性

如上所述，若采用本发明，则可以进行高速研磨，不会伤及 SiO₂ 绝缘膜等的被研磨面。