

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 4 月 6 日 (06.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/035779 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017764
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 27 日 (27.09.2005)
- (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2004-281508 2004 年 9 月 28 日 (28.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 深沢 正人 (FUKASAWA, Masato). 小山 直之 (KOYAMA, Naoyuki). 芳賀 浩二 (HAGA, Kouji). 阿久津 利明 (AKUTSU, Toshiaki).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CMP POLISHING COMPOUND AND METHOD FOR POLISHING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: CMP 研磨剤及び基板の研磨方法

(57) Abstract: Disclosed is a CMP polishing compound containing cerium oxide particles, water, and a polymer obtained by polymerizing at least one of a methacrylic acid and a salt thereof and/or a polymer obtained by polymerizing at least one of a methacrylic acid and a salt thereof with a monomer having an unsaturated double bond. Preferably, the CMP polishing compound further contains a dispersing agent or a polymer obtained by polymerizing a monomer containing at least one of an acrylic acid and a salt thereof. Consequently, the CMP polishing compound enables to obtain a polished film which is small in film thickness variations due to the pattern density difference. Also disclosed is a polishing method.

(57) 要約: 本発明の CMP 研磨剤は、酸化セリウム粒子、水、並びに、メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方が重合してなる重合体、及び／又は、メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を有する単量体とが重合してなる重合体を含むし、さらに分散剤、もしくは、アクリル酸及びその塩の少なくとも一方を含む単量体が重合してなる重合体を含むのが好ましい。これらにより、研磨後の被研磨膜の、パターン密度差による残膜厚差が小さい CMP 研磨剤及び研磨方法を提供できる。

WO 2006/035779 A1

明 細 書

CMP研磨剤及び基板の研磨方法

技術分野

- [0001] 本発明は、CMP研磨剤及び基板の研磨方法に関する。好ましくは、半導体素子製造技術である、基板表面の平坦化工程、特に、層間絶縁膜、BPSG膜(ボロン、リン等をドーブした二酸化珪素膜)の平坦化工程、シャロートレンチ分離の形成工程等において使用される。

背景技術

- [0002] 現在のULSI半導体素子製造工程では、高密度・微細化のための加工技術が研究開発されている。その一つであるCMP(Chemical Mechanical Polishing:化学機械研磨)技術は、半導体素子の製造工程において、層間絶縁膜の平坦化、シャロートレンチ素子分離形成、プラグ及び埋め込み金属配線形成等を行う際に必須の技術となってきた。
- [0003] 半導体素子の製造工程において、酸化珪素絶縁膜等の無機絶縁膜層が、プラズマ-CVD、低圧-CVD等の方法で形成される。従来、この無機絶縁膜層を平坦化するためのスラリー状の化学機械研磨剤として、フュームドシリカ系の研磨剤が一般的に検討されている。フュームドシリカ系の研磨剤は、例えば、四塩化珪素を熱分解する方法で粒成長させ、pH調整を行うことにより製造されている。しかしながら、このようなフュームドシリカ系の研磨剤は、研磨速度が低いという技術課題がある。
- [0004] また、デザインルール0.25 μm 以降の世代では、集積回路内の素子分離にシャロートレンチ分離(Shallow Trench Isolation:狭素子分離)が用いられている。シャロートレンチ分離では、基板上に成膜した余分の酸化珪素膜を除くためにCMPが使用され、研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に研磨速度の小さいストップ膜が形成される。ストップ膜には窒化珪素等が使用され、酸化珪素膜とストップ膜との研磨速度比が大きいことが望ましい。しかしながら、コロイダルシリカ系の研磨剤は、上記の酸化珪素膜とストップ膜の研磨速度比が3程度と小さく、シャロートレンチ分離用としては実用に耐える特性を有していない。

- [0005] 一方、フォトマスク、レンズ等のガラス表面研磨剤として、酸化セリウム系研磨剤が用いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子及びアルミナ粒子に比べ硬度が低く、従って、研磨表面に傷が入りにくいことから、仕上げ鏡面研磨に有用である。また、シリカ研磨剤に比べ、研磨速度が速い利点がある。近年、高純度酸化セリウム砥粒を用いた半導体用CMP研磨剤が使用されている(例えば、日本国特開平10-106994号公報参照。)
- [0006] また、酸化セリウムCMP研磨剤の研磨速度を制御し、グローバルな平坦性を向上させるために、カルボキシル基又はカルボキシル基の塩からなる親水基を有する水溶性高分子を、添加剤として酸化セリウムCMP研磨剤に加えることが知られている(例えば、日本国特許第3278532号公報参照。)
- [0007] 上記添加剤の単量体としては、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、それらの塩等が用いられており、非常に重合しやすいアクリル酸が最も好適であるとみなされている。しかし、それらを単量体として用いた水溶性高分子の添加剤を加えた酸化セリウムCMP研磨剤は、被研磨膜のパターン密度差による残膜厚差を必ずしも満足に低減できていなかった。
- [0008] 一方、メタクリル酸は、水に室温で18%しか溶解せず疎水性が高く、重合した際に高分子量の重合体を得られ難いことから、メタクリル酸の重合体の研究例自体が少ない。したがって、前記添加剤に使用される重合体の単量体として好適であるとはみなされていなかった。

発明の開示

- [0009] 本発明は、研磨後に、パターン密度差による残膜厚差が小さい被研磨膜を得られるCMP研磨剤及び研磨方法を提供するものである。
- [0010] 本発明は、次の(1)～(13)に関する。
- [0011] (1) (A)酸化セリウム粒子、(B)分散剤、(C)水、並びに、(D)メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方が重合してなる重合体と、メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を有する単量体とが重合してなる重合体との少なくともいずれかを含むCMP研磨剤。
- [0012] (2) (A)酸化セリウム粒子、(C)水、並びに、(D)メタクリル酸及びその塩の少なくと

も一方が重合してなる重合体と、メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を有する単量体とが重合してなる重合体との少なくともいずれかを含有するCMP研磨剤。

- [0013] (3) (A)酸化セリウム粒子、(C)水、(D)メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方が重合してなる重合体と、メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を有する単量体とが重合してなる重合体との少なくともいずれか、並びに、(E)アクリル酸及びその塩の少なくとも一方が重合してなる重合体と、アクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を有する単量体とが重合してなる重合体との少なくともいずれかを含有するCMP研磨剤。
- [0014] (4) 上記の重合体(D)を構成するメタクリル酸及びその塩の比率が、全単量体成分の総量に対して10～100モル%である前記(1)～(3)のいずれかーに記載のCMP研磨剤。
- [0015] (5) 重合体の重合時に使用する重合開始剤が、25℃で、水99.5質量部に対し0.5質量部となるよう添加した場合にすべて溶解する化合物、又は、25℃で水99.5質量部に対し0.5質量部となるよう添加しさらに有機酸及び無機酸の少なくとも一方を重合開始剤1モルに対し2モルの割合で添加した場合にすべて溶解する化合物である前記(1)～(4)のいずれかーに記載のCMP研磨剤。
- [0016] (6) 重合体の重合時に使用する重合開始剤が、25℃で、水97.0質量部に対し3.0質量部となるよう添加した場合にすべて溶解する化合物、又は、25℃で水97.0質量部に対し3.0質量部となるよう添加しさらに有機酸及び無機酸の少なくとも一方を重合開始剤1モルに対し2モルの割合で添加した場合にすべて溶解する化合物である前記(1)～(5)のいずれかーに記載のCMP研磨剤。
- [0017] (7) 重合体の配合量が、CMP研磨剤100質量部に対して0.01～5質量部である前記(1)～(6)のいずれかーに記載のCMP研磨剤。
- [0018] (8) 重合体の重量平均分子量が200～100,000である前記(1)～(7)のいずれかーに記載のCMP研磨剤。
- [0019] (9) 酸化セリウム粒子の平均粒径が1～400nmである前記(1)～(8)のいずれかーに記載のCMP研磨剤。

- [0020] (10) 酸化セリウム粒子の配合量が、CMP研磨剤100質量部に対して0.1～5質量部である前記(1)～(9)のいずれかに記載のCMP研磨剤。
- [0021] (11) pHが4.5～6.0である前記(1)～(10)のいずれかに記載のCMP研磨剤。
- [0022] (12) さらに強酸イオンを含有し、その強酸イオンの含有量がCMP研磨剤に対して質量比で50～10,000ppmである前記(1)～(11)のいずれかに記載のCMP研磨剤。
- [0023] (13) 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、前記(1)～(12)のいずれかに記載のCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。
- [0024] 本発明のCMP研磨剤及び研磨方法は、研磨後の被研磨膜の、パターン密度差による残膜厚差が小さい。

- [0025] 本願の開示は、2004年9月28日に出願された特願2004-281508号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

発明を実施するための最良の形態

- [0026] 本発明のCMP研磨剤は、例えば、酸化セリウム粒子、分散剤及び水を含む酸化セリウムスラリーと、添加剤及び水を含む添加液とを作製し、それらを混合することにより得ることができる。
- [0027] 本発明における(A)酸化セリウム粒子は、例えば、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、しょう酸塩等のセリウム化合物を酸化することなどによって得ることができる。TEOS-CVD法等で形成される酸化珪素膜の研磨に使用する酸化セリウム研磨剤は、粒子の結晶子径が大きく、かつ結晶ひずみが少ないほど、すなわち結晶性が良いほど高速研磨が可能であるが、被研磨膜に研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明における酸化セリウム粒子は、その製造方法を限定するものではないが、酸化セリウムの結晶子径が1～400nmであることが好ましい。また、半導体素子の製造に係る研磨に使用する場合には、例えば、酸化セリウム粒子中のアルカリ金属及びハロゲン類の含有率を質量比で10ppm以下に抑えることが好ましい。
- [0028] 本発明において、酸化セリウム粒子を作製する方法としては、例えば、焼成又は過

酸化水素等による酸化法などを使用することができる。前記焼成温度は、350～900℃が好ましい。

[0029] 上記の方法により製造された酸化セリウム粒子が凝集している場合は、機械的に粉碎することが好ましい。粉碎方法としては、例えば、ジェットミル等による乾式粉碎や遊星ビーズミル等による湿式粉碎方法が好ましい。ジェットミルは、例えば、「化学工学論文集」第6巻第5号(1980)527～532頁に説明されているものを使用することができる。

[0030] このような酸化セリウム粒子を、主な分散媒である水中に分散させる方法としては、例えば、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザ、超音波分散機、湿式ボールミル等を使用することができる。

[0031] 上記の方法により分散された酸化セリウムをさらに微粒子化する方法としては、例えば、酸化セリウム分散液を長時間静置させて大粒子を沈降させ、上澄みをポンプで汲み取ることによる、沈降分級法を使用することができる。他に、分散媒中の酸化セリウム粒子同士を高圧で衝突させる高圧ホモジナイザを用いてもよい。

[0032] このようにして作製された、酸化セリウム粒子のCMP研磨剤中の平均粒径は、1～400nmであることが好ましく、1～300nmであることがより好ましく、1～200nmであることが特に好ましい。この平均粒径が1nm未満であると、研磨速度が低下する傾向にあり、400nmを超えると、被研磨膜に研磨傷がつきやすくなる傾向にある。

[0033] 本発明で、酸化セリウム粒子の平均粒径とは、レーザ回折式粒度分布計で測定したD50の値(体積分布のメジアン径、累積中央値)をいう。

[0034] 酸化セリウム粒子の濃度は、CMP研磨剤100質量部当たり0.1～5質量部であることが好ましく、0.2～2質量部であることがより好ましく、0.5～1.5質量部であることが特に好ましい。この濃度が0.1質量部未満であると、研磨速度が低下する傾向にあり、5質量部を超えると、酸化セリウム粒子が凝集する傾向にある。

[0035] 本発明のCMP研磨剤は(B)分散剤を含むことが好ましい。本発明における分散剤としては、例えば、水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性両性分散剤等が挙げられ、後述するポリカルボン酸型高分子分散剤が好ましく、共重合成分としてアクリル酸アンモニウム塩を構成単位とした高

分子分散剤がより好ましい。

- [0036] 前記共重合成分としてアクリル酸アンモニウム塩を構成単位とした高分子分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸アンモニウム、アクリル酸アミドとアクリル酸アンモニウムの共重合体等が挙げられる。また、共重合成分としてアクリル酸アンモニウム塩を構成単位とした高分子分散剤の少なくとも1種類と、その他の分散剤の少なくとも1種類、例えば水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤及び水溶性両性分散剤から選ばれた少なくとも1種類とを含む2種類以上の分散剤として使用することもできる。
- [0037] 半導体素子の製造に係る研磨に使用する場合には、例えば、全分散剤中のナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属、ハロゲン原子及びイオウ原子の含有率は、CMP研磨剤に対して質量比で10ppm以下に抑えることが好ましい。
- [0038] 前記水溶性陰イオン性分散剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリカルボン酸型高分子分散剤等が挙げられる。
- [0039] 前記ポリカルボン酸型高分子分散剤としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和二重結合を有するカルボン酸単量体の重合体、不飽和二重結合を有するカルボン酸単量体と他の不飽和二重結合を有する単量体との共重合体、及びそれらのアンモニウム塩やアミン塩などが挙げられる。
- [0040] 前記水溶性非イオン性分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジス

テアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アルキルアルカノールアミド等が挙げられる。

[0041] 前記水溶性陽イオン性分散剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン、ココナットアミンアセテート、ステアシルアミンアセテート等が挙げられる。

[0042] 前記水溶性両性分散剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアシルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

[0043] これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

[0044] 前記分散剤は、酸化セリウム粒子を、(C)水等の分散媒中に安定的に分散させるために好適である。

[0045] 研磨剤中の粒子の分散性及び沈降防止、並びに研磨傷の低減の見地から、前記分散剤の添加量は、酸化セリウム粒子100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、0.05～8質量部がより好ましく、0.1～5質量部が特に好ましい。この添加量が0.01質量部未満であると、粒子の分散性が不十分になり、被研磨膜に研磨傷がつきやすくなる傾向にあり、10質量部を超えると、粒子が凝集して沈降が起こり、被研磨膜に研磨傷がつきやすくなる傾向にある。

[0046] また、研磨速度及び保存安定性の見地から、前記分散剤の重量平均分子量は100～50,000が好ましく、1,000～10,000がより好ましい。この重量平均分子量が100未満であると、十分な研磨速度を得られにくい傾向にあり、50,000を超えると、粘度が高くなり、研磨剤の保存安定性が低下する傾向にある。この重量平均分子量は、示差屈折計(株式会社日立製作所製、型番L-3300)を備えたHPLCポンプ(株式会社日立製作所製、型番L-7100)にGPCカラム(日立化成工業株式会社製、型番Gelpack GL-W550)を接続し、50mMリン酸水素二ナトリウム水溶液／アセトニトリル=90／10(V／V)混合液を移動相として用いて測定し、ポリエチレングリコール換算した値を用いたものである。

[0047] 本発明のCMP研磨剤は、(D)メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方が重合してなる重合体及び／又はメタクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を

有する単量体とが重合してなる重合体を含む。この重合体(D)を含むことにより、平坦化特性を向上できる。また、主な被研磨膜である酸化珪素膜よりも、ストップ膜である窒化珪素膜の研磨速度を抑制するため、研磨のプロセス管理が容易となる。

[0048] 前記重合体(D)を構成するメタクリル酸及びその塩の比率は、グローバル平坦化特性の見地から、全単量体成分の総量に対して10～100モル%が好ましく、30～100モル%がより好ましく、50～100モル%がさらに好ましく、60～100モル%が特に好ましく、70～100モル%が非常に好ましく、80～100モル%が極めて好ましく、90～100モル%が最も好ましい。このメタクリル酸及びその塩の比率が10モル%未満であると、パターン密度差による被研磨膜の残膜厚差が大きくなる傾向にある。

[0049] また、重合体(D)には、単量体としてメタクリル酸のアンモニウム塩、カリウム塩、アルキルアミン塩等の塩も、単独でまたはメタクリル酸と併用して使用することができる。重合体(D)は、単量体の一部がメタクリル酸及びその塩の少なくとも一方である重合体であっても、単量体の全部がメタクリル酸及びその塩の少なくとも一方である重合体であっても、双方の重合体を併用したものであっても良い。

[0050] なお、重合体は分散剤としての機能を持つ場合もある。

[0051] 前記不飽和二重結合を有する単量体としては、例えば、アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、チグリッ酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルコン酸等のカルボン酸類;2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸類などが挙げられる。また、これらのアンモニウム塩、カリウム塩、アルキルアミン塩等の塩も使用することができる。

[0052] また、他にも、例えば、 $C_1 \sim C_{18}$ のアクリル酸エステル、 $C_1 \sim C_{18}$ のメタクリル酸エステル、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-iso-プロピルアクリルアミド、アクロイルモルホリン、ビニルアルコール、アクリロニトリル、ビニルピロリドン、ビニルピリジン等のラジカル重合可能な単量体も不飽和二重結合を有する単量体として使用することができる。

[0053] これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

[0054] さらに(E)アクリル酸及びその塩の少なくとも一方が重合してなる重合体、及び／又は、アクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を有する単量体とが重

合してなる重合体を(D)の重合体と併用してもよい。この重合体(E)は水への溶解性を制御できるため好ましい。

[0055] これら単量体を重合させ、重合体を得るための重合開始剤としては、例えば、水溶性を有する化合物が好ましい。この重合開始剤の水溶性は、例えば、25℃で水に重合開始剤を添加して攪拌した場合において、水99.5質量部に対し0.5質量部となるよう添加した場合にすべて溶解する程度の水溶性、又は、水99.5質量部に対し0.5質量部となるよう添加しさらに有機酸及び／又は無機酸を重合開始剤1モルに対し2モルの割合で添加した場合にすべて溶解する程度の水溶性であることが好ましい。すべて溶解するかどうかは、例えば、25℃で、内容積50mlのキャップ付ポリプロピレン製遠沈管に、重合開始剤0.15g、純水29.85gを採取して密栓し、次いで試験管ミキサーを用いて2500rpmで3分間攪拌後、目視で不溶物の有無を確認することにより判断できる。

[0056] さらに、重合開始剤は、水97.0質量部に対し3.0質量部となるよう添加した場合にすべて溶解する程度の水溶性、又は、水97.0質量部に対し3.0質量部となるよう添加しさらに有機酸及び／又は無機酸を重合開始剤1モルに対し2モルの割合で添加した場合にすべて溶解する程度の水溶性であることがより好ましい。すべて溶解するかどうかは、例えば、25℃で、内容積50mlのキャップ付ポリプロピレン製遠沈管に、重合開始剤0.9g、純水29.1gを採取して密栓し、次いで試験管ミキサーを用いて2500rpmで3分間攪拌後、目視で不溶物の有無を確認することにより判断できる。

[0057] 上記重合開始剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過酸化物；亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素アンモニウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩と、酸素、空気又は過酸化物等とを組み合わせたレドックス開始剤；2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミド]等の両性アゾ化合物；1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-(1-ヒドロキシエチル)]-プロ

ピオンアミド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]硫酸塩水和物、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオナミジン]、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミドオキシム)等のカチオン性アゾ化合物など。また、上述した重合開始剤の水溶性を向上させるために、例えば、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の有機酸塩、りん酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、ふっ化水素酸、硝酸、硫酸等の無機酸塩などを加えて使用してもよい。これらの有機酸及び／又は無機酸は、重合開始剤1モルに対し2モルの割合で添加することが好ましい。2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1-ヒドロキシエチル)]-プロピオンアミド及び2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]は、前記有機酸及び／又は無機酸を加えて使用することが好ましい。

- [0058] また、前記水溶性を有する化合物以外の重合開始剤として、例えば、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアニオン性アゾ化合物などを使用することもできる。
- [0059] これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。
- [0060] 重合時の溶媒としては、特に制限は無いが、例えば、メタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール等のC₁からC₄のアルコール、水などが好ましい。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。
- [0061] こうして得られた前記重合体の重量平均分子量(ポリエチレングリコール換算値)は、200~100, 000が好ましく、300~70, 000がより好ましく、500~50, 000が特に好ましい。この重量平均分子量が200未満であると、十分なグローバル平坦化特性が得られにくくなる傾向にあり、分子量が100, 000を超えると、十分な研磨速度を得られにくくなる傾向にある。この重量平均分子量は、示差屈折計(株式会社日立製作

所製、型番L-3300)を備えたHPLCポンプ(株式会社日立製作所製、型番L-7100)にGPCカラム(日立化成工業株式会社製、型番Gelpack GL-W550)を接続し、50mMリン酸水素二ナトリウム水溶液／アセトニトリル＝90／10(V/V)混合液を移動相として用いて測定し、ポリエチレングリコール換算した値を用いたものである。重合時の重量平均分子量の制御には、例えば、メルカプトエタノール等のメルカプト化合物系分子量調節剤を使用してもよい。

[0062] 本発明における前記重合体の配合量(前記重合体(E)も用いる場合は重合体(D)と重合体(E)との合計配合量)は、CMP研磨剤100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましく、0.05～3質量部がより好ましく、0.10～1質量部が特に好ましい。この添加量が0.01質量部未満であると、高グローバル平坦化特性が得られにくくなる傾向にあり、5質量部を超えると、酸化セリウム粒子の凝集が起こる傾向がある。

[0063] 凹凸が存在する被研磨膜、例えば、酸化珪素膜等のグローバル平坦化を達成するには、凸部が選択的に研磨されることが必要である。前記重合体を含有する研磨剤を用いると、酸化セリウム粒子及び被研磨膜の表面に、前記重合体による保護膜が形成されることが考えられる。そして、実効研磨荷重の小さい凹部被研磨膜はこの保護膜により保護されるが、実効研磨荷重の大きい凸部被研磨膜上の保護膜は排除されることにより、凸部が選択的に研磨されることが考えられる。しかし、従来添加剤として使用されてきたポリアクリル酸等の水溶性高分子は、水溶性が高いため、被研磨膜上に形成される保護膜が厚く粗になってしまうと考えられ、そのため十分に選択的な研磨がされず、パターン密度差による被研磨膜の残膜厚差が発生しやすいという問題があった。一方、前記重合体(D)は、従来用いられるポリアクリル酸の単量体であるアクリル酸より疎水性が大きいメタクリル酸を単量体として用いるため、被研磨膜に対し薄く緻密な吸着層を形成すると考えられる。その結果、被研磨膜の表面に強固な保護膜を形成するため、パターン密度依存性の少ないグローバル平坦化が達成可能であると考えられる。また、本発明における重合体は分散剤としても機能すると考えられる。

[0064] また、本発明における添加液には、前述した重合体以外の他の水溶性高分子を併用してもよい。他の水溶性高分子としては、特に制限はなく、例えば、アルギン酸、ペ

クチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン、プルラン等の多糖類；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩、ポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸並びにその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクロレイン等のビニル系ポリマーなどが挙げられる。

[0065] 本発明のCMP研磨剤は、例えば、酸化セリウムスラリーと添加液とを分けた二液式CMP研磨剤として保存しても、また予め酸化セリウムスラリーと添加液とを混合した一液式CMP研磨剤として保存してもよい。酸化セリウムスラリーと添加液とを分けた二液式CMP研磨剤として保存する場合、これら二液の配合を任意に変えられることにより、グローバル平坦化特性及び研磨速度の調整が可能となる。二液式CMP研磨剤で研磨する場合、例えば、酸化セリウムスラリーと添加液とを別々の配管で送液し、これらの配管を合流させて供給配管出口の直前で混合して研磨定盤上に供給する方法や、研磨直前に酸化セリウムスラリーと添加液とを混合する方法等がとられる。更に、二液の酸化セリウムスラリーと添加剤とを上記のように直前にまたは配管内で、混合する場合に、必要に応じて脱イオン水を混合して研磨特性を調整することもできる。

[0066] 本発明のCMP研磨剤は所望のpHに調整して研磨に供することが好ましい。pH調整剤に制限はないが、半導体研磨に使用する場合には、アルカリ金属類よりも、アンモニア水又は酸成分が好ましい。また、前述した重合体や水溶性高分子を予めアンモニアで部分的に中和したアンモニウム塩をpH調整剤として使用してもよい。CMP研磨剤のpHは4.5～6.0が好ましく、4.8～5.6がより好ましい。pHが4.5未満であると、研磨速度が低下する傾向にあり、pHが6.0を超えると、被研磨膜の平坦性が低下する傾向にある。

[0067] 本発明においてCMP研磨剤のpHは、例えば、pHメータ(例えば、横河電機株式会社製のModel PH81)を用いて測定することができ、標準緩衝液(フタル酸塩pH緩衝液:pH4.21(25℃)、中性りん酸塩pH緩衝液:pH6.86(25℃))を用いて、2点校正した後、電極をCMP研磨剤に入れて、2分間以上経過して安定した後の値を測定する。

[0068] また、本発明のCMP研磨剤は、さらに強酸イオンを含有することで、パターン密度差による被研磨膜の残膜厚差をより低減することができる。本発明において、強酸とは、第1解離可能酸性基の pK_{a1} 値(pK_{a1})が3.2以下である酸とし、例えば、以下の酸が例示される。なお括弧内は pK_a 値であり、文献:「化学便覧基礎編」改訂4版(社団法人日本化学会著、平成5年9月30日発行、丸善株式会社発行)II-317~322頁から引用した。

[0069] 硫酸($pK_{a1} < 0$, $pK_{a2} : 1.96$ 、以下 pK_{a1} のみ示す。)、塩酸(-3.7)、硝酸(-1.8)、リン酸(2.15)、シュウ酸(1.04)、マレイン酸(1.75)、ピクリン酸(0.33)、亜硫酸(1.86)、チオ硫酸(0.6)、アミド硫酸(0.99)、塩素酸、過塩素酸(<0)、亜塩素酸(2.31)、ヨウ化水素酸(-10)、過ヨウ素酸、ヨウ素酸(0.77)、臭化水素酸(-9)、過臭素酸、臭素酸、クロム酸(-0.2)、亜硝酸(3.15)、2リン酸(0.8)、トリポリリン酸(2.0)、ピクリン酸(0.33)、ピコリン酸(1.03)、ホスフィン酸(1.23)、ホスホン酸(1.5)、イソニコチン酸(1.79)、ニコチン酸(2.05)、トリクロロ酢酸(0.66)、ジクロロ酢酸(1.30)、クロロ酢酸(2.68)、シアノ酢酸(2.47)、オキサロ酢酸(2.27)、ニト酢酸(1.46)、ブロモ酢酸(2.72)、フルオロ酢酸(2.59)、フェノキシ酢酸(2.99)、*o*-ブロモ安息香酸(2.85)、*o*-ニトロ安息香酸(2.17)、*o*-クロロ安息香酸(2.92)、*p*-アミノ安息香酸(2.41)、アントラニル酸(2.00)、フタル酸(2.75)、フマル酸(2.85)、マロン酸(2.65)、*d*-酒石酸(2.83)、クエン酸(2.90)、2,6-ピリジンジカルボン酸(2.09)、ピルビン酸(2.26)、ポリスチレンスルホン酸(<3.0)、ポリスルホン酸(<3.0)、グルタミン酸(2.18)、サリチル酸(2.81)、アスパラギン酸(1.93)、2-アミノエチルホスホン酸(1.1)、グリシン(2.36)、アルギニン(2.05)、イソロイシン(2.21)、サルコシン(2.15)、オルニチン(1.9)、グアニン(1.8)、シトルリン(2.43)、チロシン(2.17)、バリン(2.26)、ヒポキサンチン(2.04)、メチオニン(2.15)、リシン(2.04)、ロイシン(2.35)等。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

[0070] 前記強酸としては、第1解離可能酸性基の pK_a 値が低いものほど効果が高いという見地から、第1解離可能酸性基の pK_a 値が2.0以下の酸が好ましく、 pK_a 値が1.5以下の酸がより好ましい。第1解離可能酸性基の pK_a 値が3.2を超えると、十分な効

果が得られにくい傾向にある。本発明で使用される強酸の添加方法に制限はなく、例えば、前記重合体や水溶性高分子とは別に添加してもよく、予め重合開始剤中に含有してもよい。また、強酸は塩の形態で研磨剤に添加されても良い。

- [0071] 添加された強酸イオンは、前記重合体や他の水溶性高分子よりも優先的に解離することで、前記重合体や他の水溶性高分子のカルボキシル基の解離を抑制し、解離が抑制された前記重合体や他の水溶性高分子は、被研磨膜表面へ吸着して保護膜を形成しやすくなると考えられる。その結果、パターン密度差を有するウエハの被研磨膜の残膜厚差をさらに低減することができるものと考えられる。
- [0072] 前記強酸イオンの含有量は、CMP研磨剤中、質量比で50～10,000ppmが好ましく、100～1,000ppmがより好ましく、200～600ppmが特に好ましい。この含有量が50ppm未満であると、パターン密度依存性の低減効果が得られにくい傾向にあり、10,000ppmを超えると、酸化セリウム粒子の分散安定性が低下する傾向にある。
- [0073] (C)水は主な分散媒であり、特に制限は無く、脱イオン水が好ましい。
- [0074] 本発明の研磨方法は、被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押し当て加圧し、上記本発明のCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨することを特徴とする。
- [0075] 前記基板としては、例えば、回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、半導体基板上に無機絶縁層が形成された基板等の半導体素子製造に係る基板などが挙げられる。被研磨膜としては、例えば、酸化珪素膜層、窒化珪素膜層等の無機絶縁層などが挙げられる。このような半導体基板上に形成された酸化珪素膜層、窒化珪素膜層等を上記CMP研磨剤で研磨することによって、基板表面の凹凸を解消し、基板全面にわたって平滑な面とすることができる。
- [0076] また、本発明の研磨方法は、シャロートレンチ分離にも使用することができる。シャロートレンチ分離に使用するためには、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比、酸化珪素膜研磨速度／窒化珪素膜研磨速度が10以上であることが好ましい。この比が10以上であると、窒化珪素膜露出後の研磨速度の減少が大きくなるため、研磨の停止が容易になる。この比が10未満であると、所定の位置で研磨を停止し

にくくなる傾向にある。また、シャロートレンチ分離に使用するためには、研磨時に傷の発生が少ないことが好ましい。

[0077] 以下、酸化珪素膜のような無機絶縁層が形成された半導体基板の場合を例に挙げて研磨方法を説明する。

[0078] 本発明の研磨方法において、研磨する装置としては、例えば、研磨布(パッド)を貼り付け可能で、回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある研磨定盤と、半導体基板等の被研磨膜を有する基板を保持できるホルダーとを有する一般的な研磨装置などを使用することができる。上記研磨装置としては、例えば、荏原製作所株式会社製研磨装置、型番:EPO-111等が挙げられる。研磨布としては、特に制限がなく、例えば、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂等を使用することができる。また、前記研磨布には、CMP研磨剤が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。研磨条件としては、特に制限はないが、半導体基板が飛び出さないようにという見地から、定盤の回転速度は200rpm以下の低回転が好ましく、半導体基板にかける圧力(加工荷重)は、研磨後に傷が発生しないようにという見地から、100 kPa以下が好ましい。研磨している間、研磨布には、CMP研磨剤をポンプ等で連続的に供給することが好ましい。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常にCMP研磨剤で覆われていることが好ましい。

[0079] 研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落として乾燥させることが好ましい。このように、被研磨膜である無機絶縁層を上記研磨剤で研磨することによって、表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面を得ることができる。このようにして平坦化されたシャロートレンチを形成したあと、無機絶縁膜層の上に、アルミニウム配線を形成し、その配線間及び配線上に後述する方法により無機絶縁膜を形成後、上記CMP研磨剤を用いて同様に研磨して平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数を有する半導体基板を製造することができる。

[0080] 本発明のCMP研磨剤を使用する酸化珪素膜のような無機絶縁膜の作製方法としては、例えば、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。

[0081] 低圧CVD法による酸化珪素膜形成は、Si源としてモノシラン(SiH_4)、酸素源として

酸素(O_2)を用いる。この $SiH_4 - O_2$ 系酸化反応を $400^\circ C$ 以下で行うことにより、酸化珪素膜を得ることができる。場合によっては、前記酸化珪素膜は、CVD後 $1000^\circ C$ 又はそれ以下の温度で熱処理される。高温リフローによる表面平坦化を図るためにリン(P)をドーピングするときには、 $SiH_4 - O_2 - PH_3$ 系反応ガスを用いることが好ましい。プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応を、低温で行うことができる利点を有する。プラズマ発生法には、例えば、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、Si源として SiH_4 、酸素源として N_2O を用いた $SiH_4 - N_2O$ 系ガスとテトラエトキシシラン(TEOS)をSi源に用いたTEOS- O 系ガス(TEOS-プラズマCVD法)が挙げられる。基板温度は $250^\circ C \sim 400^\circ C$ 、反応圧力は $67 \sim 400 Pa$ の範囲が好ましい。このように、本発明で用いられる酸化珪素膜には、リン、ホウ素等の元素がドーピングされていてもよい。同様に、低圧CVD法による窒化珪素膜形成は、Si源としてジクロルシラン(SiH_2Cl_2)、窒素源としてアンモニア(NH_3)を用いる。この $SiH_2Cl_2 - NH_3$ 系酸化反応を、 $900^\circ C$ の高温で行わせることにより、窒化珪素膜を得ることができる。プラズマCVD法による窒化珪素膜形成において、反応ガスとしては、Si源として SiH_4 、窒素源として NH_3 を用いた $SiH_4 - NH_3$ 系ガスが挙げられる。基板温度は $300^\circ C \sim 400^\circ C$ が好ましい。

- [0082] 本発明のCMP研磨剤及び研磨方法は、半導体基板に形成された酸化珪素膜だけでなく、各種半導体装置の製造プロセス等にも適用することができる。例えば、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁膜;ポリシリコン、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、TaN等を主として含有する膜;フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス;ITO等の無機導電膜;ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶;固体レーザ単結晶、青色レーザLED用サファイヤ基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶;磁気ディスク用ガラス基板;磁気ヘッドなどを研磨することができる。

実施例

- [0083] 実施例1
(添加液の作製)

脱イオン水1000gと2-プロパノール200gとを3Lの合成用フラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら90℃に昇温後、メタクリル酸561gと脱イオン水64gとの混合物と、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリネ-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物64gを脱イオン水536gに溶解させたものとを、それぞれ2時間かけてフラスコ中に注入した。次いで、90℃で3時間保温後、冷却して取り出し、重合体(D)を含む添加液であるポリメタクリル酸溶液を得た。

[0084] その不揮発分を測定したところ、25質量%であった。さらに、示差屈折計(株式会社日立製作所製、型番L-3300)を備えたHPLCポンプ(株式会社日立製作所製、型番L-7100)にGPCカラム(日立化成工業株式会社製、型番Gelpack GL-W 550)を接続し、50mMリン酸水素二ナトリウム水溶液/アセトニトリル=90/10(V/V)混合液を移動相として用い、上記で得られたポリメタクリル酸の重量平均分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は25, 000(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0085] (酸化セリウムスラリーの作製)

炭酸セリウム水和物40kgをアルミナ製容器に入れ、830℃で2時間、空气中で焼成することにより、黄白色の粉末を20kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ、酸化セリウムであることを確認した。粒度分布計で測定した焼成粉末粒子径は30~100 μ mであった。次いで、前記酸化セリウム粒子粉末20kgを、ジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。多結晶体の比表面積をBET法により測定した結果、9m²/gであった。

[0086] 上記で得た酸化セリウム粉末20kgと脱イオン水79. 750kgを混合し、分散剤として市販のポリアクリル酸アンモニウム水溶液(重量平均分子量8000、重量40%) 250gを添加し、攪拌しながら超音波分散を行って酸化セリウム分散液を得た。超音波周波数は、400kHzで、分散時間20分で行った。その後、10L容器に5kgの酸化セリウム分散液を入れて静置し、沈降分級を行った。分級時間200時間後、容器底からの高さ110mm以上の上澄みをポンプでくみ上げた。次いで、得られた酸化セリウム分散液の上澄みを、固形分濃度が5質量%になるように脱イオン水で希釈して、酸化セリウムスラリーを得た。

[0087] さらに、酸化セリウムスラリー中の平均粒径を測定するため適当な濃度に希釈し、レーザ回折式粒度分布計(Malvern社製、商品名:Master Sizer Microplus)を用い、屈折率1.93、吸収0として測定したところ、D50の値は170nmであった。また、原子吸光光度計(株式会社島津製作所製、型番:AA-670G)を用いて測定した酸化セリウムスラリー中の不純物イオン(Na、K、Fe、Al、Zr、Cu、Si、Ti)は、質量比で1ppm以下であった。

[0088] (CMP研磨剤の作製)

上記で得られた添加液であるポリメタクリル酸溶液(25質量%)36gと脱イオン水2364gとを混合し、アンモニア水(25質量%)にてpH4.7に調整した。さらに、上記の酸化セリウムスラリー(固形分:5質量%)600gを添加し、酸化セリウム系CMP研磨剤(固形分:1.0質量%)を作製した。研磨剤pHは5.0であった。

[0089] また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。次いで、前記研磨剤を遠心分離して上澄み液を得た。キャピラリ電気泳動測定装置(大塚電子株式会社製、型番:CAPI-3300)を用いて、前記上澄み液から、研磨剤中の硫酸イオン濃度、塩酸イオン濃度及び硝酸イオン濃度を測定した。泳動電圧-30kV、バッファ、試料注入は落差法(落差25mm)、注入時間90秒で行った。各強酸イオン濃度が質量比で300、600及び1000ppmの3点で検量線を作成し、濃度を算出した。その結果、硫酸イオンが質量比で130ppm検出された。

[0090] (絶縁膜層の研磨)

シャロートレンチ素子分離絶縁膜CMP評価用試験ウエハとして、インターナショナル・セマテック(International SEMATECH)製864ウエハ(ϕ 200mm、SiN膜厚150nm、SiO₂膜厚凸部610nm、凹部610nm、トレンチ深さ320nm)を用いた。研磨装置(荏原製作所製、商品名:EPO-111)の、保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに上記試験ウエハをセットし、一方、 ϕ 600mmの研磨定盤に多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッド(パーフォレート溝、ロデール社製、型番:IC-1000)を貼り付けた。前記研磨パッド上に、絶縁膜面を下にした前記ホルダーを載せ、さらに加工荷重及びバックサイド圧をそれぞれ30kPa、15kPaに設定した。定盤

上に上記で調製したCMP研磨剤を200mL／分の速度で滴下しながら、定盤とウエハとをそれぞれ50rpm、50rpmで作動させて、前記シャロートレンチ素子分離絶縁膜CMP評価用試験ウエハを研磨した。研磨定盤トルク電流値をモニタすることで、研磨の終点検出を行った。研磨後のウエハを純水で良く洗浄後、乾燥した。その後、光干渉式膜厚装置(ナノメトリクス社製、商品名:Nanospec AFT-5100)を用いて、高密度部(凸部パターン密度70%)及び低密度部(凸部パターン密度10%)における、凸部SiN膜の残膜厚及び凹部SiO₂膜の残膜厚を測定した。表1に得られた各測定結果を示す。凸部パターン密度10%とは、凸部と凹部が幅10:90で交互に並んだパターンを意味し、凸部パターン密度70%とは、凸部と凹部が幅70:30で交互に並んだパターンを意味する。

[0091] 実施例2

(添加液の作製)

脱イオン水600gと2-プロパノール600gとを3Lの合成用フラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら85℃に昇温後、メタクリル酸536gとアクリル酸45gとの混合物と、脱イオン水600gに過硫酸アンモニウム32gを溶解させたものとを、それぞれ2時間かけてフラスコ中に注入した。次いで、85℃で3時間保温後、冷却して取り出し、添加液であるポリアクリル酸-90モル%メタクリル酸共重合体溶液(メタクリル酸:アクリル酸=9:1)を得た。その不揮発分を測定したところ、25質量%であった。さらに、実施例1と同様の方法にて、上記で得られたポリアクリル酸-90モル%メタクリル酸共重合体の重量平均分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は23,000(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0092] (研磨剤の作製)

上記で得られた添加液であるポリアクリル酸-90モル%メタクリル酸共重合体溶液(25質量%)36gと脱イオン水2364gとを混合し、アンモニア水(25質量%)にてpH4.6に調整した。さらに前記の酸化セリウムスラリー(固形分:5質量%)600gを添加し、酸化セリウム系CMP研磨剤(固形分:1.0質量%)を作製した。研磨剤pHは5.0であった。また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。次いで、実

施例1と同様の方法で強酸イオン濃度を測定した結果、硫酸イオンが質量比で100ppm検出された。

[0093] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様にシャロートレンチ素子分離絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表1に示す結果を得た。

[0094] 実施例3

(添加液の作製)

脱イオン水1000gと2-プロパノール200gとを3Lの合成用フラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら90℃に昇温後、メタクリル酸401gとアクリル酸134gとの混合物と、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]59gを5質量%硫酸水589gに溶解させたものとを、それぞれ2時間かけてフラスコ中に注入した。次いで90℃で3時間保温後、冷却して取り出し、添加液であるポリアクリル酸-70モル%メタクリル酸共重合体溶液を得た。その不揮発分を測定したところ、25質量%であった。実施例1と同様の方法にて、上記で得られたポリアクリル酸-70モル%メタクリル酸共重合体の重量平均分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は22,000(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0095] (研磨剤の作製)

上記で得られた添加液であるポリアクリル酸-70モル%メタクリル酸共重合体溶液(25質量%)36gと脱イオン水2364gとを混合し、アンモニア水(25質量%)にてpH4.6に調整した。さらに前記の酸化セリウムスラリー(固形分:5質量%)600gを添加し、酸化セリウム系CMP研磨剤(固形分:1.0質量%)を作製した。研磨剤pHは5.0であった。また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。次いで、実施例1と同様の方法で強酸イオン濃度を測定した結果、硫酸イオンが質量比で150ppm検出された。

[0096] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様にシャロートレンチ素子分離絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表1に示す結果を得た。

[0097] 実施例4

(添加液の作製)

脱イオン水1000gと2-プロパノール200gとを3Lの合成用フラスコに投入し、空気を約3L/分でフラスコ内の脱イオン水中に入れて攪拌しながら25℃で、メタクリル酸279g、アクリル酸232g及び脱イオン水89gの混合物と、亜硫酸二アンモニウム一水和物89gを脱イオン水511gに溶解させたものとを、それぞれ2時間かけてフラスコ中に注入した。次いで、25℃で3時間保温後、冷却して取り出し、添加液であるポリアクリル酸-50モル%メタクリル酸共重合体溶液を得た。その不揮発分を測定したところ、25質量%であった。実施例1と同様の方法にて、上記で得られたポリアクリル酸-50モル%メタクリル酸共重合体の重量平均分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は29,000(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0098] (研磨剤の作製)

上記で得られた添加液であるポリアクリル酸-50モル%メタクリル酸共重合体溶液(25質量%)36gと脱イオン水2364gを混合し、アンモニア水(25質量%)にてpH4.6に調整した。さらに、前記の酸化セリウムスラリー(固形分:5質量%)600gを添加し、酸化セリウム系CMP研磨剤(固形分:1.0質量%)を作製した。研磨剤pHは5.0であった。また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。次いで、実施例1と同様の方法で強酸イオン濃度を測定した結果、硫酸イオンが質量比で230ppm検出された。

[0099] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様にシャロートレンチ素子分離絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表1に示す結果を得た。

[0100] 実施例5

(添加液の作製)

脱イオン水1000gと2-プロパノール200gとを3Lの合成用フラスコに投入し、空気を約3L/分でフラスコ内の脱イオン水中に入れて攪拌しながら25℃で、メタクリル酸180.4g、アクリル酸352.3g及び脱イオン水69.3gの混合物と、2,2'-アゾビス[

2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物69.4gを脱イオン水532.6gに溶解させたものとを、それぞれ2時間かけてフラスコ中に注入した。次いで、25℃で3時間保温後、冷却して取り出し、添加液であるポリアクリル酸-30モル%メタクリル酸共重合体溶液を得た。その不揮発分を測定したところ、25質量%であった。実施例1と同様の方法にて、上記で得られたポリアクリル酸-30モル%メタクリル酸共重合体の重量平均分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は25,000(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0101] (研磨剤の作製)

上記で得られた添加液であるポリアクリル酸-30モル%メタクリル酸共重合体溶液(25質量%)36gと脱イオン水2364gを混合し、アンモニア水(25質量%)にてpH4.6に調整した。さらに、前記の酸化セリウムスラリー(固形分:5質量%)600gを添加し、酸化セリウム系CMP研磨剤(固形分:1.0質量%)を作製した。研磨剤pHは5.0であった。また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。次いで、実施例1と同様の方法で強酸イオン濃度を測定した結果、硫酸イオンが質量比で272ppm検出された。

[0102] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様にシャロートレンチ素子分離絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表1に示す結果を得た。

[0103] 実施例6

(添加液の作製)

脱イオン水1000gと2-プロパノール200gとを3Lの合成用フラスコに投入し、空気を約3L/分でフラスコ内の脱イオン水中に入れて攪拌しながら25℃で、メタクリル酸62.2g、アクリル酸468.2g及び脱イオン水69.6gの混合物と、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物69.7gを脱イオン水530.3gに溶解させたものとを、それぞれ2時間かけてフラスコ中に注入した。次いで、25℃で3時間保温後、冷却して取り出し、添加液であるポリアクリル酸-10モル%メタクリル酸共重合体溶液を得た。その不揮発分を測定したところ、25質量%であった。

実施例1と同様の方法にて、上記で得られたポリアクリル酸－10モル％メタクリル酸共重合体の重量平均分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は46,000(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0104] (研磨剤の作製)

上記で得られた添加液であるポリアクリル酸－10モル％メタクリル酸共重合体溶液(25質量％)36gと脱イオン水2364gを混合し、アンモニア水(25質量％)にてpH4.6に調整した。さらに、前記の酸化セリウムスラリー(固形分:5質量％)600gを添加し、酸化セリウム系CMP研磨剤(固形分:1.0質量％)を作製した。研磨剤pHは5.0であった。また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。次いで、実施例1と同様の方法で強酸イオン濃度を測定した結果、硫酸イオンが質量比で275ppm検出された。

[0105] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様にシャロートレンチ素子分離絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表1に示す結果を得た。

[表1]

項目		実施例					
		1	2	3	4	5	6
酸化セリウム 配合量(質量%)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合体	メタクリル酸：アクリル酸	100：0 (モル%) 重合体	90：10 (モル%) 共重合体	70：30 (モル%) 共重合体	50：50 (モル%) 共重合体	30：70 (モル%) 共重合体	10：90 (モル%) 共重合体
	重合開始剤	(1) *	過硫酸アンモニウム	(2) *	亜硫酸二アンモニウム一水和物	(1) *	(1) *
	重量平均分子量	25,000	23,000	22,000	29,000	25,000	46,000
	添加量(質量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
凸部70%部分SiN膜 露出研磨時間(秒)		185	210	200	210	240	260
凸部SiN 残膜厚 (nm)	凸部70%	150	150	145	150	148	153
	凸部10%	140	136	133	127	122	118
	残膜厚差	10	14	12	23	26	35
凹部SiO ₂ 残膜厚 (nm)	凸部70%	486	490	490	490	480	482
	凸部10%	390	354	361	360	347	340
	残膜厚差	96	136	129	130	133	142

[0106] (1) *: 2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物

(2) *: 2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]

以上のように実施例1～6で調製した各CMP研磨剤を用いて評価用ウエハを研磨した結果、表1に示すように、高密度部(凸部70%)においては、185～260秒で凸部SiO₂膜を削りきり、SiN膜が露出した。また、低密度部(凸部10%)の凸部SiN残膜厚は118～140nm、凹部SiO₂残膜厚は340～390nmであった。そして、高密度部(凸部70%)と低密度部(凸部10%)の凸部SiN残膜厚の差は10～35nm、凹部SiO₂残膜厚の差は96～142nmであり、パターン密度差による影響の少ない均一な研磨が行われていた。また、光学顕微鏡を用いて研磨後の絶縁膜表面を観察したところ、いずれの実施例においても明確な研磨傷は観察されなかった。

[0107] 特に、実施例1～4で調製した各CMP研磨剤を用いて評価用ウエハを研磨した結果、高密度部(凸部70%)においては、185～210秒で凸部SiO₂膜を削りきり、研磨

速度が良好だった。また、低密度部(凸部10%)の凸部SiN残膜厚は127~140nm、凹部SiO₂残膜厚は354~390nmであり、高密度部(凸部70%)と低密度部(凸部10%)の凸部SiN残膜厚の差は10~23nm、凹部SiO₂残膜厚の差は96~136nmであり、よりパターン密度差による影響の少ない均一な研磨が行われていた。

[0108] 比較例1

(添加液の作製)

イソプロパノール480g、脱イオン水480gを3Lの合成用フラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら75℃に昇温後、アクリル酸560g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル40gをイソプロパノール500gに溶解させたものを2時間かけてフラスコ中に注入した。次いで、75℃で3時間保温後、冷却して取り出し、添加液であるポリアクリル酸水溶液を得た。その不揮発分を測定したところ、25質量%であった。実施例1と同様に、得られたポリアクリル酸の重量平均分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は10,000(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0109] (研磨剤の作製)

上記で作製した添加液であるポリアクリル酸水溶液(25質量%)48gと脱イオン水2352gを混合し、アンモニア水(25質量%)にてpH6.9に調整した。さらに前記の酸化セリウムスラリー(固形分:5質量%)600gを添加し、酸化セリウム研磨剤(固形分:1.0質量%)を作製した。研磨剤pHは7.0であった。また、研磨剤中の粒子をレーザー回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。次いで、実施例1と同様の方法で強酸イオン濃度を測定した結果、検出された硫酸イオンは質量比で10ppm以下であった。

[0110] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様にシャロートレンチ素子分離絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表2に示す結果を得た。

[0111] 比較例2

(研磨剤の作製)

市販のポリイタコン酸粉末12gと脱イオン水2388gを混合し、アンモニア水(25質量%)にてpH4.3に調整した。実施例1と同様の方法でポリイタコン酸の分子量を測

定した結果、重量平均分子量は14,000(ポリエチレングリコール換算値)であった。さらに、前記の酸化セリウムスラリー(固形分:5質量%)600gを添加し、酸化セリウム研磨剤(固形分:1.0質量%)を作製した。研磨剤pHは5.0であった。また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。次いで、実施例1と同様の方法で強酸イオン濃度を測定した結果、検出された硫酸イオンは質量比で10ppm以下であった。

[0112] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様にシャロートレンチ素子分離絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表2に示す結果を得た。

[0113] 比較例3

(研磨剤の作製)

アルドリッチ(Aldrich)社製ポリアクリル酸-50モル%マレイン酸共重合体水溶液(50質量%)24gと脱イオン水2376gを混合し、アンモニア水(25質量%)にてpH4.3に調整した。実施例1と同様の方法でポリアクリル酸-50モル%マレイン酸共重合体の重量平均分子量を測定した結果、重量平均分子量は8,000(ポリエチレングリコール換算値)であった。さらに、前記の酸化セリウムスラリー(固形分:5質量%)600gを添加し、酸化セリウム研磨剤(固形分:1.0質量%)を作製した。研磨剤pHは5.0であった。また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。次いで、実施例1と同様の方法で強酸イオン濃度を測定した結果、検出された硫酸イオンは質量比で10ppm以下であった。

[0114] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様にシャロートレンチ素子分離絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表2に示す結果を得た。

[表2]

項目		比較例		
		1	2	3
酸化セリウム 配合量(質量%)		1.0	1.0	1.0
重合体	種類	ポリアク リル酸	ポリイタ コン酸	ポリアクリル酸-50モ ル%ポリマレイン酸 共重合体
	重合 開始剤	2,2'-アゾ ビスイソ ブチロニ トリル	なし	なし
	重量平均 分子量	10,000	14,000	8,000
	添加量 (質量%)	0.4	0.4	0.4
凸部70%部分SiN膜 露出研磨時間(秒)		240	210	265
凸部SiN 残膜厚 (nm)	凸部70%	145	143	155
	凸部10%	88	82	91
	残膜厚差	57	61	64
凹部SiO ₂ 残膜厚 (nm)	凸部70%	507	487	499
	凸部10%	342	305	313
	残膜厚差	165	182	186

[0115] 以上のように比較例1～3で調製した各CMP研磨剤を用いて評価用ウエハを研磨した結果、表2に示すように、高密度部(凸部70%)凸部SiN膜が露出するのに210～265秒を要した。また、低密度部(凸部10%)の凸部SiN残膜厚は82～91nm、凹部SiO₂残膜厚は305～342nmであり、高密度部(凸部70%)と低密度部(凸部10%)の凸部SiN残膜厚の差は57～64nm、凹部SiO₂残膜厚の差は165～186nmであり、パターン密度差による影響が発生しており、研磨の進行が不均一だった。

[0116] 以上の実験結果から、実施例1～6は、パターン密度差による影響の少ない均一な研磨を達成できている。特に、実施例1～4は、研磨速度が良好であり、かつ、パターン密度差による影響のより少ない均一な研磨を十分に達成できている。

産業上の利用の可能性

[0117] 本発明により、層間絶縁膜、BPSG膜、シャロートレンチ分離用絶縁膜等を平坦化するCMP技術において、パターン密度差による膜厚差を低減し、高速に、かつプロセス管理も容易に、酸化珪素膜等を研磨できる研磨剤および研磨方法を提供するこ

とができる。

請求の範囲

- [1] (A)酸化セリウム粒子、(B)分散剤、(C)水、並びに、(D)メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方が重合してなる重合体と、メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を有する単量体とが重合してなる重合体との少なくともいずれかを含有するCMP研磨剤。
- [2] (A)酸化セリウム粒子、(C)水、並びに、(D)メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方が重合してなる重合体と、メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を有する単量体とが重合してなる重合体との少なくともいずれかを含有するCMP研磨剤。
- [3] (A)酸化セリウム粒子、(C)水、(D)メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方が重合してなる重合体と、メタクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を有する単量体とが重合してなる重合体との少なくともいずれか、並びに、(E)アクリル酸及びその塩の少なくとも一方が重合してなる重合体と、アクリル酸及びその塩の少なくとも一方と不飽和二重結合を有する単量体とが重合してなる重合体との少なくともいずれかを含有するCMP研磨剤。
- [4] 前記の重合体(D)を構成するメタクリル酸及びその塩の比率が、全単量体成分の総量に対して10～100モル%である請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のCMP研磨剤。
- [5] 重合体の重合時に使用する重合開始剤が、25℃で、水99.5質量部に対し0.5質量部となるよう添加した場合にすべて溶解する化合物、又は、25℃で水99.5質量部に対し0.5質量部となるよう添加しさらに有機酸及び無機酸の少なくとも一方を重合開始剤1モルに対し2モルの割合で添加した場合にすべて溶解する化合物である請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載のCMP研磨剤。
- [6] 重合体の重合時に使用する重合開始剤が、25℃で、水97.0質量部に対し3.0質量部となるよう添加した場合にすべて溶解する化合物、又は、25℃で水97.0質量部に対し3.0質量部となるよう添加しさらに有機酸及び無機酸の少なくとも一方を重合開始剤1モルに対し2モルの割合で添加した場合にすべて溶解する化合物である請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載のCMP研磨剤。

- [7] 重合体の配合量が、CMP研磨剤100質量部に対して0.01～5質量部である請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載のCMP研磨剤。
- [8] 重合体の重量平均分子量が200～100,000である請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載のCMP研磨剤。
- [9] 酸化セリウム粒子の平均粒径が1～400nmである請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載のCMP研磨剤。
- [10] 酸化セリウム粒子の配合量が、CMP研磨剤100質量部に対して0.1～5質量部である請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載のCMP研磨剤。
- [11] pHが4.5～6.0である請求の範囲第1項～第10項のいずれか1項に記載のCMP研磨剤。
- [12] さらに強酸イオンを含有し、その強酸イオンの含有量がCMP研磨剤に対して質量比で50～10,000ppmである請求の範囲第1項～第11項のいずれか1項に記載のCMP研磨剤。
- [13] 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、請求の範囲第1項～第12項のいずれか1項に記載のCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304 (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304 (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-347247 A (Hitachi Kasei Kabushiki Kaisha), 05 December, 2003 (05.12.03), Claims; column 4, line 41 to column 5, line 20 (Family: none)	1-13
X	JP 2001-358100 A (Hitachi Kasei Kabushiki Kaisha), 26 December, 2001 (26.12.01), Claims; column 4, line 37 to column 5, line 2 (Family: none)	1-13



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
26 October, 2005 (26.10.05)Date of mailing of the international search report
08 November, 2005 (08.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017764

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/79577 A1 (Hitachi Kasei Kabushiki Kaisha), 28 December, 2000 (28.12.00), Claims; page 7, lines 24 to 26; page 9, line 3 to page 10, line 6 & EP 1205965 A1	1-13
X	JP 2003-347248 A (Hitachi Kasei Kabushiki Kaisha), 05 December, 2003 (05.12.03), Claims; column 4, line 47 to column 6, line 4 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/304 (2006.01)

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.⁷ H01L21/304 (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-347247 A (日立化成株式会社) 2003.12.05, 特許請求の範囲, 第4欄第41行~第5欄第20行 (ファミリーなし)	1-13
X	JP 2001-358100 A (日立化成株式会社) 2001.12.26, 特許請求の範囲, 第4欄第37行~第5欄第2行 (ファミリーなし)	1-13
X	WO 00/79577 A1 (日立化成株式会社) 2000.12.28, 特許請求の範囲, 第7頁第24-26行, 第9頁第3行~第10頁第6行 & EP 1205965 A1	1-13

☒ 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

26.10.2005

国際調査報告の発送日

08.11.2005

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)

小野田 達志

3 P

3117

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

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 請求の範囲の番号
X	JP 2003-347248 A (日立化成株式会社) 2003. 12. 05, 特許請求の範囲, 第 4 欄第 47 行～第 6 欄第 4 行 (ファミリーなし)	1-13