



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112640050 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(21) 申请号 201880097067.8

(22) 申请日 2018.09.25

(30) 优先权数据

PCT/JP2018/028105 2018.07.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/035438 2018.09.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/021729 JA 2020.01.30

(71) 申请人 昭和电工材料株式会社

地址 日本国东京都千代田区丸之内一丁目  
9番2号

(72) 发明人 野村理行 岩野友洋 松本贵彬

长谷川智康 久木田友美

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

代理人 杜娟

(51) Int.Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

浆料及研磨方法

(57) 摘要

本发明的浆料含有磨粒及液态介质,其中,所述磨粒包含第1粒子及与该第1粒子接触的第2粒子,所述第2粒子包含选自由金属氧化物及金属氢氧化物组成的组中的至少一种金属化合物,所述金属化合物包含可具有多个价数的金属,所述金属的所述多个价数中,最小的价数的比例在X射线光电子分光法中为0.10以上。

1. 一种浆料,其含有磨粒及液态介质,其中,  
所述磨粒包含第1粒子及与该第1粒子接触的第2粒子,  
所述第2粒子包含选自由金属氧化物及金属氢氧化物组成的组中的至少一种金属化合物,  
所述金属化合物包含可具有多个价数的金属,  
所述金属的所述多个价数中,最小的价数的比例在X射线光电子分光法中为0.10以上。
2. 根据权利要求1所述的浆料,其中,  
所述最小的价数为三价。
3. 根据权利要求1或2所述的浆料,其中,  
所述金属包含稀土金属。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的浆料,其中,  
所述金属包含铈。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的浆料,其中,  
所述第1粒子包含选自由硅、钒、锰、铁、钴、镍、铜、银、铟、锡、稀土元素、钨及铋组成的组中的至少一种。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的浆料,其中,  
所述第1粒子包含铈氧化物。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的浆料,其中,  
所述磨粒的 $\zeta$ 电位为+10mV以上。
8. 一种研磨方法,其包括使用权利要求1至7中任一项所述的浆料对被研磨面进行研磨的工序。

## 浆料及研磨方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种浆料及研磨方法。

### 背景技术

[0002] 在近年来的半导体元件的制造工序中,用于高密度化及微细化的加工技术的重要性逐渐提高。作为加工技术之一的CMP (Chemical Mechanical Polishing:化学机械研磨)技术,在半导体元件的制造工序中,对于浅沟槽隔离(Shallow Trench Isolation,以下,称为“STI”)的形成、前金属(Pre-metal)绝缘材料或层间绝缘材料的平坦化、插塞或埋入金属配线的形成等而言成为必需的技术。

[0003] 作为最常用的研磨液,例如可列举包含气相二氧化硅(fumed silica)、胶体二氧化硅等二氧化硅(氧化硅)粒子作为磨粒的二氧化硅系研磨液。二氧化硅系研磨液的特征在于通用性高,通过适当地选择磨粒含量、pH、添加剂等,无论是绝缘材料还是导电材料,能够研磨广泛种类的材料。

[0004] 另一方面,作为主要以氧化硅等绝缘材料为对象的研磨液,包含铈化合物粒子作为磨粒的研磨液的需要也在扩大。例如,包含铈氧化物粒子作为磨粒的铈氧化物系研磨液即使磨粒含量低于二氧化硅系研磨液,也能够高速地研磨氧化硅(例如,参考下述专利文献1及专利文献2)。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平10-106994号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平08-022970号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 近年来,使器件(device)的槽部沿纵向层叠的3D-NAND器件兴起。本技术中,槽形成时的绝缘材料的阶差与以往的平面型(planar type)相比,高数倍。伴随于此,为了维持器件制造的产量,需要在CMP工序等中尽快消除如上所述的高阶差,需要提高绝缘材料的研磨速度。

[0011] 本发明欲解决上述课题,其目的在于提供一种可提高绝缘材料的研磨速度的浆料及使用该浆料的研磨方法。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明的一方面所涉及的浆料含有磨粒及液态介质,其中,所述磨粒包含第1粒子及与该第1粒子接触的第2粒子,所述第2粒子包含选自由金属氧化物及金属氢氧化物组成的组中的至少一种金属化合物,所述金属化合物包含可具有多个价数的金属,所述金属的所述多个价数中,最小的价数的比例在X射线光子电子分光法中为0.10以上。

[0014] 根据本发明的一方面所涉及的浆料,可提高绝缘材料的研磨速度,且能够以高速

的研磨速度研磨绝缘材料。

[0015] 本发明的另一方面所涉及的研磨方法包括使用所述浆料对被研磨面进行研磨的工序。根据这种研磨方法,通过使用所述浆料,能够获得与所述浆料相同的所述效果。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本发明,能够提供一种可提高绝缘材料的研磨速度的浆料及使用该浆料的研磨方法。

[0018] 根据本发明,能够提供一种浆料在包含绝缘材料的被研磨面的研磨中的用途。根据本发明,能够提供一种浆料在作为半导体元件的制造技术的基体表面的平坦化工序中的用途。根据本发明,能够提供一种浆料在STI绝缘材料、前金属绝缘材料或层间绝缘材料的平坦化工序中的用途。

### 具体实施方式

[0019] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限于以下的实施方式。

[0020] <定义>

[0021] 在本说明书中,使用“~”表示的数值范围表示包含“~”前后所记载的数值来分别作为最小值及最大值的范围。本说明书中阶段性地记载的数值范围中,某阶段的数值范围的上限值或下限值能够与另一阶段的数值范围的上限值或下限值任意组合。在本说明书中所记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可替换成实施例中所示的值。所谓“A或B”,只要包含A及B的其中任一者即可,也可同时包含两者。本说明书中例示的材料只要无特别说明,则能够单独使用一种或者将两种以上组合使用。在本说明书中,在组合物中存在多种相当于各成分的物质,只要无特别说明,则组合物中的各成分的含量是指组合物中存在的该多种物质的合计量。“工序”一词不仅是指独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要可实现该工序的预期作用,则也包含于本用语中。

[0022] 如后述,本实施方式所涉及的浆料含有磨粒(abrasive grain)。磨粒也称为“研磨粒子”(abrasive particle),但在本说明书中称为“磨粒”。通常认为磨粒为固体粒子,在研磨时通过磨粒所具有的机械作用(物理作用)及磨粒(主要是磨粒的表面)的化学作用而将去除对象物去除(remove),但并不限于此。使用本实施方式所涉及的浆料时的研磨速度例如能够基于以浆料的总质量为基准而将磨粒的含量(粒子的合计量)调整为0.1质量%时所获得的研磨速度进行比较。

[0023] 在本说明书中,所谓“研磨液”(polishing liquid、abrasive),定义为研磨时与被研磨面接触的组合物。“研磨液”这一术语本身并不对研磨液中所含的成分做任何限定。

[0024] 本说明书中的重均分子量例如能够使用标准聚苯乙烯的校准曲线并通过凝胶渗透色谱法(GPC)而在下述条件下进行测定。

[0025] 使用设备:日立L-6000型[日立制作所股份有限公司制造]

[0026] 管柱:Gel pack GL-R420+Gel pack GL-R430+Gel pack GL-R440[日立化成股份有限公司制造,商品名、共计3根]

[0027] 洗脱液:四氢呋喃

[0028] 测定温度:40℃

[0029] 流量:1.75mL/min

[0030] 检测器:L-3300RI[日立制作所股份有限公司制造]

[0031] <浆料>

[0032] 本实施方式所涉及的浆料含有磨粒及液态介质作为必需成分。本实施方式所涉及的浆料例如能够作为研磨液(CMP研磨液)使用。

[0033] 磨粒含有复合粒子,所述复合粒子包含第1粒子及与该第1粒子接触的第2粒子。第2粒子包含选自由金属氧化物及金属氢氧化物组成的组中的至少一种金属化合物,且所述金属化合物包含可具有多个价数(原子价)的金属。并且,该金属的多个价数中,最小的价数的比例在X射线光电子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)中为0.10以上。

[0034] 通过使用本实施方式所涉及的浆料,能够提高绝缘材料(例如,氧化硅)的研磨速度。作为如此提高绝缘材料的研磨速度的理由,例如以氧化硅为一例而列举下述理由。但是,其理由并不限定于下述。

[0035] 即,在研磨氧化硅时,产生如下阶段:第1阶段,磨粒中的金属原子与氧化硅的硅原子经由氧原子而键合(例如,在金属原子为铈的情况下,生成Ce-O-Si键的阶段);及第2阶段,在保持金属原子-氧原子-硅原子的键合的状态下,被研磨面中的硅原子与其他的氧原子的键合被切断而从被研磨面去除硅原子。而且,在磨粒与氧化硅接触时,当磨粒中的金属的价数中最小的价数的比例越大,越容易进行上述第1阶段,因此容易整体进行氧化硅的研磨。就这种观点而言,在磨粒中所含的金属的多个价数中最小的价数的比例为上述规定值以上的情况下,容易进行上述第1阶段,因此容易整体进行氧化硅的研磨。通过以上,提高氧化硅的研磨速度。

[0036] (磨粒)

[0037] 本实施方式所涉及的浆料的磨粒如上所述含有复合粒子,所述复合粒子包含第1粒子及与该第1粒子接触的第2粒子。第2粒子包含选自由金属氧化物及金属氢氧化物组成的组中的至少一种金属化合物,且所述金属化合物包含可具有多个价数的金属(以下,称为“金属M”)。即,第2粒子包含选自由包含金属M的氧化物及包含金属M的氢氧化物组成的组中的至少一种。

[0038] 在本实施方式所涉及的浆料中,就提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,金属M的多个价数中最小的价数的比例在X射线光电子分光法中为0.10以上。所述价数的比例为将金属M的总量(所有原子)设为1时的比例,为具有对象价数的原子的数量的比例(单位:at%)。所述价数的比例能够利用实施例中记载的方法来测定。X射线光电子分光光谱的波峰位置起因于化学位移且根据价数而不同。另一方面,各波峰的原子数与波峰的面积成正比。因此,基于光谱的形状,可获得各价数的原子的个数的比。作为金属M的价数的调整方法,可列举对磨粒实施氧化处理或还原处理的方法等。作为氧化处理的方法,可列举:利用具有氧化作用的试剂对磨粒进行处理的方法;在空气中或氧气气氛下进行高温处理的方法等。作为还原处理的方法,可列举:利用具有还原作用的试剂对磨粒进行处理的方法;在氢气等还原气氛下进行高温处理的方法等。金属M也可具有多个价数。最小的价数例如可为三价。

[0039] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,所述价数的比例优选为0.12以上,更优选为0.14以上,进一步优选为0.15以上,尤其优选为0.16以上。就进一步提高绝缘

材料的研磨速度的观点而言,所述价数的比例优选为0.50以下。

[0040] 第2粒子的粒径优选为小于第1粒子的粒径。第1粒子及第2粒子的粒径的大小关系能够根据复合粒子的SEM图像等进行判别。通常,在粒径小的粒子中,与粒径大的粒子相比,每单位质量的表面积大,因此反应活性高。另一方面,与粒径大的粒子相比,粒径小的粒子的机械作用(机械研磨力)小。但是,在本实施方式中,即使在第2粒子的粒径小于第1粒子的粒径的情况下,也可显现出第1粒子及第2粒子的协同效应,能够容易兼顾优异的反应活性及机械作用。

[0041] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第1粒子的粒径的下限优选为15nm以上,更优选为25nm以上,进一步优选为35nm以上,尤其优选为40nm以上,极其优选为50nm以上,非常优选为80nm以上,更进一步优选为100nm以上。就提高磨粒的分散性的观点及容易抑制对被研磨面造成损伤的观点而言,第1粒子的粒径的上限优选为1000nm以下,更优选为800nm以下,进一步优选为600nm以下,尤其优选为400nm以下,极其优选为300nm以下,非常优选为200nm以下,更进一步优选为150nm以下。就所述观点而言,第1粒子的粒径更优选为15~1000nm。第1粒子的平均粒径(平均二次粒径)也可为上述范围。

[0042] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第2粒子的粒径的下限优选为1nm以上,更优选为2nm以上,进一步优选为3nm以上。就提高磨粒的分散性的观点及容易抑制对被研磨面造成损伤的观点而言,第2粒子的粒径的上限优选为50nm以下,更优选为30nm以下,进一步优选为25nm以下,尤其优选为20nm以下,极其优选为15nm以下,非常优选为10nm以下。就所述观点而言,第2粒子的粒径更优选为1~50nm。第2粒子的平均粒径(平均二次粒径)也可为上述范围。

[0043] 浆料中的磨粒(包含复合粒子及游离粒子的磨粒整体)的平均粒径(平均二次粒径)优选为下述范围。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,磨粒的平均粒径的下限优选为16nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为30nm以上,尤其优选为40nm以上,极其优选为50nm以上,非常优选为100nm以上,更进一步优选为120nm以上,进一步更优选为140nm以上。就提高磨粒的分散性的观点及容易抑制对被研磨面造成损伤的观点而言,磨粒的平均粒径的上限优选为1050nm以下,更优选为1000nm以下,进一步优选为800nm以下,尤其优选为600nm以下,极其优选为500nm以下,非常优选为400nm以下,更进一步优选为300nm以下,进一步更优选为200nm以下,尤其优选为160nm以下,极其优选为155nm以下。就所述观点而言,磨粒的平均粒径更优选为16~1050nm。

[0044] 平均粒径例如能够使用光衍射散射式粒度分布计(例如,Beckman Coulter股份有限公司制造、商品名:N5,或者Microtrac BEL股份有限公司制造、商品名:Microtrac MT3300EXII)进行测定。

[0045] 浆料中的磨粒的 $\zeta$ 电位(Zeta potential)(磨粒整体的 $\zeta$ 电位)优选为下述范围。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,磨粒的 $\zeta$ 电位优选为+10mV以上,更优选为+20mV以上,进一步优选为+25mV以上,尤其优选为+30mV以上,极其优选为+40mV以上,非常优选为+50mV以上。磨粒的 $\zeta$ 电位的上限并无特别限定,例如为+200mV以下。

[0046] 第1粒子能够具有负的 $\zeta$ 电位。第2粒子能够具有正的 $\zeta$ 电位。

[0047] 所谓 $\zeta$ 电位,是表示粒子的表面电位。 $\zeta$ 电位例如能够使用动态光散射式 $\zeta$ 电位测定装置(例如,Beckman Coulter股份有限公司制造、商品名:DeLsaNano C)进行测定。粒子的 $\zeta$

电位能够使用添加剂进行调整。例如,通过使单羧酸(例如,乙酸)与含有铈氧化物的粒子接触,能够获得具有正的 $\zeta$ 电位的粒子。并且,通过使磷酸二氢铵、具有羧基的材料(例如,聚丙烯酸)等与含有铈氧化物的粒子接触,能够获得具有负的 $\zeta$ 电位的粒子。

[0048] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第1粒子优选为包含选自自由硅(Si)、钒(V)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、银(Ag)、铟(In)、锡(Sn)、稀土元素(稀土金属元素)、钨(W)及铋(Bi)组成的组中的至少一种金属(以下,称为“金属m”)。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,金属m优选为包含选自自由钪(Sc)及镧系元素(lanthanoid)组成的组中的至少一种作为稀土元素。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,金属m优选为包含选自自由铈(Ce)、镨(Pr)、铕(Eu)、铽(Tb)及镱(Yb)组成的组中的至少一种作为镧系元素。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,金属m优选为包含稀土元素,更优选为包含镧系元素,进一步优选为包含铈。

[0049] 第1粒子可包含有机化合物,也可包含高分子化合物(聚合物)。作为高分子化合物,可列举:聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚酰胺酰亚胺、环氧树脂、聚偏二氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚酯、聚醚砜、聚乳酸、乙基纤维素树脂、丙烯酸树脂等。

[0050] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第2粒子的金属M优选为包含稀土金属,更优选为包含镧系元素,进一步优选为包含铈。作为镧系元素,能够使用选自自由铈、镨、铕、铽、镱及镧组成的组中的至少一种。

[0051] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第2粒子优选为包含金属氢氧化物,更优选为包含含有铈的氢氧化物(铈氢氧化物)。包含铈氢氧化物的磨粒与由二氧化硅、铈氧化物等构成的粒子相比,通过羟基的作用而与绝缘材料(例如,氧化硅)的反应性(化学作用)高,能够以更高速的研磨速度对绝缘材料进行研磨。铈氢氧化物例如为包含铈离子与至少一个氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )的化合物。铈氢氧化物也可包含氢氧根离子以外的阴离子(例如,硝酸根离子 $\text{NO}_3^-$ 及硫酸根离子 $\text{SO}_4^{2-}$ )。例如,铈氢氧化物也可包含键合于铈离子的阴离子(例如,硝酸根离子 $\text{NO}_3^-$ 及硫酸根离子 $\text{SO}_4^{2-}$ )。

[0052] 铈氢氧化物能够通过使铈盐与碱源(碱)进行反应而制作。铈氢氧化物能够通过将铈盐与碱液(例如,碱性水溶液)混合而制作。铈氢氧化物能够通过将铈盐溶液(例如,铈盐水溶液)与碱液混合而获得。作为铈盐,可列举 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 、 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4$ 等。

[0053] 认为根据铈氢氧化物的制造条件等而生成包含 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ (式中, $a+b\times c=4$ )的粒子(另外,这种粒子也为铈氢氧化物),所述 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ 由铈离子、1~3个氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )及1~3个阴离子( $\text{X}^c$ )构成。并且认为,在 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ 中,吸电子性的阴离子( $\text{X}^c$ )发挥作用而使氢氧根离子的反应性提高,且随着 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ 的存在量增加,研磨速度提高。作为阴离子( $\text{X}^c$ ),例如可列举 $\text{NO}_3^-$ 及 $\text{SO}_4^{2-}$ 。认为,包含铈氢氧化物的粒子不仅可包含 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ ,而且也可包含 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、 $\text{CeO}_2$ 等。

[0054] 关于包含铈氢氧化物的粒子含有 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ ,能够利用如下方法来确认:利用纯水将粒子充分清洗后,使用FT-IR ATR法(Fourier transform Infra Red Spectrometer Attenuated Total Reflection法,傅里叶变换红外分光光度计全反射测定法)而检测出相当于阴离子( $\text{X}^c$ )的波峰。也能够利用X射线光子分光法来确认阴离子( $\text{X}^c$ )的存在。

[0055] 关于本实施方式所涉及的浆料的磨粒,就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点

而言,优选为如下方式:第2粒子的粒径小于第1粒子的粒径,且第1粒子含有铈氧化物,第2粒子含有选自自由铈氧化物及铈氢氧化物组成的组中的至少一种铈化合物。作为如此提高绝缘材料的研磨速度的理由,例如可列举下述理由。但是,其理由并不限定于下述。

[0056] 即,含有铈氧化物并且具有大于第2粒子的粒径的第1粒子与第2粒子相比,对于绝缘材料的机械作用(机械性)强。另一方面,含有铈化合物并且具有小于第1粒子的粒径的第2粒子与第1粒子相比,对于绝缘材料的机械作用小,但因粒子整体的比表面积(每单位质量的表面积)大,因此对于绝缘材料的化学作用(化学性)强。如此,通过并用机械作用强的第1粒子及化学作用强的第2粒子,容易获得提高研磨速度的协同效应。

[0057] 包含第1粒子及第2粒子的复合粒子能够通过如下方式等而获得:使用均化器、高压均质机(nanomizer)、球磨机、珠磨机、超声波处理机等使第1粒子与第2粒子接触;使具有彼此相反的电荷的第1粒子与第2粒子接触;以及在粒子的含量少的状态下使第1粒子与第2粒子接触。

[0058] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第1粒子中的铈氧化物的含量的下限以第1粒子整体(浆料中所含的第1粒子整体。以下相同)为基准,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,尤其优选为95质量%以上。第1粒子也可为实质上由铈氧化物构成的方式(实质上第1粒子的100质量%为铈氧化物的方式)。

[0059] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第2粒子中的铈化合物的含量的下限以第2粒子整体(浆料中所含的第2粒子整体。以下相同)为基准,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,尤其优选为95质量%以上。第2粒子也可为实质上由铈化合物构成的方式(实质上第2粒子的100质量%为铈化合物的方式)。

[0060] 通过在使特定波长的光透过浆料时利用分光光度计而获得的下述式的吸光度的值,能够推断第2粒子的含量。即,在粒子吸收特定波长的光的情况下,包含该粒子的区域的透光率减少。透光率不仅因粒子的吸收而减少,而且也因散射而减少,但在第2粒子中,散射的影响小。因此,在本实施方式中,能够通过利用下述式算出的吸光度的值来推断第2粒子的含量。

[0061]  $\text{吸光度} = -\text{LOG}_{10}(\text{透光率}[\%]/100)$

[0062] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,磨粒中的第1粒子的含量的下限以磨粒整体(浆料中所含的磨粒整体。以下相同)为基准,优选为50质量%以上,更优选为超过50质量%,进一步优选为60质量%以上,尤其优选为70质量%以上,极其优选为75质量%以上,非常优选为80质量%以上,更进一步优选为85质量%以上,进一步更优选为90质量%以上。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,磨粒中的第1粒子的含量的上限以磨粒整体为基准,优选为95质量%以下,更优选为93质量%以下,进一步优选为91质量%以下。就所述观点而言,磨粒中的第1粒子的含量以磨粒整体为基准,更优选为50~95质量%。

[0063] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,磨粒中的第2粒子的含量的下限以磨粒整体(浆料中所含的磨粒整体)为基准,优选为5质量%以上,更优选为7质量%以上,进一步优选为9质量%以上。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,磨粒中的第2粒子的含量的上限以磨粒整体为基准,优选为50质量%以下,更优选为小于50质量%,进一步优选为40质量%以下,尤其优选为30质量%以下,极其优选为20质量%以下,非常优选为10质量%以下。就所述观点而言,磨粒中的第2粒子的含量以磨粒整体为基准,更优选为5~

50质量%。

[0064] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,磨粒中的铈氧化物的含量的下限以磨粒整体(浆料中所含的磨粒整体)为基准,优选为50质量%以上,更优选为超过50质量%,进一步优选为60质量%以上,尤其优选为70质量%以上,极其优选为75质量%以上,非常优选为80质量%以上,更进一步优选为85质量%以上,进一步更优选为90质量%以上。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,磨粒中的铈氧化物的含量的上限以磨粒整体为基准,优选为95质量%以下,更优选为93质量%以下,进一步优选为91质量%以下。就所述观点而言,磨粒中的铈氧化物的含量以磨粒整体为基准,更优选为50~95质量%。

[0065] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,磨粒中的铈氢氧化物的含量的下限以磨粒整体(浆料中所含的磨粒整体)为基准,优选为5质量%以上,更优选为7质量%以上,进一步优选为9质量%以上。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,磨粒中的铈氢氧化物的含量的上限以磨粒整体为基准,优选为50质量%以下,更优选为小于50质量%,进一步优选为40质量%以下,尤其优选为30质量%以下,极其优选为20质量%以下,非常优选为10质量%以下。就所述观点而言,磨粒中的铈氢氧化物的含量以磨粒整体为基准,更优选为5~50质量%。

[0066] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第1粒子的含量的下限以第1粒子及第2粒子的合计量为基准,优选为50质量%以上,更优选为超过50质量%,进一步优选为60质量%以上,尤其优选为70质量%以上,极其优选为75质量%以上,非常优选为80质量%以上,更进一步优选为85质量%以上,进一步更优选为90质量%以上。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第1粒子的含量的上限以第1粒子及第2粒子的合计量为基准,优选为95质量%以下,更优选为93质量%以下,进一步优选为91质量%以下。就所述观点而言,第1粒子的含量以第1粒子及第2粒子的合计量为基准,更优选为50~95质量%。

[0067] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第2粒子的含量的下限以第1粒子及第2粒子的合计量为基准,优选为5质量%以上,更优选为7质量%以上,进一步优选为9质量%以上。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,第2粒子的含量的上限以第1粒子及第2粒子的合计量为基准,优选为50质量%以下,更优选为小于50质量%,进一步优选为40质量%以下,尤其优选为30质量%以下,极其优选为20质量%以下,非常优选为10质量%以下。就所述观点而言,第2粒子的含量以第1粒子及第2粒子的合计量为基准,更优选为5~50质量%。

[0068] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,浆料中的第1粒子的含量的下限以浆料的总质量为基准,优选为0.005质量%以上,更优选为0.008质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上,尤其优选为0.05质量%以上,极其优选为0.07质量%以上,非常优选为0.08质量%以上。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点及提高浆料的保存稳定性的观点而言,浆料中的第1粒子的含量的上限以浆料的总质量为基准,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,尤其优选为0.5质量%以下,极其优选为0.3质量%以下,非常优选为0.1质量%以下,更进一步优选为0.09质量%以下,进一步更优选为0.085质量%以下。就所述观点而言,浆料中的第1粒子的含量以浆料的总质量为基准,更优选为0.005~5质量%。

[0069] 就进一步提高磨粒与被研磨面的化学相互作用而进一步提高绝缘材料的研磨速

度的观点而言,浆料中的第2粒子的含量的下限以浆料的总质量为基准,优选为0.005质量%以上,更优选为0.008质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上,尤其优选为0.012质量%以上,极其优选为0.015质量%以上,非常优选为0.016质量%以上。就容易避免磨粒的凝聚、并且磨粒与被研磨面的化学相互作用更良好、且容易有效地利用磨粒的特性的观点而言,浆料中的第2粒子的含量的上限以浆料的总质量为基准,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,尤其优选为0.5质量%以下,极其优选为0.1质量%以下,非常优选为0.05质量%以下,更进一步优选为0.04质量%以下,进一步更优选为0.035质量%以下,进一步更优选为0.03质量%以下,尤其优选为0.02质量%以下,极其优选为0.018质量%以下。就所述观点而言,浆料中的第2粒子的含量以浆料的总质量为基准,更优选为0.005~5质量%。

[0070] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,浆料中的铈氧化物的含量的下限以浆料的总质量为基准,优选为0.005质量%以上,更优选为0.008质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上,尤其优选为0.05质量%以上,极其优选为0.07质量%以上,非常优选为0.08质量%以上。就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点及提高浆料的保存稳定性的观点而言,浆料中的铈氧化物的含量的上限以浆料的总质量为基准,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,尤其优选为0.5质量%以下,极其优选为0.3质量%以下,非常优选为0.1质量%以下,更进一步优选为0.09质量%以下,进一步更优选为0.085质量%以下。就所述观点而言,浆料中的铈氧化物的含量以浆料的总质量为基准,更优选为0.005~5质量%。

[0071] 就进一步提高磨粒与被研磨面的化学相互作用而进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,浆料中的铈氢氧化物的含量的下限以浆料的总质量为基准,优选为0.005质量%以上,更优选为0.008质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上,尤其优选为0.012质量%以上,极其优选为0.015质量%以上,非常优选为0.016质量%以上。就容易避免磨粒的凝聚、并且磨粒与被研磨面的化学相互作用更良好、且容易有效地利用磨粒的特性的观点而言,浆料中的铈氢氧化物的含量的上限以浆料的总质量为基准,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,尤其优选为0.5质量%以下,极其优选为0.1质量%以下,非常优选为0.05质量%以下,更进一步优选为0.04质量%以下,进一步更优选为0.035质量%以下,进一步更优选为0.03质量%以下,尤其优选为0.02质量%以下,极其优选为0.018质量%以下。就所述观点而言,浆料中的铈氢氧化物的含量以浆料的总质量为基准,更优选为0.005~5质量%。

[0072] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,浆料中的磨粒的含量的下限以浆料的总质量为基准,优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.08质量%以上,尤其优选为0.1质量%以上。就提高浆料的保存稳定性的观点而言,浆料中的磨粒的含量的上限以浆料的总质量为基准,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,尤其优选为0.5质量%以下,极其优选为0.1质量%以下,非常优选为0.2质量%以下,更进一步优选为0.15质量%以下,进一步更优选为0.135质量%以下,尤其优选为0.13质量%以下。就所述观点而言,浆料中的磨粒的含量以浆料的总质量为基准,更优选为0.01~10质量%。

[0073] 本实施方式所涉及的浆料也可含有包含所述第1粒子及所述第2粒子的复合粒子

以外的其他粒子。作为这种其他粒子,例如可列举:与前述第2粒子不接触的所述第1粒子;与前述第1粒子不接触的所述第2粒子;由二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钇等构成的第3粒子(不包含第1粒子及第2粒子的粒子)。

[0074] (液态介质)

[0075] 作为液态介质,并无特别限制,优选为去离子水、超纯水等水。液态介质的含量可为除其他构成成分的含量以外的浆料的剩余部分,并无特别限定。

[0076] (任意成分)

[0077] 本实施方式所涉及的浆料也可进一步含有任意的添加剂。作为任意的添加剂,可列举具有羧基的材料(相当于聚氧化烯化合物或水溶性高分子的化合物除外)、聚氧化烯化合物、水溶性高分子、氧化剂(例如,过氧化氢)、分散剂(例如,磷酸系无机盐)等。各添加剂能够单独使用一种或者将两种以上组合使用。

[0078] 作为具有羧基的材料,可列举:乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等单羧酸;乳酸、苹果酸、柠檬酸等羟基酸;丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸等二羧酸;聚丙烯酸、聚马来酸等多羧酸;精氨酸、组氨酸、赖氨酸等氨基酸等。

[0079] 作为聚氧化烯化合物,可列举聚烷二醇、聚氧化烯衍生物等。

[0080] 作为聚烷二醇,可列举聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等。作为聚烷二醇,优选选自由聚乙二醇及聚丙二醇组成的组中的至少一种,更优选聚乙二醇。

[0081] 聚氧化烯衍生物例如为在聚烷二醇中导入有官能团或取代基的化合物、或在有机化合物上加成有聚环氧烷的化合物。作为所述官能团或取代基,例如可列举烷基醚基、烷基苯基醚基、苯基醚基、苯乙烯化苯基醚基、甘油基醚基、烷基胺基、脂肪酸酯基及二醇酯基。作为聚氧化烯衍生物,例如可列举聚氧乙烷基醚、聚氧乙烷双酚醚(例如,日本乳化剂股份有限公司制造、BA二醇系列)、聚氧乙烷苯乙烯化苯基醚(例如,花王股份有限公司制造、Emulgen系列)、聚氧乙烷烷基苯基醚(例如,第一工业制药股份有限公司制造、Noigen EA系列)、聚氧化烯聚甘油基醚(例如,阪本药品工业股份有限公司制造、SC-E系列及SC-P系列)、聚氧乙烷脱水山梨糖醇脂肪酸酯(例如,第一工业制药股份有限公司制造、Sorgen TW系列)、聚氧乙烷脂肪酸酯(例如,花王股份有限公司制造、Emanon系列)、聚氧乙烷烷基胺(例如,第一工业制药股份有限公司制造、Amiradine D)、以及加成有聚环氧烷的其他化合物(例如,日信化学工业股份有限公司制造、Surfynol 465、以及日本乳化剂股份有限公司制造、TMP系列)。

[0082] 所谓“水溶性高分子”,定义为相对于100g水而溶解0.1g以上的高分子。相当于所述聚氧化烯化合物的高分子并不包含于“水溶性高分子”中。作为水溶性高分子,并无特别限制,可列举:聚丙烯酰胺、聚二甲基丙烯酰胺等丙烯酸系聚合物;羧甲基纤维素、琼脂、卡德兰胶(curdlan)、糊精、环糊精、普鲁兰多糖(pullulan)等多糖类;聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯醛(polyacrolein)等乙烯基系聚合物;聚甘油、聚甘油衍生物等甘油系聚合物;聚乙二醇等。

[0083] (浆料的特性)

[0084] 就进一步提高绝缘材料的研磨速度的观点而言,本实施方式所涉及的浆料的pH的下限优选为2.0以上,更优选为2.5以上,进一步优选为2.8以上,尤其优选为3.0以上,极其优选为3.2以上,非常优选为3.5以上,更进一步优选为4.0以上,进一步更优选为4.1以上。

就进一步提高浆料的保存稳定性的观点而言,pH的上限优选为7.0以下,更优选为6.5以下,进一步优选为6.0以下,尤其优选为5.0以下,极其优选为4.8以下,非常优选为4.7以下,更进一步优选为4.6以下,进一步更优选为4.5以下,尤其优选为4.4以下。就所述观点而言,pH更优选为2.0~7.0。将浆料的pH定义为液温25℃下的pH。

[0085] 浆料的pH能够通过无机酸、有机酸等酸成分;氨、氢氧化钠、四甲基氢氧化铵(TMAH)、咪唑、烷醇胺等碱成分等来调整。并且,为了使pH稳定化,也可添加缓冲剂。并且,也可制成缓冲液(包含缓冲剂的液体)来添加缓冲剂。作为这种缓冲液,可列举乙酸盐缓冲液、邻苯二甲酸盐缓冲液等。

[0086] 本实施方式所涉及的浆料的pH能够利用pH计(例如,东亚DKK股份有限公司制造的型号PHL-40)进行测定。具体而言,例如在使用邻苯二甲酸盐pH缓冲液(pH:4.01)及中性磷酸盐pH缓冲液(pH:6.86)作为标准缓冲液而对pH计进行2点校正后,将pH计的电极放入浆料中,测定经过2分钟以上而稳定后的值。标准缓冲液及浆料的液温均设为25℃。

[0087] 在使用本实施方式所涉及的浆料作为CMP研磨液的情况下,可将研磨液的构成成分制成一液式研磨液而进行保存,也可制成以将包含磨粒及液态介质的浆料(第1液体)与包含添加剂及液态介质的添加液(第2液体)混合而成为所述研磨液的方式,将所述研磨液的构成成分分为浆料与添加液的多液式(例如,二液式)的研磨液组而保存。添加液例如也可包含氧化剂。所述研磨液的构成成分也可制成分为三液以上的研磨液组而保存。

[0088] 在所述研磨液组中,在即将研磨之前或研磨时将浆料及添加液进行混合而制作研磨液。并且,一液式研磨液可制成使液态介质的含量减少的研磨液用储存液而保存,并且在研磨时利用液态介质进行稀释而使用。多液式的研磨液组可制成使液态介质的含量减少的浆料用储存液及添加液用储存液而保存,并且在研磨时利用液态介质进行稀释而使用。

[0089] <研磨方法>

[0090] 本实施方式所涉及的研磨方法(基体的研磨方法等)包括使用所述浆料对被研磨面(基体的被研磨面等)进行研磨的研磨工序。研磨工序中的浆料也可为将所述研磨液组中的浆料与添加液混合而获得的研磨液。

[0091] 在研磨工序中,例如在将具有被研磨材料的基体的该被研磨材料按压于研磨平台的研磨垫(研磨布)上的状态下,将所述浆料供给至被研磨材料与研磨垫之间,使基体与研磨平台相对移动而对被研磨材料的被研磨面进行研磨。在研磨工序中,例如通过研磨而将被研磨材料的至少一部分去除。

[0092] 作为研磨对象的基体可列举被研磨基板等。作为被研磨基板,例如可列举在与半导体元件制造相关的基板(例如,形成有STI图案、栅极图案、配线图案等的半导体基板)上形成有被研磨材料的基体。作为被研磨材料可列举氧化硅等绝缘材料等。被研磨材料可为单一材料,也可为多种材料。在多种材料露出于被研磨面的情况下,能够将这些视为被研磨材料。被研磨材料可为膜状(被研磨膜),也可为氧化硅膜等绝缘膜等。

[0093] 利用所述浆料对形成于这种基板上的被研磨材料(例如,氧化硅等绝缘材料)进行研磨,将多余的部分去除,由此能够消除被研磨材料表面的凹凸,从而获得被研磨材料的表面整体平滑的面。

[0094] 在本实施方式所涉及的研磨方法中,作为研磨装置,能够使用包含可保持具有被研磨面的基体的固定器及可贴附研磨垫的研磨平台的通常的研磨装置。在固定器及研磨平

台上分别安装有转速可变更的马达等。作为研磨装置,例如能够使用荏原制作所股份有限公司制造的研磨装置:F-REX300或APPLIED MATERIALS公司制造的研磨装置:MIRRA。

[0095] 作为研磨垫,能够使用通常的无纺布、发泡体、非发泡体等。作为研磨垫的材质,能够使用聚氨酯、丙烯酸树脂、聚酯、丙烯酸-酯共聚物、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚4-甲基戊烯、纤维素、纤维素酯、聚酰胺(例如,尼龙(商标名)及芳族聚酰胺)、聚酰亚胺、聚酰亚胺酰胺、聚硅氧烷共聚物、环氧乙烷化合物、酚醛树脂、聚苯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂等树脂。作为研磨垫的材质,尤其就研磨速度及平坦性更优异的观点而言,优选自由发泡聚氨酯及非发泡聚氨酯组成的组中的至少一种。优选对研磨垫实施可积存浆料那样的槽加工。

[0096] 研磨条件并无限制,为了使基体不会飞出,研磨平台的旋转速度的上限优选为 $200\text{min}^{-1}$ ( $\text{min}^{-1}=\text{rpm}$ )以下,就容易抑制产生研磨损伤的观点而言,对基体施加的研磨压力(加工负荷)的上限优选为 $100\text{kPa}$ 以下。优选在进行研磨的期间,利用泵等将浆料连续地供给至研磨垫。该供给量并无限制,优选研磨垫的表面始终由浆料覆盖。

[0097] 本实施方式优选用于对包含氧化硅的被研磨面进行研磨。根据本实施方式,能够提供一种浆料在包含氧化硅的被研磨面的研磨中的用途。本实施方式能够在STI的形成及层间绝缘材料的高速研磨中适宜地使用。绝缘材料(例如,氧化硅)的研磨速度的下限优选为 $850\text{nm}/\text{min}$ 以上,更优选为 $900\text{nm}/\text{min}$ 以上,进一步优选为 $1000\text{nm}/\text{min}$ 以上。

[0098] 本实施方式也能够用于前金属绝缘材料的研磨中。作为前金属绝缘材料,可列举氧化硅、磷-硅酸盐玻璃、硼-磷-硅酸盐玻璃、氧氟化硅、氟化非晶碳等。

[0099] 本实施方式也能够应用于氧化硅等绝缘材料以外的材料中。作为这种材料,可列举:Hf系、Ti系、Ta系氧化物等高介电常数材料;硅、非晶硅、SiC、SiGe、Ge、GaN、GaP、GaAs、有机半导体等半导体材料;GeSbTe等相变材料;ITO等无机导电材料;聚酰亚胺系、聚苯并噁唑系、丙烯酸系、环氧系、酚系等聚合物树脂材料等。

[0100] 本实施方式不仅能够应用于膜状的研磨对象中,而且也能够应用于由玻璃、硅、SiC、SiGe、Ge、GaN、GaP、GaAs、蓝宝石、塑料等构成的各种基板中。

[0101] 本实施方式不仅能够用于半导体元件的制造中,而且也能够用于TFT、有机EL等图像显示装置;光掩模、透镜、棱镜、光纤、单晶闪烁体等光学组件;光开关元件、光波导等光学元件;固体激光、蓝色激光LED等发光元件;磁盘、磁头等磁存储装置等的制造中。

[0102] 实施例

[0103] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于下述实施例。

[0104] <铈氧化物浆料的准备>

[0105] 将包含铈氧化物的粒子(第1粒子。以下,称为“铈氧化物粒子”)与和光纯药工业股份有限公司制造的商品名:磷酸二氢铵(分子量:97.99)混合而制备了含有5.0质量%(固体成分含量)的铈氧化物粒子的铈氧化物浆料(pH:7)。磷酸二氢铵的调配量以铈氧化物粒子的总量为基准而调整为1质量%。

[0106] 在Microtrac BEL股份有限公司制造的商品名:Microtrac MT3300EXII内投入适量的铈氧化物浆料,测定了铈氧化物粒子的平均粒径。获得所显示的平均粒径值作为平均粒径(平均二次粒径)。铈氧化物浆料中的铈氧化物粒子的平均粒径为 $145\text{nm}$ 。

[0107] 在Beckman Coulter股份有限公司制造的商品名:DeLsaNano C内投入适量的铈氧化物浆料,在 $25^\circ\text{C}$ 下进行了两次测定。获得所显示的 $\zeta$ 电位的平均值作为 $\zeta$ 电位。铈氧化物浆

料中的铈氧化物粒子的 $\zeta$ 电位为-55mV。

[0108] <铈氢氧化物浆料的准备>

[0109] (铈氢氧化物的合成)

[0110] 将480g的 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  50质量%水溶液(日本化学产业股份有限公司制造、商品名:CAN50液)与7450g的纯水进行混合而获得溶液。接着,一边对该溶液进行搅拌,一边以5mL/min的混合速度滴加750g的咪唑水溶液(10质量%水溶液、1.47mol/L),获得包含铈氢氧化物的沉淀物。在温度为20℃、搅拌速度为500 $\text{min}^{-1}$ 下进行了铈氢氧化物的合成。使用叶片部全长为5cm的3叶式斜桨(three-vane pitch paddle)进行了搅拌。

[0111] 对所获得的沉淀物(包含铈氢氧化物的沉淀物)进行离心分离(4000 $\text{min}^{-1}$ 、5分钟)后,利用倾析将液相去除,由此实施了固液分离。将通过固液分离而获得的粒子10g与水990g进行混合后,使用超声波清洗机使粒子分散于水中,制备了含有包含铈氢氧化物的粒子(第2粒子。以下,称为“铈氢氧化物粒子”)的铈氢氧化物浆料(粒子的含量:1.0质量%)。

[0112] (平均粒径的测定)

[0113] 使用Beckman Coulter股份有限公司制造的商品名:N5测定了铈氢氧化物浆料中的铈氢氧化物粒子的平均粒径(平均二次粒径),其结果为10nm。测定方法如下。首先,将约1mL包含1.0质量%的铈氢氧化物粒子的测定样品(铈氢氧化物浆料。水分散液)放入1cm见方的槽中之后,将槽设置于N5内。将N5的软件的测定样品信息的折射率设定为1.333,将粘度设定为0.887 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,在25℃下进行测定,读取显示的值作为单峰大小均值(Unimodal Size Mean)。

[0114] ( $\zeta$ 电位的测定)

[0115] 在Beckman Coulter股份有限公司制造的商品名:DeLsaNano C内投入适量的铈氢氧化物浆料,在25℃下进行了两次测定。获得所显示的 $\zeta$ 电位的平均值作为 $\zeta$ 电位。铈氢氧化物浆料中的铈氢氧化物粒子的 $\zeta$ 电位为+50mV。

[0116] (铈氢氧化物粒子的结构分析)

[0117] 采取适量的铈氢氧化物浆料,进行真空干燥而对铈氢氧化物粒子进行分离后,利用纯水充分地进行清洗而获得试样。关于所获得的试样,通过FT-IR ATR法进行了测定,其结果,除了观测到基于氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )的波峰以外,也观测到基于硝酸根离子( $\text{NO}_3^-$ )的波峰。并且,关于相同的试样,进行了对氮的XPS(N-XPS)测定,其结果,未观测到基于 $\text{NH}_4^+$ 的波峰,而观测到基于硝酸根离子的波峰。根据这些结果,可确认到铈氢氧化物粒子含有至少一部分具有与铈元素键合的硝酸根离子的粒子。并且,因铈氢氧化物粒子的至少一部分中含有具有与铈元素键合的氢氧根离子的粒子,因此可确认到铈氢氧化物粒子含有铈氢氧化物。根据这些结果,可确认到铈的氢氧化物包含与铈元素键合的氢氧根离子。

[0118] <浆料的制备>

[0119] (实施例1)

[0120] 使用两叶片的搅拌叶片,一边以300rpm的转速进行搅拌,一边将所述铈氢氧化物浆料25g与离子交换水1935g混合而获得混合液。接着,一边搅拌所述混合液,一边将所述铈氢氧化物浆料40g与所述混合液混合之后,一边使用SND股份有限公司制造的超声波清洗机(装置名:US-105)照射超声波,一边进行了搅拌。由此,制备了含有包含铈氧化物粒子及与该铈氧化物粒子接触的铈氢氧化物粒子的复合粒子的试验用浆料(铈氧化物粒子的含量:

0.1质量%、铈氢氧化物粒子的含量:0.0125质量%)。

[0121] (实施例2)

[0122] 使用两叶片的搅拌叶片,一边以300rpm的转速进行搅拌,一边将所述铈氢氧化物浆料30g与离子交换水1930g混合而获得混合液。接着,一边搅拌所述混合液,一边将所述铈氧化物浆料40g与所述混合液混合之后,一边使用SND股份有限公司制造的超声波清洗机(装置名:US-105)照射超声波,一边进行了搅拌。由此,制备了除了含有包含铈氧化物粒子及与该铈氧化物粒子接触的铈氢氧化物粒子的复合粒子以外,也含有与铈氧化物粒子不接触的铈氢氧化物粒子(游离粒子)的试验用浆料(铈氧化物粒子的含量:0.1质量%、铈氢氧化物粒子的含量:0.015质量%)。

[0123] (实施例3)

[0124] 使用两叶片的搅拌叶片,一边以300rpm的转速进行搅拌,一边将所述铈氢氧化物浆料35g与离子交换水1925g混合而获得混合液。接着,一边搅拌所述混合液,一边将所述铈氧化物浆料40g与所述混合液混合之后,一边使用SND股份有限公司制造的超声波清洗机(装置名:US-105)照射超声波,一边进行了搅拌。由此,制备了除了含有包含铈氧化物粒子及与该铈氧化物粒子接触的铈氢氧化物粒子的复合粒子以外,也含有与铈氧化物粒子不接触的铈氢氧化物粒子(游离粒子)的试验用浆料(铈氧化物粒子的含量:0.1质量%、铈氢氧化物粒子的含量:0.0175质量%)。

[0125] (实施例4)

[0126] 使用两叶片的搅拌叶片,一边以300rpm的转速进行搅拌,一边将所述铈氢氧化物浆料40g与离子交换水1920g混合而获得混合液。接着,一边搅拌所述混合液,一边将所述铈氧化物浆料40g与所述混合液混合之后,一边使用SND股份有限公司制造的超声波清洗机(装置名:US-105)照射超声波,一边进行了搅拌。由此,制备了除了含有包含铈氧化物粒子及与该铈氧化物粒子接触的铈氢氧化物粒子的复合粒子以外,也含有与铈氧化物粒子不接触的铈氢氧化物粒子(游离粒子)的试验用浆料(铈氧化物粒子的含量:0.1质量%、铈氢氧化物粒子的含量:0.02质量%)。

[0127] (比较例1)

[0128] 使用两叶片的搅拌叶片,一边以300rpm的转速进行搅拌,一边将所述铈氧化物浆料40g与离子交换水1960g混合之后,一边使用SND股份有限公司制造的超声波清洗机(装置名:US-105)照射超声波,一边进行了搅拌。由此,制备了含有铈氧化物粒子的试验用浆料(铈氧化物粒子的含量:0.1质量%)。

[0129] (比较例2)

[0130] 使用两叶片的搅拌叶片,一边以300rpm的转速进行搅拌,一边将所述铈氢氧化物浆料200g与离子交换水1800g混合之后,一边使用SND股份有限公司制造的超声波清洗机(装置名:US-105)照射超声波,一边进行了搅拌。由此,制备了含有铈氢氧化物粒子的试验用浆料(铈氢氧化物粒子的含量:0.1质量%)。

[0131] <价数的测定>

[0132] 使用Beckman Coulter股份有限公司制造的离心分离机(商品名:Optima MAX-TL)以离心加速度 $1.1 \times 10^4$ G对试验用浆料进行30分钟处理,由此将固相及液相(上清液)进行了分离。去除液相之后,将固相在25℃下真空干燥24小时,由此获得测定试样。利用X射线光

电子分光法测定了该测定试样中的磨粒中所含的铈的价数。

[0133] 作为X射线光电子分光法(XPS)的测定装置,使用了Thermo Fisher Scientific制造的商品名“K-Alpha”。测定条件为如下所述。

[0134] [XPS条件]

[0135] 通能:100eV

[0136] 累计次数:10次

[0137] 结合能:870~930eV的范围

[0138] 激发X射线:单色(monochromatic)Al K $\alpha$ 1,2射线(1486.6eV)

[0139] X射线直径:200 $\mu$ m

[0140] 光电子脱出角度:45°

[0141] 接着,关于铈的价数,使用装置附带的分析软件,将起因于三价的波形与起因于四价的波形进行了分离。波形分离是依照文献“表面科学(Surface Science)(第563卷(2004)p.74-82)”中记载的方法进行的。而且,基于下述式,求出三价的比例。将测定结果示于表1中。

[0142] 三价的比例 = (三价的量[at%]) / (三价的量[at%] + 四价的量[at%])

[0143] <pH的测定>

[0144] 使用东亚DKK股份有限公司制造的型号PHL-40测定了试验用浆料的pH。将测定结果示于表1中。

[0145] <磨粒的 $\zeta$ 电位的测定>

[0146] 在Beckman Coulter股份有限公司制造的商品名“DelsaNano C”内投入了适量的试验用浆料。在25℃下进行两次测定,采用了所显示的 $\zeta$ 电位的平均值。将测定结果示于表1中。

[0147] <磨粒的平均粒径的测定>

[0148] 在Microtrac BEL股份有限公司制造的商品名:Microtrac MT3300EXII内投入适量的实施例1~实施例4及比较例1的各试验用浆料,进行了磨粒的平均粒径的测定。并且,在Beckman Coulter股份有限公司制造的商品名:N5内投入适量的比较例2的试验用浆料,进行了磨粒的平均粒径的测定。获得所显示的各平均粒径值作为磨粒的平均粒径(平均二次粒径)。将测定结果示于表1中。

[0149] <研磨速度的测定>

[0150] 将所述试验用浆料中的磨粒的含量(粒子的合计量)调整(利用离子交换水进行稀释)为0.1质量%而获得CMP研磨液。使用该CMP研磨液,在下述研磨条件下对被研磨基板进行了研磨。CMP研磨液中的价数、pH、磨粒的 $\zeta$ 电位及平均粒径的值与上述试验用浆料的值相等。

[0151] [CMP研磨条件]

[0152] 研磨装置:MIRRA(APPLIED MATERIALS公司制造)

[0153] CMP研磨液的流量:200mL/min

[0154] 被研磨基板:作为未形成图案的毯覆式晶圆(blanket wafer),使用了在硅基板上具有利用等离子体CVD法而形成的厚度2 $\mu$ m的氧化硅膜的被研磨基板。

[0155] 研磨垫:具有独立气泡的发泡聚氨酯树脂(日本陶氏化学(Dow Chemical)股份有

限公司制造,型号IC1010)

[0156] 研磨压力:13kPa (2.0psi)

[0157] 被研磨基板及研磨平台的转速:被研磨基板/研磨平台=93/87rpm

[0158] 研磨时间:1min

[0159] 晶圆的清洗:在CMP处理之后,一边施加超声波,一边利用水进行清洗,进一步通过旋转干燥器使其干燥。

[0160] 由下述式求出在所述条件下经研磨及清洗的氧化硅膜的研磨速度( $\text{SiO}_2\text{RR}$ )。将测定结果示于表1中。研磨前后的氧化硅膜的膜厚差通过使用光干涉式膜厚测定装置(Filmetrics股份有限公司制造、商品名:F80)而求出。

[0161] 研磨速度(RR) = (研磨前后的氧化硅膜的膜厚差[nm]) / (研磨时间:1[min])

[0162] [表1]

	三价的比例	pH	$\zeta$ 电位	平均粒径	研磨速度
			[mV]	[nm]	[nm/min]
实施例1	0.17	3.9	55	155	360
实施例2	0.20	3.9	52	155	401
实施例3	0.17	4.0	52	155	450
实施例4	0.16	4.1	50	155	456
比较例1	0.05	7.0	-62	145	245
比较例2	0.04	4.0	50	10	28

[0163]