

(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
2016年3月17日(17.03.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/038771 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) C09G 1/02 (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/003328
- (22) 国際出願日: 2015年7月2日(02.07.2015)
- (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 2014-186114 2014年9月12日(12.09.2014) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野島 義弘 (NOJIMA, Yoshihiro); 〒3790195 群馬県安中市磯部2丁目13番1号信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号第一下谷ビル8F Tokyo (JP).

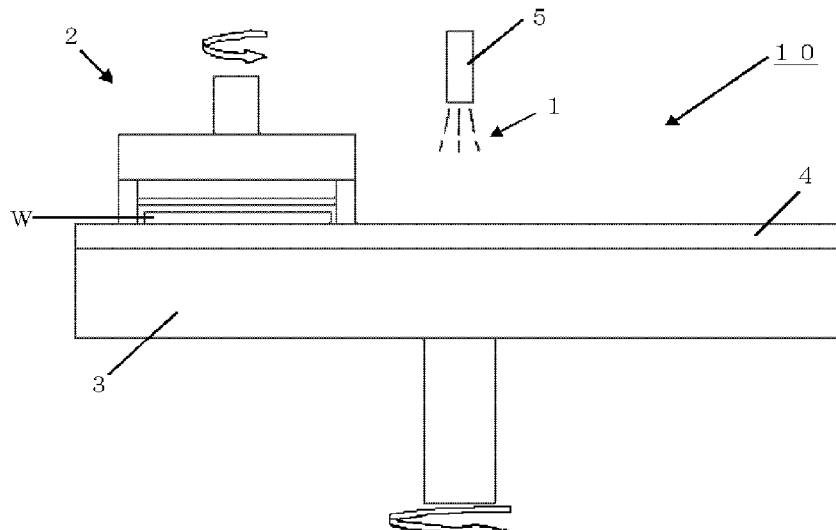
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLISHING COMPOSITION AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: 研磨組成物及び研磨方法



(57) Abstract: A polishing composition comprising metal oxide particles as abrasive grains, wherein the metal oxide particles include those in which the half-value width of the peak portion at which the diffraction intensity in a powder X-ray diffraction pattern is largest is less than 1°, and the composition further comprises, as a selectivity control agent, two or more types of water-soluble polymers having different weight-average molecular weights, the ratio of the different weight-average molecular weights of the water-soluble polymers being 10 or more. Accordingly, provided are: a polishing composition that is capable of maintaining a high polishing rate, of preventing occurrences of defects derived from polishing such as scratches, dishing, and erosion, and of allowing the selectivity which is the ratio of polishing speed between a metal layer and insulator layer to be arbitrarily adjusted; and a method for polishing a semiconductor substrate using the composition.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/038771 A1



本発明は、砥粒として金属酸化物粒子を含む研磨組成物であって、前記金属酸化物粒子として、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が 1° 未満のものを含み、さらに、選択比調節剤として、重量平均分子量が異なる水溶性ポリマーを2種類以上含み、該水溶性ポリマーの異なる重量平均分子量の比が10以上のものを含むものであることを特徴とする研磨組成物である。これにより、高研磨レートを維持しつつ、スクラッチ、ディッシング、エロージョン等の研磨由来の欠陥の発生を抑制でき、かつ金属層と絶縁体層の研磨速度の比である選択比を任意に調節することが可能な研磨組成物及びそれを用いた半導体基板の研磨方法が提供される。

明 細 書

発明の名称： 研磨組成物及び研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨組成物及び研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体集積回路の製造技術の向上に伴い半導体素子の高集積化、高速動作が求められるようになると、半導体素子における微細回路の製造工程において要求される半導体基板表面の平坦性はより厳しくなっており、化学機械研磨（Chemical Mechanical Polishing：CMP）等の研磨が、半導体素子の製造工程に不可欠な技術となっている。

[0003] 半導体素子の製造工程の1つである配線工程は、絶縁層上に形成された溝に、タングステン、銅、アルミニウムなどの金属材料を埋め込むことで、溝部分に金属層を堆積させる。そして、この金属層の不必要な部分を除去するためにCMPが用いられている。また半導体メモリ素子などではさらなる性能の向上のため、ゲート電極などの素子部分にも金属材料を使用することが検討されており、この工程においてもCMPが用いられる（特許文献1、2、3、4参照）。

[0004] CMPの原理は、半導体基板を保持しながら、定盤上に貼り付けた研磨パッド上に押し付けつつ、半導体基板と研磨パッドを相対的に運動させる。この際に、砥粒や試薬を含む研磨組成物を研磨パッド上に供給する。これにより、試薬による化学的な反応と、砥粒による機械的な研磨効果が得られ基板表面の凹凸を削り、表面を平坦化することができる。

[0005] CMP工程において重要な特性は、研磨速度（研磨レート）、及びスクラッチ、埋め込みパターン部分の凹みであるディッシング、配線領域以外の絶縁層部分の膜厚が減少するエロージョンなどの研磨に由来する欠陥である。研磨速度は、半導体製造工程における生産性に関わり、生産性は半導体素子のコストに反映されることから、高い研磨速度を有することが要求される。

また、上述のような欠陥は半導体素子の特性ばらつきの原因となり、歩留りや信頼性に影響することから、いかにCMP工程における欠陥の発生を抑制するかが重要な課題であり、半導体素子の微細化が進むにつれ、より高水準の研磨工程が求められるようになってきた。

[0006] 特許文献5、6では、エロージョンの抑制のために金属層と絶縁層の研磨速度比で定義される選択比を制御できる研磨組成物が記載されている。しかしながら、選択比を高くすると研磨が進むにつれ、絶縁層に対し金属層が過剰に研磨される状態になりディッシングや絶縁層上のスクラッチの原因になり易い。一方、選択比を低くするとディッシング、スクラッチの発生は抑制することができるが、金属層と絶縁層の研磨速度の差が小さく絶縁層の研磨が進みエロージョンが生じやすくなるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公平7-77218号公報

特許文献2：特公平8-21557号公報

特許文献3：特表2008-515190号公報

特許文献4：特開2013-145800号公報

特許文献5：特許2819196号公報

特許文献6：特開2006-228823号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は前述のような問題に鑑みてなされたもので、高研磨レートを維持しつつ、スクラッチ、ディッシング、エロージョン等の研磨由来の欠陥の発生を抑制でき、かつ金属層と絶縁体層の研磨速度の比である選択比を任意に調節することが可能な研磨組成物及びそれを用いた半導体基板の研磨方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記目的を達成するために、本発明によれば、砥粒として金属酸化物粒子を含む研磨組成物であって、前記金属酸化物粒子として、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が 1° 未満のものを含み、さらに、選択比調節剤として、重量平均分子量が異なる水溶性ポリマーを2種類以上含み、該水溶性ポリマーの異なる重量平均分子量の比が10以上のものを含むものであることを特徴とする研磨組成物を提供する。
- [0010] 半値幅が 1° 未満の高結晶性の金属酸化物粒子と、重量平均分子量が異なりその比が10以上となる2種類以上の水溶性ポリマーを含むことで、研磨速度を高く維持でき、かつ、スクラッチ、ディッシング、エロージョン等の欠陥の発生を抑制でき、さらに、選択比を任意の値に調整することが容易に可能な研磨組成物となる。
- [0011] このとき、前記金属酸化物粒子として、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マンガンのいずれか、あるいはこれらの中の少なくとも2つ以上の混合物、又はこれらの金属酸化物のうち1つ以上を含有する複合酸化物を含むことができる。
- [0012] 本発明で用いられる金属酸化物粒子としては、これらのようなものを含んだ金属酸化物粒子が好適である。
- [0013] またこのとき、前記水溶性ポリマーとして、ポリカルボン酸又はその塩、ポリスチレンスルホン酸又はその塩、ポリアクリル酸又はその塩、ポリビニルピロリドン、アニオン変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種類以上を含むことができる。
- [0014] 本発明で用いられる水溶性ポリマーとしては、これらのようなものを含んだ水溶性ポリマーが好適である。
- [0015] このとき、本発明の研磨組成物は、さらに酸化剤を含むことが好ましい。
- [0016] 酸化剤を含むことで、半導体基板の表面を酸化でき、研磨を効果的に促進することができるものとなる。
- [0017] また前記酸化剤として、過酸化物と鉄(III)塩のうち少なくとも1種

類以上を含むことが好ましい。

[0018] 更に、前記過酸化物として、過硫酸、過ヨウ素酸、過塩素酸、これらの塩、及び過酸化水素からなる群より選ばれる少なくとも１種類以上を含むことが好ましい。

[0019] 更に、前記鉄（ⅠⅠⅠ）塩として、硫酸鉄（ⅠⅠⅠ）、硝酸鉄（ⅠⅠⅠ）、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）、シュウ酸鉄（ⅠⅠⅠ）、トリス（オキサラト）鉄（ⅠⅠⅠ）カリウム、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠⅠ）アンモニウム、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠⅠ）カリウム、クエン酸鉄（ⅠⅠⅠ）、クエン酸鉄（ⅠⅠⅠ）アンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも１種類以上を含むことが好ましい。

[0020] 酸化剤として、これらのようなものを含むことで、半導体基板の表面を適切に酸化でき、研磨をより効果的に促進することができるものとなる。

[0021] また本発明では上記目的を達成するために、上記の研磨組成物を用いて半導体基板を研磨することを特徴とする研磨方法を提供する。

[0022] 上記の研磨組成物を用いれば、研磨速度を高く維持しつつ、スクラッチ、ディッシング、エロージョンが発生し難く、さらに、選択比の調整が容易となる。

[0023] また、前記半導体基板が金属層を含むことが好ましい。

本発明は、金属層を含んだ半導体基板の研磨に好適である。

[0024] また、前記金属層はタングステン又はタングステン合金であることが好ましい。

本発明は、金属層としてタングステン又はタングステン合金を含んだ半導体基板の研磨に特に好適である。

発明の効果

[0025] 本発明の研磨組成物及びこれを用いた研磨方法であれば、高研磨速度の維持及び研磨由来の欠陥の発生を抑制しつつ、さらに、選択比を任意の値に調整することが容易となる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の研磨方法において使用できる片面研磨装置の一例を示した概略図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明について実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0028] まず、本発明の研磨組成物について説明する。

本発明の研磨組成物は、砥粒として、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が 1° 未満である金属酸化物粒子を含有しており、さらに、選択比調節剤として、重量平均分子量が異なる水溶性ポリマーを2種類以上含み、該水溶性ポリマーの異なる重量平均分子量の比が10以上のものを含むものであることを特徴としている。尚、選択比調節剤とは、研磨速度の比である選択比を調整するものを言い、例えば半導体基板の研磨において、金属層と絶縁層の研磨速度の選択比を、任意の値に調節する役割を果たす物質のことを言う。

[0029] 本発明のように、半値幅が 1° 未満である高結晶な金属酸化物粒子を用いると、半値幅が 1° 以上である金属酸化物粉末を用いた場合と比べて、研磨速度及びスクラッチ、ディッシング等の欠陥の特性が良好となる。詳細なメカニズムは現在のところ不明であるが、金属酸化物粒子の実効的な硬度、あるいは金属酸化物粒子表面と被研磨物表面との化学的な相互作用によるものではないかと考えられる。

[0030] 本発明の研磨組成物が含有する金属酸化物粒子の半値幅は、例えばX線源として波長 $1.5418(\text{\AA})$ である銅の $K\alpha$ 線を用いた $\theta-2\theta$ 法により得られるX線パターンから求めることができる。また、半値幅とは、強度が最大となるピークに対し、バックグラウンドを除いたピーク強度の半分の強度となる位置におけるピーク幅を意味する。

[0031] また、本発明において、金属酸化物粒子の結晶構造については特に制限されず、半値幅が 1° 未満であれば単一の結晶相であっても良いし、複数の結晶相を有していても良い。また、金属酸化物粒子は複合酸化物であってもよ

く、被研磨物や目的に合わせて適宜選択できる。

[0032] 金属酸化物としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マンガンのいずれか、あるいはこれらの中の少なくとも2個以上の混合物が好適である。また、複合酸化物としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マンガンのうち少なくとも1つの金属酸化物を含有する複合酸化物であることが好適である。この複合酸化物として、例えば、ジルコニア／セリア複合酸化物、アルミナ／セリア複合酸化物、ジルコニア／イットリア複合酸化物、鉄／マンガン複合酸化物が挙げられるが、これらに限定されることはない。

[0033] また、金属酸化物粒子は、平均1次粒子径が10nm以上400nm以下であることが好ましい。金属酸化物粒子の平均1次粒子径が10nm以上であれば、十分な研磨速度が得られ、また、400nm以下であれば、スクラッチの発生を低減することができる。金属酸化物粒子の粒度分布は、この粒径範囲内である場合には、特に限定されず、目的に合わせて適宜変化させてよい。

[0034] 金属酸化物粒子の平均1次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）又は走査型電子顕微鏡（SEM）により得られた粒子画像を計測し、粒子100個以上の定方向最大径、即ちフェレ（Feret）径の平均値から計算することが好ましい。

[0035] また、研磨組成物中の金属酸化物粒子の含有量は0.1質量%以上10質量%以下が好ましく、0.3質量%以上3質量%以下であることが特に望ましい。金属酸化物粒子の含有量が0.1質量%以上であれば、十分な研磨速度を得ることができるし、また、10質量%以下の含有量であれば、スクラッチ等の欠陥の発生を抑制できる

[0036] 金属酸化物粒子の製造方法は特に限定されず、目的に応じ適宜選択できる。例えば、沈殿法等により生成した金属酸化物の前駆体を熱分解する方法（特開2006-32966号公報参照）や金属アルコキシドの加水分解によるゾルゲル法（特開2013-18690号公報参照）、金属塩化物ガスや

金属塩を噴霧し、熱やプラズマ等により分解させる噴霧分解法（特開平 6－4 0 7 2 6 号公報参照）、金属塩溶液を超臨界状態の水中で反応させる水熱合成法（特開 2 0 0 8－1 3 7 8 8 4 号公報参照）、ターゲット材料にレーザーを照射し瞬間的に蒸発、再凝縮させるレーザーアブレーション法（国際公開第 2 0 1 2／1 1 4 9 2 3 号参照）などが挙げられる。更に、高結晶性の金属酸化物粒子の製造方法として、チタンや亜鉛の酸化物等を 1 0 モル濃度以上のアルカリ金属水酸化物水溶液中で Ba 等と反応させる方法（特開 2 0 0 7－3 1 1 7 6 号公報参照）や、金属酸化物ゾルと金属塩等を流通式反応装置中で昇温し熱処理する方法（特開 2 0 1 2－1 5 3 5 8 8 号公報参照）等が知られている。これらの製造方法や製造条件を目的に合わせ適宜選択することにより、製造する金属酸化物の結晶性を制御できる。

[0037] また、本発明の研磨組成物に含まれる水溶性ポリマーは、ポリカルボン酸又はその塩、ポリスチレンスルホン酸又はその塩、ポリアクリル酸又はその塩、ポリビニルピロリドン、アニオン変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエーテルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種類以上が好適に用いられる。アニオン変性ポリビニルアルコールとしては、カルボキシル基、スルホン酸基、シラノール基等を変性基として有するものが好ましい。アニオン変性ポリビニルアルコール分子中の変性基の量は、目的に応じて適宜調整できる。また、水溶性ポリマーの重合度あるいは分子量は特に限定されず、使用する金属酸化物粒子の種類や粒径、研磨対象物に応じ適宜選択できる。研磨組成物中に含まれている水溶性ポリマーは被研磨表面及び砥粒である金属酸化物粒子表面との相互作用によりエロージョンを抑制することができる。

[0038] また、水溶性ポリマーの重合度により、金属酸化物砥粒表面及び研磨対象物表面との相互作用の影響力が変化する。一般的に、重合度が低く重量平均分子量が小さい場合、相互作用は弱く研磨速度を低下させる影響は小さいものの、エロージョン等の欠陥を抑制する効果は弱い。一方、重合度が高く重量平均分子量が大きい場合、相互作用は大きくなり研磨速度を低下させる影

響が大きいがエロージョン等の欠陥を抑制する効果は強くなる。これらの効果を組み合わせて利用すること、すなわち、重量平均分子量の異なる水溶性ポリマーを2種類以上組み合わせ、組み合わせる水溶性ポリマーの異なる重量平均分子量の比を10以上とすることで、研磨速度の低下を抑制しつつエロージョン量等を調整することが可能となる。なお、重量平均分子量の異なる水溶性ポリマーは、同種であっても、異種であってもよく、特に制限されることはない。

[0039] また、このような本発明の研磨組成物は、重量平均分子量の異なる水溶性ポリマーの配合比率及びそれぞれの重量平均分子量を、研磨対象の材質、研磨対象に形成されているパターンの幅、パターンの密度等に応じて適宜調整することで、研磨における選択比を任意に調整することができる。

[0040] 上記説明したように、本発明は、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が 1° 未満である高結晶の金属酸化物粒子から成る砥粒と、重量平均分子量が異なり、該異なる重量平均分子量の比が10以上である2種類以上の水溶性ポリマーから成る選択比調節剤を組み合わせることで、研磨速度を高く維持でき、かつ、スクラッチ、ディッシング、エロージョンの発生を抑制でき、さらに、選択比の調整が容易に可能な研磨組成物となる。

[0041] また本発明の研磨組成物は、さらに酸化剤を含むものであってもよい。そして、この酸化剤は特に限定されないが、過酸化物からなる有機又は無機化合物、或いは鉄(III)塩のうち少なくとも1種類以上を含むものであることが好ましい。過酸化物としては特に限定されないが、過硫酸、過ヨウ素酸、過塩素酸、これらの塩、及び過酸化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種類以上を含むことが好ましい。また、鉄(III)塩からなる化合物としては特に限定されないが、硫酸鉄(III)、硝酸鉄(III)、塩化鉄(III)、シュウ酸鉄(III)、トリス(オキサレート)鉄(III)カリウム、ヘキサシアノ鉄(III)アンモニウム、ヘキサシアノ鉄(III)カリウム、クエン酸鉄(III)、クエン酸鉄(III)アンモニウム

ムからなる群より選ばれる少なくとも１種類以上が含まれることが好ましい。

[0042] 本発明の研磨組成物が、これらのような酸化剤を含むことで、半導体基板の表面を酸化でき、研磨を効果的に促進することができるものとなる。

[0043] また、本発明の研磨組成物に、さらに分散剤としてアニオン系ポリマー、カチオン系ポリマーやノニオン系ポリマーを添加してもよい。これらのポリマーの種類、構造、分子量は特に制限されず目的に応じ適宜選択できる。アニオン系ポリマーとしては、ポリカルボン酸、ポリスチレンスルホン酸、カチオン系ポリマーとしては、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルアミドアミン塩、ノニオン系ポリマーとしては、ソルビタン脂肪酸エステルなどが使用できる。

[0044] また、本発明における研磨組成物のpHは特に限定されず、研磨対象及び目的に応じ適宜選択できる。例えば、タングステンを含む表面を研磨する場合はpHが１以上、６以下であることが好ましい。研磨組成物のpHを調整するための手段としては、硝酸、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸などの有機酸、水酸化カリウム、アンモニアなどの無機塩基、水酸化テトラメチルアンモニウム（TetraMethylAmmonium Hydroxide：TMAH）などの有機塩基を用いることができる。

[0045] 次に、本発明の研磨組成物を使用した研磨方法について説明する。以下では、半導体基板を片面研磨する場合を例に説明するが、もちろんこれに限定されることはなく、本発明の研磨組成物は両面研磨などにも用いることができる。

[0046] 片面研磨装置は、例えば、図１に示すように、研磨パッド４が貼り付けられた定盤３と、研磨組成物供給機構５と、研磨ヘッド２等から構成された片面研磨装置１０とすることができる。

このような研磨装置１０では、研磨ヘッド２で半導体基板Wを保持し、研磨組成物供給機構５から研磨パッド４上に本発明の研磨組成物１を供給するとともに、定盤３と研磨ヘッド２をそれぞれ回転させて半導体基板Wの表面

を研磨パッド4に摺接させることにより研磨を行う。

[0047] このとき、半導体基板Wは金属層を含むものとすることができ、更に金属層がタングステン又はタングステン合金であるものとすることができる。

本発明の研磨方法は被研磨物として金属層を含む表面の研磨に好適であり、特にタングステン、タングステン合金から成る金属層の研磨に対し好適に用いられる。

[0048] このような本発明の研磨組成物を用いた研磨方法であれば、研磨速度を高く維持でき、かつ、スクラッチ、ディッシング、エロージョンの発生を抑制できる。更に、使用する研磨組成物の、重量平均分子量の異なる水溶性ポリマーの配合比率及びそれぞれの重量平均分子量を、研磨対象の材質、研磨対象に形成されているパターンの幅、パターンの密度に応じて適宜調整することで、研磨における選択比を任意に調整することができる。

実施例

[0049] 以下、本発明の実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0050] (実施例1)

本発明の研磨組成物を使用して、半導体基板の研磨を行い、研磨後の半導体基板における、ディッシング量、エロージョン量、研磨速度（研磨レート）、選択比、スクラッチの有無を評価した。

[0051] 実施例1で使用した研磨組成物は、以下のように製造した。

最初に、結晶構造が単斜晶構造であり、X線半値幅が 0.4169° 、平均1次粒子径が 35 nm である酸化ジルコニウムを、含有量が $1.0\text{ 質量}\%$ となるよう純水に分散させた。次に、水溶性ポリマーとして、重量平均分子量が $5,000$ のポリアクリル酸及び重量平均分子量 $100,000$ のポリアクリル酸を下記表1の条件1-a～1-eに示す濃度でそれぞれ添加した。このように、実施例1では、重量平均分子量の比が 20 である同種の水溶性ポリマーを添加し、5種の水溶液を作製した。さらに、これらの水溶液に過酸化水素 $1.5\text{ 質量}\%$ 、硝酸鉄(III) $0.1\text{ 質量}\%$ を添加し混合した

。その後、硝酸により溶液のpHを2.5に調整した。このようにして、各水溶性ポリマーの濃度が異なる5種類の研磨組成物を製造した。

[0052] 尚、酸化ジルコニウムの半値幅は（株）リガク製のRINT2500により、受光スリット幅0.3mm、管電圧50kV、管電流60mA、スキャンスピード3°/min、サンプリング幅0.024°の条件にて測定を行った。

[0053] [表1]

条件	酸化 ジルコニウム 半値幅(°) =0.4169	①ポリアクリル酸 (分子量 5,000) ②ポリアクリル酸 (分子量 100,000)	過酸化水素	硝酸鉄(Ⅲ)	pH
1-a	1.0質量%	①0.10質量% ②0.01質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
1-b	1.0質量%	①0.02質量% ②0.08質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
1-c	1.0質量%	①0.05質量% ②0.05質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
1-d	1.0質量%	①0.08質量% ②0.02質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
1-e	1.0質量%	①0.01質量% ②0.10質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5

[0054] 研磨速度及び選択比の評価においては、タングステン膜の研磨における研磨速度、酸化珪素膜の研磨における研磨速度を測定し、これらの研磨速度の比を選択比として求めた。

[0055] タングステン膜の研磨では、研磨対象として直径12インチ(300mm)のシリコン基板上に厚さ約10nmの窒化チタン層を介して約800nmのタングステン層を堆積したブランケット基板を使用した。そして、上記5種の研磨組成物をそれぞれ使用して研磨し、研磨前後のタングステン膜の厚さ(膜厚)の変化量を時間(min)で割ることで研磨速度を求めた。膜厚は4探針シート抵抗測定機(ナブソン(株)製 RT-70V)により測定したシート抵抗率から下記の式1により求めた。

$$\rho = \rho_s \times t \quad \cdots (1)$$

(ここで、 ρ : 比抵抗(定数)、 ρ_s : シート抵抗率、 t : 膜厚である。)

[0056] 酸化珪素層の研磨では、研磨対象として直径12インチ（300mm）のシリコン基板上にHDP（High Density Plasma）酸化珪素膜を約1000nm堆積したブランケット基板を使用した。そして、上記5種の研磨組成物をそれぞれ使用して研磨し、研磨前後の酸化珪素膜の厚さの変化量を時間（min）で割ることで研磨速度を求めた。酸化珪素膜の厚さはエリプソメーター（SENTECH社製 SE800）により測定した。このようにして求めた、タングステン膜の研磨速度及び酸化珪素膜の研磨速度の比から、選択比（タングステン膜の研磨速度／酸化珪素膜の研磨速度）を算出した。

[0057] また、ディッシング量、エロージョン量、スクラッチの有無の評価は以下のように行った。

[0058] 研磨対象の半導体基板は、100nmの間隔で幅100nm、深さ200nmの線状の溝に、厚さ約1nmの窒化チタン層を介して厚さ約600nmのタングステンを堆積し、溝部分を埋めたパターン付き基板とした。そして、上記5種の研磨組成物をそれぞれ使用して研磨し、研磨後のパターン部分を切り出し、断面を電子顕微鏡により観察し、溝のない非パターン領域とタングステン埋め込み部の最も窪んだ部分との差を、ディッシング量として評価した。エロージョンについても同様にパターン部分を切り出し、研磨前後の絶縁体層の膜厚の減少量をエロージョン量として評価した。

[0059] スクラッチの有無の評価は、レーザー顕微鏡（レーザーテック（株）製 1LM21）により、研磨後のパターン付き基板の表面における、基板中心付近の任意の10点と基板外周付近の任意の10点を観察して、スクラッチの有無を確認した。

[0060] 尚、実施例1において、研磨装置はPolier 762（G&P Technology, Inc. 製）を、研磨パッドはIC1000（ニッタ・ハース（株）製）を使用した。また、研磨条件は、被研磨基板に加える加重を 193 g/cm^2 、定盤回転数を70rpm、研磨ヘッド回転数を70rpm、スラリー（研磨組成物）供給量を100mL/minとして片面研磨を行

った。

[0061] 以上のような実施例 1、後述する実施例 2～5、及び後述する比較例 1～4 のディッシング量、エロージョン量、研磨速度、選択比、スクラッチの有無を表 10、11 に示す。

表 10 に示すように、実施例 1 では、ディッシング量を、表 11 に示す比較例と同等又はそれよりも小さく抑えることができ、エロージョン量を比較例よりも小さく抑えることができた。またスクラッチは発生しなかった。研磨速度は、比較例よりも、大幅に大きくなった。また、選択比は、水溶性ポリマーの配合比の変化（表 1 の各水溶性ポリマーの濃度参照）に対応した変化をしており、このことから、例えばこの実施例 1 のように、各水溶性ポリマーの添加量などを調整すれば、任意の選択比に調節することが容易であることが分かった。

[0062] （実施例 2）

研磨組成物に添加する水溶性ポリマーの種類及び重量平均分子量の比を 14 に変えたこと以外、実施例 1 と同様な条件で各半導体基板の研磨を行い、実施例 1 と同様な方法でディッシング量、エロージョン量、研磨速度、選択比、スクラッチの有無を評価した。

実施例 2 では、水溶性ポリマーとして、重量平均分子量が 5,000 のポリアクリル酸及び重量平均分子量 70,000 のポリアクリル酸を下記表 2 の条件 2-a～2-e に示す濃度でそれぞれ添加した。

[0063] [表 2]

条件	酸化 ジルコニウム 半値幅(°) =0.4169	①ポリアクリル酸 (分子量 5,000) ②ポリスチレンスルホン酸 (分子量 70,000)	過酸化水素	硝酸鉄(Ⅲ)	pH
2-a	1.0質量%	①0.10質量% ②0.01質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
2-b	1.0質量%	①0.02質量% ②0.08質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
2-c	1.0質量%	①0.05質量% ②0.05質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
2-d	1.0質量%	①0.08質量% ②0.02質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
2-e	1.0質量%	①0.01質量% ②0.10質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5

[0064] 表 10 に示すように、実施例 2 では、ディッシング量を、表 11 に示す比較例と同等又はそれよりも小さく抑えることができ、エロージョン量を、比較例よりも小さく抑えることができ、またスクラッチは発生しなかった。研磨速度は、比較例よりも、大幅に大きくなった。また、選択比は、水溶性ポリマーの配合比の変化（表 2 の各水溶性ポリマーの濃度参照）に対応した変化をしており、このことから、任意の選択比に調節することが容易であることが分かった。

[0065] （実施例 3）

研磨組成物に添加する金属酸化物粒子を半値幅 0.9056° のものに変えたこと以外、実施例 2 と同様な条件で各半導体基板の研磨を行い、実施例 2 と同様な方法でディッシング量、エロージョン量、研磨速度、選択比、スクラッチの有無を評価した。

実施例 3 では、金属酸化物粒子として、結晶構造が単斜晶構造、X 線半値幅が 0.9056° 、平均粒子径が 40 nm である酸化ジルコニウムを使用した。また、水溶性ポリマーとして、重量平均分子量が $5,000$ のポリアクリル酸及び重量平均分子量 $70,000$ のポリスチレンスルホン酸を下記表 3 の条件 3-a ~ 3-e に示す濃度でそれぞれ添加した。

[0066] [表 3]

条件	酸化 ジルコニウム 半値幅 ($^\circ$) $=0.9056$	①ポリアクリル酸 (分子量 $5,000$) ②ポリスチレンスルホン酸 (分子量 $70,000$)	過酸化水素	硝酸鉄 (III)	pH
3-a	1.0 質量%	①0.10 質量% ②0.01 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
3-b	1.0 質量%	①0.02 質量% ②0.08 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
3-c	1.0 質量%	①0.05 質量% ②0.05 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
3-d	1.0 質量%	①0.08 質量% ②0.02 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
3-e	1.0 質量%	①0.01 質量% ②0.10 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5

[0067] 表 10 に示すように、ディッシング量、エロージョン量を、後述する比較例と同等又はそれよりも小さく抑えることができ、またスクラッチは発生しなかった。研磨速度は、後述の比較例よりも、大幅に大きくなった。また、

選択比は、水溶性ポリマーの配合比の変化（表 3 の各水溶性ポリマーの濃度参照）に対応した変化をしており、このことから、任意の選択比に調節することが容易であることが分かった。

[0068] （実施例 4）

研磨組成物に添加する水溶性ポリマーを 3 種類としたこと以外、実施例 1 と同様な条件で各半導体基板の研磨を行い、実施例 1 と同様な方法でディッシング量、エロージョン量、研磨速度、選択比、スクラッチの有無を評価した。

実施例 4 では、水溶性ポリマーとして、重量平均分子量が 5, 000 のポリアクリル酸、重量平均分子量が 70, 000 のポリスチレンスルホン酸、及び重量平均分子量が 1, 000, 000 のポリアクリルアミドを、下記表 4 の条件 4-a ~ 4-e に示す濃度でそれぞれ添加した。

[0069] [表 4]

条件	酸化 ジルコニウム 半値幅 (°) =0.4169	①ポリアクリル酸 (分子量 5,000) ②ポリスチレンスルホン酸 (分子量 70,000) ③ポリアクリルアミド (分子量 1,000,000)	過酸化水素	硝酸鉄 (Ⅲ)	pH
4-a	1.0 質量%	①0.01 質量% ②0.01 質量% ③0.1 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
4-b	1.0 質量%	①0.05 質量% ②0.05 質量% ③0.01 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
4-c	1.0 質量%	①0.05 質量% ②0.01 質量% ③0.05 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
4-d	1.0 質量%	①0.01 質量% ②0.05 質量% ③0.05 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
4-e	1.0 質量%	①0.03 質量% ②0.03 質量% ③0.03 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5

[0070] 表 10 に示すように、ディッシング量、エロージョン量を、後述する比較例と同等又はそれよりも小さく抑えることができ、またスクラッチは発生しなかった。研磨速度は、後述の比較例よりも、大幅に大きくなった。また、選択比は、水溶性ポリマーの配合比の変化に対応した変化をしており、この

ことから、任意の選択比に調節することが容易であることが分かった。

[0071] (実施例 5)

研磨組成物に添加する水溶性ポリマーの重量平均分子量の比を 10 に変えたこと以外、実施例 1 と同様な条件で各半導体基板の研磨を行い、実施例 1 と同様な方法でディッシング量、エロージョン量、研磨速度、選択比、スクラッチの有無を評価した。

実施例 5 では、水溶性ポリマーとして、重量平均分子量が 5000 のポリアクリル酸及び重量平均分子量 50,000 のポリビニルピロリドンを下記表 5 の条件 5-a ~ 5-e に示す濃度でそれぞれ添加した。このように、実施例 5 では、重量平均分子量の比が 10 である異種の水溶性ポリマーを添加した。

[0072] [表 5]

条件	酸化 ジルコニウム 半値幅(°) =0.4169	①ポリアクリル酸 (分子量 5,000) ②ポリビニルピロリドン (分子量 50,000)	過酸化水素	硝酸鉄(Ⅲ)	pH
5-a	1.0質量%	①0.10質量% ②0.01質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
5-b	1.0質量%	①0.02質量% ②0.08質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
5-c	1.0質量%	①0.05質量% ②0.05質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
5-d	1.0質量%	①0.08質量% ②0.02質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
5-e	1.0質量%	①0.01質量% ②0.10質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5

[0073] 表 10 に示すように、ディッシング量、エロージョン量を、比較例と同等又はそれよりも小さく抑えることができ、またスクラッチは発生しなかった。研磨速度は、後述の比較例よりも、大幅に大きくなった。また、選択比は、水溶性ポリマーの配合比の変化(表 5 の各水溶性ポリマーの濃度参照)にほぼ対応した変化をしており、このことから、任意の選択比に調節することが容易であることが分かった。

[0074] (比較例 1)

研磨組成物に添加する金属酸化物粒子を半値幅が 0.4917° のものに、水溶性ポリマーの重量平均分子量の比を 2 に変えたこと以外、実施例 1 と

同様な条件で各半導体基板の研磨を行い、実施例 1 と同様な方法でディッシング量、エロージョン量、研磨速度、選択比、スクラッチの有無を評価した。

比較例 1 では、最初に、結晶構造が単斜晶構造、X 線半値幅が 0.4917° 、平均粒子径が 61 nm である酸化ジルコニウムを 1.0 質量%となるよう純水に分散させた。次に、水溶性ポリマーとして、重量平均分子量が 5000 のポリアクリル酸及び重量平均分子量 $10,000$ のポリアクリル酸を下記表 6 の条件 6-a ~ 6-e に示す濃度でそれぞれ添加した。このように、比較例 1 では、重量平均分子量の比が 2 である同種の水溶性ポリマーを添加した。さらに、この水溶液に過酸化水素 1.5 質量%、硝酸鉄 (III) 0.1 質量%を添加し混合した。その後、硝酸により溶液の pH を 2.5 に調整した。このようにして、各水溶性ポリマーの濃度が異なる 5 種類の研磨組成物を製造した。

[0075] [表6]

条件	酸化 ジルコニウム 半値幅 ($^\circ$) = 0.4917	①ポリアクリル酸 (分子量 $5,000$) ②ポリアクリル酸 (分子量 $10,000$)	過酸化水素	硝酸鉄 (III)	pH
6-a	1.0 質量%	① 0.10 質量% ② 0.01 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
6-b	1.0 質量%	① 0.02 質量% ② 0.08 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
6-c	1.0 質量%	① 0.05 質量% ② 0.05 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
6-d	1.0 質量%	① 0.08 質量% ② 0.02 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
6-e	1.0 質量%	① 0.01 質量% ② 0.10 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5

[0076] その結果、表 11 に示すように、ディッシング量は上述の実施例と同等又は増加し、エロージョン量については増加してしまった。研磨速度は、特に、タングステン膜の研磨速度が上述の実施例よりも低下してしまった。また、選択比は、水溶性ポリマーの配合比の変化に関係なく不規則に変化をしており、このことから、水溶性ポリマーの重量平均分子量の比が 10 未満であると、任意の選択比に調節することはできないことが分かった。

[0077] (比較例 2)

研磨組成物に添加する金属酸化物粒子を半値幅が 1.8413° のものに変えたこと以外、実施例 2 と同様な条件で各半導体基板の研磨を行い、ディッシング量、エロージョン量、研磨速度、選択比、スクラッチの有無を評価した。

比較例 2 では、金属酸化物粒子として、結晶構造が単斜晶構造、X 線半値幅が 1.8413° 、平均粒子径が 45 nm である酸化ジルコニウムを使用した。また、水溶性ポリマーとして、重量平均分子量が $5,000$ のポリアクリル酸及び重量平均分子量 $70,000$ のポリアクリル酸を下記表 7 の条件 7-a ~ 7-e に示す濃度でそれぞれ添加した。このように、比較例 2 では、金属酸化物粒子の X 線半値幅が 1° 以上の研磨組成物を使用した。

[0078] [表 7]

条件	酸化 ジルコニウム 半値幅 ($^\circ$) =1.8413	①ポリアクリル酸 (分子量 5,000) ②ポリスチレンスルホン酸 (分子量 70,000)	過酸化水素	硝酸鉄 (Ⅲ)	pH
7-a	1.0 質量%	①0.10 質量% ②0.01 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
7-b	1.0 質量%	①0.02 質量% ②0.08 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
7-c	1.0 質量%	①0.05 質量% ②0.05 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
7-d	1.0 質量%	①0.08 質量% ②0.02 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5
7-e	1.0 質量%	①0.01 質量% ②0.10 質量%	1.5 質量%	0.1 質量%	2.5

[0079] その結果、表 11 に示すように、ディッシング量及びエロージョン量が、大幅に増加し、更に、スクラッチも発生してしまった。このように、金属酸化物粒子の半値幅が 1° 以上であると、研磨に由来する欠陥が大幅に増えてしまうことが確認された。

[0080] (比較例 3)

研磨組成物に添加する金属酸化物粒子を半値幅が 1.0957° のものに変えたこと以外、実施例 2 と同様な条件で各半導体基板の研磨を行い、実施例 2 と同様な方法でディッシング量、エロージョン量、研磨速度、選択比、スクラッチの有無を評価した。

添加した金属酸化物粒子は、結晶構造が単斜晶構造、X線半値幅が 1.0957° 、平均粒子径が 61 nm である酸化ジルコニウムを使用した。また、水溶性ポリマーとして、重量平均分子量が $5,000$ のポリアクリル酸及び重量平均分子量 $70,000$ のポリスチレンスルホン酸を下記表8の条件8-a～8-eに示す濃度でそれぞれ添加した。

[0081] [表8]

条件	酸化 ジルコニウム 半値幅($^\circ$) =1.0957	①ポリアクリル酸 (分子量 5,000) ②ポリスチレンスルホン酸 (分子量 70,000)	過酸化水素	硝酸鉄(Ⅲ)	pH
8-a	1.0質量%	①0.10質量% ②0.01質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
8-b	1.0質量%	①0.02質量% ②0.08質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
8-c	1.0質量%	①0.05質量% ②0.05質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
8-d	1.0質量%	①0.08質量% ②0.02質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
8-e	1.0質量%	①0.01質量% ②0.10質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5

[0082] その結果、表11に示すように、ディッシング量及びエロージョン量が増加し、更に、スクラッチも発生してしまった。このように、金属酸化物粒子の半値幅が 1° 以上であると、研磨に由来する欠陥が実施例に比べ増えてしまうことが確認された。

[0083] (比較例4)

使用する研磨組成物における水溶性ポリマーの重量平均分子量の比を9に変えたこと以外、実施例1と同様な条件で各半導体基板の研磨を行い、実施例1と同様な方法でディッシング量、エロージョン量、研磨速度、選択比、スクラッチの有無を評価した。

比較例4では、水溶性ポリマーとして、重量平均分子量が $5,000$ のポリアクリル酸及び重量平均分子量 $45,000$ のポリアクリル酸を下記表9の条件9-a～9-eに示す濃度でそれぞれ添加した。

[0084]

[表9]

条件	酸化 ジルコニウム 半値幅(°) =0.4169	①ポリアクリル酸 (分子量 5,000) ②ポリアクリル酸 (分子量 45,000)	過酸化水素	硝酸鉄(Ⅲ)	pH
9-a	1.0質量%	①0.10質量% ②0.01質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
9-b	1.0質量%	①0.02質量% ②0.08質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
9-c	1.0質量%	①0.05質量% ②0.05質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
9-d	1.0質量%	①0.08質量% ②0.02質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5
9-e	1.0質量%	①0.01質量% ②0.10質量%	1.5質量%	0.1質量%	2.5

[0085] その結果、表11に示すように、ディッシング量は上述の実施例と同等又は増加し、エロージョン量は増加してしまった。研磨速度は、タングステン膜の研磨速度が上述の実施例よりも低下してしまった。また、選択比は、水溶性ポリマーの配合比の変化に関係なく不規則に変化をしており、このことから、実施例のように、任意の選択比に調節することはできないことが分かった。

[0086]

[表10]

	条件	デ [*] イッソク [*] (Å)	エロ [*] シ [*] ヨ [*] ン (Å)	タンク [*] ステン 研磨速度 (Å/min)	酸化珪素 研磨速度 (Å/min)	選択比	スクラッチ
実施例1	1-a	71	16	3401	275	12	無し
	1-b	56	11	3374	112	30	無し
	1-c	60	8	3258	68	48	無し
	1-d	58	9	3354	60	56	無し
	1-e	64	10	3117	44	71	無し
実施例2	2-a	68	11	3367	245	14	無し
	2-b	60	8	3120	147	21	無し
	2-c	51	13	3221	104	31	無し
	2-d	53	12	3057	62	49	無し
	2-e	66	9	3158	40	79	無し
実施例3	3-a	74	18	3412	225	15	無し
	3-b	65	15	3423	137	25	無し
	3-c	62	18	3109	90	35	無し
	3-d	60	16	3057	71	43	無し
	3-e	61	14	3115	54	58	無し
実施例4	4-a	70	21	2977	129	23	無し
	4-b	54	15	3287	110	30	無し
	4-c	48	13	3198	75	42	無し
	4-d	50	10	3246	80	41	無し
	4-e	46	9	3100	59	53	無し
実施例5	5-a	51	26	3100	98	32	無し
	5-b	66	22	3011	104	29	無し
	5-c	45	10	2967	81	37	無し
	5-d	53	16	3153	70	45	無し
	5-e	40	16	2907	66	44	無し

[0087]

[表11]

	条件	デ [*] イッソク [*] (Å)	エロ [*] シヨ [*] ン (Å)	タンク [*] ステン 研磨速度 (Å/min)	酸化珪素 研磨速度 (Å/min)	選択比	スクラッチ
比較例 1	6-a	80	18	2789	146	19	無し
	6-b	78	22	2681	167	16	無し
	6-c	68	19	2776	143	19	無し
	6-d	94	24	2985	130	23	無し
	6-e	56	20	2468	166	15	無し
比較例 2	7-a	123	45	2891	317	9	有り
	7-b	137	37	2745	209	13	有り
	7-c	112	32	3014	110	27	有り
	7-d	110	36	2946	84	35	有り
	7-e	107	49	2568	46	56	有り
比較例 3	8-a	91	38	2971	201	15	有り
	8-b	89	34	2896	177	16	有り
	8-c	76	29	2701	129	21	有り
	8-d	80	28	2664	66	40	有り
	8-e	72	30	2698	70	39	有り
比較例 4	9-a	80	44	2843	168	17	無し
	9-b	88	40	2546	113	22	無し
	9-c	75	38	2672	188	14	無し
	9-d	90	39	2410	179	13	無し
	9-e	77	48	2561	146	18	無し

[0088] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

- [請求項1] 砥粒として金属酸化物粒子を含む研磨組成物であって、
前記金属酸化物粒子として、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が 1° 未満のものを含み、
さらに、選択比調節剤として、重量平均分子量が異なる水溶性ポリマーを2種類以上含み、該水溶性ポリマーの異なる重量平均分子量の比が10以上のものを含むものであることを特徴とする研磨組成物。
- [請求項2] 前記金属酸化物粒子として、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マンガンのいずれか、あるいはこれらの中の少なくとも2つ以上の混合物、又はこれらの金属酸化物のうち1つ以上を含有する複合酸化物を含むことを特徴とする請求項1に記載の研磨組成物。
- [請求項3] 前記水溶性ポリマーとして、ポリカルボン酸又はその塩、ポリスチレンスルホン酸又はその塩、ポリアクリル酸又はその塩、ポリビニルピロリドン、アニオン変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種類以上を含むことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の研磨組成物。
- [請求項4] さらに酸化剤を含むことを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の研磨組成物。
- [請求項5] 前記酸化剤として、過酸化物と鉄(III)塩のうち少なくとも1種類以上を含むことを特徴とする請求項4に記載の研磨組成物。
- [請求項6] 前記過酸化物として、過硫酸、過ヨウ素酸、過塩素酸、これらの塩、及び過酸化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種類以上を含むことを特徴とする請求項5に記載の研磨組成物。
- [請求項7] 前記鉄(III)塩として、硫酸鉄(III)、硝酸鉄(III)、塩化鉄(III)、シュウ酸鉄(III)、トリス(オキサラト)鉄(III)カリウム、ヘキサシアノ鉄(III)アンモニウム、ヘキサシアノ鉄(III)カリウム、クエン酸鉄(III)、クエン酸

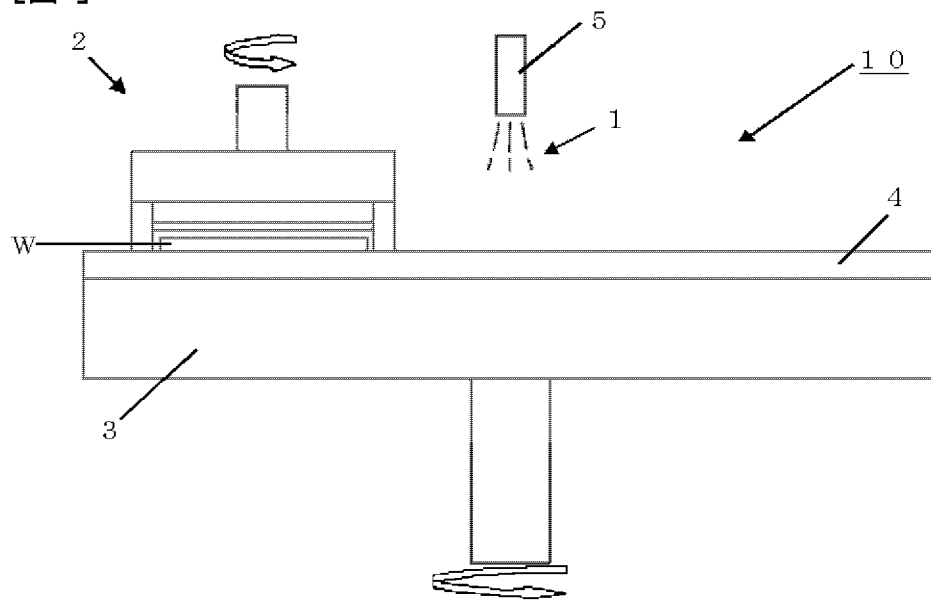
鉄（ⅠⅠⅠ）アンモニウムからなる群より選ばれる少なくとも１種類以上を含むことを特徴とする請求項５又は請求項６に記載の研磨組成物。

[請求項８] 請求項１から請求項７のいずれか１項に記載の研磨組成物を用いて半導体基板を研磨することを特徴とする研磨方法。

[請求項９] 前記半導体基板が金属層を含むことを特徴とする請求項８に記載の研磨方法。

[請求項１０] 前記金属層は、タングステン又はタングステン合金であることを特徴とする請求項９に記載の研磨方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/003328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)i, H01L21/304(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)

C09K3/14, B24B37/00, C09G1/02, H01L21/304

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	WO 2008/081943 A1 (Kao Corp.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; paragraphs [0047] to [0057], [0107]; examples & JP 2009-7543 A & JP 2008-277735 A & JP 2008-294398 A & US 2010/0056026 A1 & US 2013/0109194 A1 & EP 2107093 A1 & KR 10-2009-0091761 A & CN 101568615 A	1-10
A	WO 2013/125446 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; paragraphs [0089] to [0104], [0114] to [0117]; examples & US 2015/0017806 A1 & CN 104137232 A & KR 10-2014-0129092 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 July 2015 (29.07.15)

Date of mailing of the international search report
11 August 2015 (11.08.15)

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/JP2015/003328

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-516067 A (DuPont Air Products NanoMaterials L.L.C.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims; paragraphs [0004], [0013], [0045] to [0050]; examples & JP 2004-165424 A & JP 4860152 B & US 2009/0197412 A1 & WO 2004/044076 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)i, H01L21/304(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（I P C））

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, C09G1/02, H01L21/304

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	WO 2008/081943 A1（花王株式会社）2008.07.10, 請求の範囲、[0047]－[0057], [0107]、実施例等 & JP 2009-7543 A & JP 2008-277735 A & JP 2008-294398 A & US 2010/0056026 A1 & US 2013/0109194 A1 & EP 2107093 A1 & KR 10-2009-0091761 A & CN 101568615 A	1-10
A	WO 2013/125446 A1（日立化成株式会社）2013.08.29, 請求の範囲、[0089]－[0104], [0114]－[0117]、 実施例等 & US 2015/0017806 A1 & CN 104137232 A & KR 10-2014-0129092 A	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

井上 恵理

4 V

4 7 6 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
A	JP 2006-516067 A (デュポン エアー プロダクツ ナノマテリア ルズ エルエルシー) 2006.06.15, 特許請求の範囲、【0004】、【0013】、【0045】－【005 0】、実施例等 & JP 2004-165424 A & JP 4860152 B & US 2009/0197412 A1 & WO 2004/044076 A1	1-10