

(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
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/030009 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072327
- (22) 国際出願日: 2014 年 8 月 26 日(26.08.2014)
- (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 2013-179231 2013 年 8 月 30 日(30.08.2013) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩野 友洋(IWANO Tomohiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命

ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

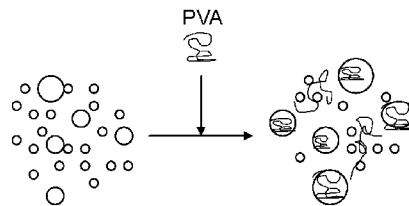
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: SLURRY, POLISHING SOLUTION SET, POLISHING SOLUTION, SUBSTRATE POLISHING METHOD, AND SUBSTRATE

(54) 発明の名称: スラリー、研磨液セット、研磨液、基体の研磨方法及び基体

[図1]



(57) Abstract: This polishing solution contains an abrasive, an additive, and water, wherein the abrasive includes a hydroxide of a tetravalent metal element, imparts a light absorbance of 1.00 or more with respect to light having a wavelength of 400 nm in a first aqueous dispersion in which the abrasive content is adjusted to 1.0 mass%, and imparts a light transmittance of 50%/cm or more with respect to light having a wavelength of 500 nm in the first aqueous dispersion. The NO₃⁻ concentration of a second aqueous dispersion obtained by keeping the first aqueous dispersion at a temperature of 60°C for 72 hours is 200 ppm or less.

(57) 要約: 砥粒と添加剤と水とを含有する研磨液であって、砥粒が、4 価金属元素の水酸化物を含み、且つ、当該砥粒の含有量を 1.0 質量%に調整した第一の水分散液において波長 400 nm の光に対して吸光度 1.00 以上を与えるものであり、且つ、前記第一の水分散液において波長 500 nm の光に対して光透過率 50%/cm 以上を与えるものであり、前記第一の水分散液を 60°C で 72 時間保持して得られる第二の水分散液の NO₃⁻濃度が 200 ppm 以下である、研磨液。



WO 2015/030009 A1

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))

明 細 書

発明の名称：

スラリー、研磨液セット、研磨液、基体の研磨方法及び基体

技術分野

[0001] 本発明は、スラリー、研磨液セット、研磨液、基体の研磨方法及び基体に関する。特に、本発明は、半導体素子の製造工程に用いられるスラリー、研磨液セット、研磨液、基体の研磨方法及び基体に関する。

背景技術

[0002] 近年の半導体素子の製造工程では、高密度化及び微細化のための加工技術の重要性が更に増している。その加工技術の一つであるCMP（ケミカル・メカニカル・ポリッシング：化学機械研磨）技術は、半導体素子の製造工程において、シャロートレンチ分離（Shallow Trench Isolation。以下、場合により「STI」という）の形成、プリメタル絶縁材料又は層間絶縁材料の平坦化、プラグ又は埋め込み金属配線の形成に必須の技術となっている。

[0003] 従来、半導体素子の製造工程において、CVD（ケミカル・ベーパー・デポジション：化学気相成長）法又は回転塗布法等の方法で形成される酸化ケイ素等の絶縁材料をCMPによって平坦化する。このCMPでは、一般的に、砥粒としてコロイダルシリカ、フュームドシリカ等のシリカ粒子を含むシリカ系研磨液が用いられている。しかしながら、このようなシリカ系研磨液は、研磨速度が低いという技術課題がある。

[0004] ところで、デザインルール0.25 μ m以降の世代では、集積回路内の素子分離にSTIが用いられている。STI形成では、基体上に堆積した絶縁材料の余分な部分を除くためにCMPが使用される。そして、CMPにおいて研磨を停止させるために、研磨速度の遅いストッパ（研磨停止層）が絶縁材料の下に形成される。ストッパ材料（ストッパの構成材料）には窒化ケイ素、ポリシリコン等が使用され、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択

比（研磨速度比：絶縁材料の研磨速度／ストッパ材料の研磨速度）が大きいことが望ましい。従来のシリカ系研磨液は、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択比が3程度と小さく、S T I用としては実用に耐える特性を有していない傾向がある。

[0005] また、近年、酸化セリウム系研磨液として、高純度の酸化セリウム粒子を用いた半導体用研磨液が使用されている（例えば、下記特許文献1参照）。

[0006] ところで、近年、半導体素子の製造工程では更なる配線の微細化を達成することが求められており、研磨時に発生する研磨傷が問題となっている。すなわち、従来の酸化セリウム系研磨液を用いて研磨を行った際に、微小な研磨傷が発生しても、この研磨傷の大きさが従来の配線幅より小さいものであれば問題にならなかったが、更なる配線の微細化を達成しようとする場合には問題となってしまう。

[0007] この問題に対し、前記のような酸化セリウム系研磨液においては、酸化セリウム粒子の平均粒子径を小さくする試みがなされている。しかしながら、平均粒子径を小さくすると、機械的作用が低下するため研磨速度が低下してしまう問題がある。このように酸化セリウム粒子の平均粒子径を制御することで研磨速度及び研磨傷の両立を図ろうとしても、研磨速度を維持しつつ、研磨傷に対する近年の厳しい要求を達成することは困難極まりない。

[0008] これに対し、4価金属元素の水酸化物の粒子を用いた研磨液が検討されている（例えば、下記特許文献2参照）。また、砥粒と水とを含有するスラリーであって、前記砥粒が、4価金属元素の水酸化物を含み、且つ、当該砥粒の含有量を1.0質量％に調整した水分散液において波長400nmの光に対して吸光度1.50以上を与えるものである、スラリーが知られている（例えば、下記特許文献3参照）。また、砥粒と水とを含有するスラリーであって、前記砥粒が、4価金属元素の水酸化物を含み、且つ、当該砥粒の含有量を0.0065質量％に調整した水分散液において波長290nmの光に対して吸光度1.000以上を与えるものである、スラリーも知られている（例えば、下記特許文献3参照）。これらの技術は、4価金属元素の水酸化

物の粒子が有する化学的作用を活かしつつ機械的作用を極力小さくすることによって、粒子による研磨傷を低減しようとするものである。

[0009] また、研磨傷を低減すること以外にも、凹凸を有する基体を平坦に研磨することが求められている。前記S T Iを例にとると、ストッパ材料（例えば窒化ケイ素、ポリシリコン）の研磨速度に対して、被研磨材料である絶縁材料（例えば酸化ケイ素）の研磨選択比を向上させることが要求されている。これらを解決するために、様々な添加剤を研磨液に添加することが検討されてきている。例えば、研磨液に添加剤を添加することによって、配線密度の異なる配線を同一面内に有する基体における研磨選択比を向上させる技術が知られている（例えば、下記特許文献4参照）。また、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、酸化セリウム系研磨液に添加剤を加えることが知られている（例えば、下記特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平10-106994号公報
特許文献2：国際公開第02/067309号
特許文献3：国際公開第2012/070541号
特許文献4：特開2002-241739号公報
特許文献5：特開平08-022970号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、特許文献2及び3に記載の技術では、研磨傷が低減する一方で、研磨速度が充分高いとはいえなかった。研磨速度は製造プロセスの効率に影響するため、より高い研磨速度を有する研磨液が求められている。
- [0012] また、従来の研磨液では、研磨液が添加剤を含有すると、添加剤の添加効果が得られるのと引き換えに研磨速度が低下してしまうことがあり、研磨速度と他の研磨特性との両立が難しいという課題があった。

[0013] 更に、従来の研磨液では、長期間（例えば室温で一ヶ月以上）保管した場合、保管安定性が低い場合がある。例えば、研磨特性が経時的に変化して大幅に低下する（研磨特性の安定性が低い）場合がある。前記研磨特性のうち代表的なものとして研磨速度があり、経時的に研磨速度が低下する（研磨速度の安定性が低い）場合がある。また、保管中に砥粒が凝集したり沈殿したりして研磨特性に悪影響を与える（分散安定性が低い）場合、又は、液状特性（例えばpH、イオン濃度等）が変化して研磨特性に悪影響を与える（液状特性の安定性が低い）場合がある。

[0014] 本発明は、前記課題を解決しようとするものであり、添加剤の添加効果を維持しつつ優れた研磨速度で絶縁材料を研磨することが可能であると共に、保管安定性を向上させることが可能な研磨液を得ることができるスラリーを提供することを目的とする。

[0015] また、本発明は、添加剤の添加効果を維持しつつ優れた研磨速度で絶縁材料を研磨することが可能であると共に、保管安定性を向上させることが可能な研磨液セット及び研磨液を提供することを目的とする。

[0016] 更に、本発明は、前記スラリー、前記研磨液セット又は前記研磨液を用いた基体の研磨方法、及び、これにより得られる基体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

[0017] 本発明者は、4価金属元素の水酸化物を含む砥粒を用いたスラリーについて鋭意検討した結果、砥粒が下記（i）及び（ii）を満たす場合に、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨可能であり、且つ、高い保管安定性を達成可能であることを見出した。また、本発明者は、このようなスラリーに添加剤を加えて得られる研磨液を用いた場合に、添加剤の添加効果を維持しつつ優れた研磨速度で絶縁材料を研磨可能であり、且つ、高い保管安定性を達成可能であることを見出した。

（i）砥粒を特定量含有する水分散液において波長400nmの光に対する光吸収（吸光度）及び波長500nmの光に対する光透過率が高い。

(i i) 前記 (i) の水分散液を特定の条件で高温保持した後における水分散液の NO_3^- 濃度が小さい。

[0018] すなわち、本発明に係るスラリーは、砥粒と水とを含有するスラリーであって、砥粒が、4価金属元素の水酸化物を含み、且つ、当該砥粒の含有量を1.0質量%に調整した第一の水分散液において波長400nmの光に対して吸光度1.00以上を与えるものであり、且つ、前記第一の水分散液において波長500nmの光に対して光透過率50%/cm以上を与えるものであり、前記第一の水分散液を60℃で72時間保持して得られる第二の水分散液の NO_3^- 濃度が200ppm以下である。なお、「ppm」は、質量ppm、すなわち「parts per million mass」を意味するものとする。

[0019] 本発明に係るスラリーによれば、当該スラリーに添加剤を加えて得られる研磨液を用いた場合に、添加剤の添加効果を維持しつつ優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に、保管安定性を向上させることができる。この場合、保管安定性に優れる研磨液として、特に、分散安定性に優れ且つ研磨速度の安定性にも優れた研磨液を得ることができる。

[0020] また、添加剤を加えることなく本発明に係るスラリーを研磨に用いた場合に、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に保管安定性を向上させることもできる。この場合、保管安定性に優れるスラリーとして、特に、分散安定性に優れ且つ研磨速度の安定性にも優れたスラリーとすることができる。更に、本発明に係るスラリーによれば、砥粒が4価金属元素の水酸化物を含むことにより、被研磨面における研磨傷の発生を抑制することもできる。

[0021] ところで、近年の半導体デバイスには様々な材料が使用されており、研磨液に求められる特性が多様化している。例えば、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択比を向上させるために、研磨液のpHを変える手法がある。これは、研磨液及び絶縁材料の電位を調整することにより研磨選択比を調整する手法である。この場合、研磨液に対しては、研磨液のpHの変化に伴う研磨速度の変化率が小さいことが求められる。しかしながら、従来の研磨液

では、研磨液のpHの変化に伴い研磨速度が大きく変化してしまう場合がある。これに対し、本発明者は、砥粒が前記(i)及び(ii)を満たす場合に、研磨液のpHの変化に伴い研磨速度が大きく変化することを抑制できることを見出した。そのため、本発明に係るスラリーによれば、pHの変化に伴う研磨速度の変化率を小さくできる。

[0022] 本発明者は、前記(ii)の高温保持前後の NO_3^- 濃度差が小さい場合に、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨しやすくなると共に保管安定性を向上させやすくなることを見出した。また、本発明者は、このようなスラリーに添加剤を加えて得られる研磨液を用いた場合に、添加剤の添加効果を維持しつつ、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨しやすくなると共に保管安定性を向上させやすくなることを見出した。

[0023] すなわち、本発明に係るスラリーにおいて、前記第一の水分散液の NO_3^- 濃度と、前記第二の水分散液の NO_3^- 濃度との差は125ppm以下であることが好ましい。この場合、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨しやすくなると共に保管安定性を向上させやすくなる。

[0024] 本発明に係るスラリーにおいて、前記第一の水分散液の NO_3^- 濃度は100ppm以下であることが好ましい。この場合、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨しやすくなると共に保管安定性を向上させやすくなる。

[0025] 本発明に係るスラリーにおいて、砥粒は、前記第一の水分散液において波長400nmの光に対して吸光度1.00以上1.50未満を与えるものであってもよい。この場合、保管安定性を向上させやすくなる。

[0026] 本発明に係るスラリーにおいて、砥粒は、前記第一の水分散液において波長500nmの光に対して光透過率95%/cm以上を与えるものであることが好ましい。この場合、更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨することが可能であると共に高い保管安定性を達成可能である。

[0027] 本発明者は、4価金属元素の水酸化物を含む砥粒を用いたスラリーについて更に鋭意検討した結果、前記砥粒が、波長290nmの光に対する吸光度を高めることが可能である場合に、更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨す

ることが可能であると共に、更に高い保管安定性を達成可能であることを見出した。すなわち、本発明に係るスラリーにおいて、砥粒は、当該砥粒の含有量を0.0065質量%（65 ppm）に調整した第三の水分散液において波長290 nmの光に対して吸光度1.000以上を与えるものであることが好ましい。

[0028] 本発明に係るスラリーにおいて、砥粒は、当該砥粒の含有量を0.0065質量%に調整した第三の水分散液において波長450～600 nmの光に対して吸光度0.010以下を与えるものであることが好ましい。この場合、更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に保管安定性を向上させることができる。

[0029] 本発明に係るスラリーにおいて、砥粒の含有量は、スラリー全質量基準で0.01質量%以上であることが好ましい。

[0030] 4価金属元素の水酸化物は、4価金属元素の塩とアルカリ源とを反応させて得られるものであることが好ましい。この場合、粒子径が極めて細かい粒子を砥粒として得ることができるため、研磨傷の低減効果を更に向上させることができる。

[0031] 4価金属元素は、4価セリウムであることが好ましい。この場合、化学的活性の高い微粒子が砥粒として得られるため、更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できる。

[0032] 本発明者は、前記スラリーの構成成分に加えて添加剤を含有する研磨液において、砥粒が前記（i）及び（ii）を満たす場合に、添加剤の添加に伴い絶縁材料の研磨速度が低下することを抑制できることを見出した。

[0033] すなわち、本発明に係る研磨液セットは、第一の液と第二の液とを混合して研磨液となるように当該研磨液の構成成分が第一の液と第二の液とに分けて保存され、第一の液が前記スラリーであり、第二の液が添加剤と水とを含む。

[0034] 本発明に係る研磨液セットによれば、添加剤の添加効果を維持しつつ優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に、保管安定性を向上させることが

できる。本発明に係る研磨液セットによれば、研磨傷の発生を抑制することもできる。更に、本発明に係る研磨液セットによれば、pHの変化に伴う研磨速度の変化率を小さくできる。

[0035] 添加剤の含有量は、研磨液全質量基準で0.01質量%以上であることが好ましい。この場合、添加剤の添加効果を有意に得ることができると共に保管安定性を向上させることができる。

[0036] 本発明に係る研磨液は、砥粒と添加剤と水とを含有する研磨液であって、砥粒が、4価金属元素の水酸化物を含み、且つ、当該砥粒の含有量を1.0質量%に調整した第一の水分散液において波長400nmの光に対して吸光度1.00以上を与えるものであり、且つ、前記第一の水分散液において波長500nmの光に対して光透過率50%/cm以上を与えるものであり、前記第一の水分散液を60℃で72時間保持して得られる第二の水分散液のNO₃⁻濃度が200ppm以下である。

[0037] 本発明に係る研磨液によれば、添加剤の添加効果を維持しつつ優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に、保管安定性を向上させることができる。この場合、保管安定性に優れる研磨液として、特に、分散安定性に優れ且つ研磨速度の安定性にも優れた研磨液とすることができる。本発明に係る研磨液によれば、砥粒が4価金属元素の水酸化物を含むことにより、被研磨面における研磨傷の発生を抑制することもできる。更に、本発明に係る研磨液によれば、pHの変化に伴う研磨速度の変化率を小さくできる。

[0038] 本発明に係る研磨液において、前記第一の水分散液のNO₃⁻濃度と、前記第二の水分散液のNO₃⁻濃度との差は125ppm以下であることが好ましい。この場合、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨しやすくなると共に保管安定性を向上させやすくなる。

[0039] 本発明に係る研磨液において、前記第一の水分散液のNO₃⁻濃度は100ppm以下であることが好ましい。この場合、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨しやすくなると共に保管安定性を向上させやすくなる。

[0040] 本発明に係る研磨液において、砥粒は、前記第一の水分散液において波長

400nmの光に対して吸光度1.00以上1.50未満を与えるものであってもよい。この場合、保管安定性を向上させやすくなる。

[0041] 本発明に係る研磨液において、砥粒は、前記第一の水分散液において波長500nmの光に対して光透過率95%/cm以上を与えるものであることが好ましい。この場合、更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に保管安定性を向上させることができる。

[0042] 本発明に係る研磨液において、砥粒は、当該砥粒の含有量を0.0065質量%（65ppm）に調整した第三の水分散液において波長290nmの光に対して吸光度1.000以上を与えるものであることが好ましい。この場合、更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に保管安定性を更に向上させることができる。

[0043] 本発明に係る研磨液において、砥粒は、当該砥粒の含有量を0.0065質量%に調整した第三の水分散液において波長450～600nmの光に対して吸光度0.010以下を与えるものであることが好ましい。この場合、更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に保管安定性を向上させることができる。

[0044] 本発明に係る研磨液において、砥粒の含有量は、研磨液全質量基準で0.01質量%以上であることが好ましい。

[0045] 本発明に係る研磨液において、4価金属元素の水酸化物は、4価金属元素の塩とアルカリ源とを反応させて得られるものであることが好ましい。この場合、粒子径が極めて細かい粒子を砥粒として得ることができるため、研磨傷の低減効果を更に向上させることができる。

[0046] 本発明に係る研磨液において、4価金属元素は、4価セリウムであることが好ましい。この場合、化学的活性の高い微粒子が砥粒として得られるため、更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できる。

[0047] 本発明に係る研磨液において、添加剤の含有量は、研磨液全質量基準で0.01質量%以上であることが好ましい。この場合、添加剤の添加効果を有意に得ることができると共に保管安定性を向上させることができる。

[0048] また、本発明は、前記スラリー、前記研磨液セット又は前記研磨液を用いた基体の研磨方法を提供する。これらの研磨方法によれば、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に保管安定性を向上させることができる。これらの研磨方法によれば、研磨傷の発生を抑制できると共に、平坦性に優れた基体を得ることもできる。更に、これらの研磨方法によれば、pHの変化に伴う研磨速度の変化率を小さくできる。

[0049] 本発明に係る研磨方法の第一実施形態は、前記スラリーを用いる研磨方法に関する。すなわち、第一実施形態に係る研磨方法は、表面に被研磨材料を有する基体の当該被研磨材料を研磨パッドに対向するように配置する工程と、研磨パッドと被研磨材料との間に前記スラリーを供給して、被研磨材料の少なくとも一部を研磨する工程と、を有する。

[0050] 本発明に係る研磨方法の第二及び第三実施形態は、前記研磨液セットを用いる研磨方法に関する。このような研磨方法によれば、添加剤を混合した後に長時間保存される場合に懸念される、砥粒の凝集、研磨特性の変化等の問題を回避することもできる。

[0051] すなわち、第二実施形態に係る研磨方法は、表面に被研磨材料を有する基体の当該被研磨材料を研磨パッドに対向するように配置する工程と、前記研磨液セットにおける第一の液と第二の液とを混合して研磨液を得る工程と、研磨パッドと被研磨材料との間に研磨液を供給して、被研磨材料の少なくとも一部を研磨する工程と、を有する。第三実施形態に係る研磨方法は、表面に被研磨材料を有する基体の当該被研磨材料を研磨パッドに対向するように配置する工程と、前記研磨液セットにおける第一の液と第二の液とをそれぞれ研磨パッドと被研磨材料との間に供給して、被研磨材料の少なくとも一部を研磨する工程と、を有する。

[0052] 本発明に係る研磨方法の第四実施形態は、前記研磨液を用いる研磨方法に関する。すなわち、第四実施形態に係る研磨方法は、表面に被研磨材料を有する基体の当該被研磨材料を研磨パッドに対向するように配置する工程と、研磨パッドと被研磨材料との間に前記研磨液を供給して、被研磨材料の少な

くとも一部を研磨する工程と、を有する。

[0053] 被研磨材料は、酸化ケイ素を含むことが好ましい。また、被研磨材料の表面に凹凸が形成されていることが好ましい。これらの研磨方法によれば、スラリー、研磨液セット及び研磨液の特長を十分に活かすことができる。

[0054] 本発明に係る基体は、前記研磨方法により研磨されたものである。

発明の効果

[0055] 本発明に係るスラリーによれば、添加剤の添加効果を維持しつつ優れた研磨速度で絶縁材料を研磨することが可能であると共に、保管安定性を向上させることが可能な研磨液を得ることができる。また、本発明に係るスラリーによれば、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に保管安定性を向上させることもできる。本発明に係る研磨液セット及び研磨液によれば、添加剤の添加効果を維持しつつ優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できると共に、保管安定性を向上させることができる。また、本発明に係る研磨方法は、優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できるためスループットに優れると共に、添加剤を用いる場合には所望の特性（例えば平坦性、選択性）を満たすことができる。なお、前記保管安定性に関して、本発明によれば、例えば60℃で3日間（72時間）保管したスラリー、研磨液セット又は研磨液を用いて研磨した場合であっても、保管前の研磨速度を基準として保管前後の研磨速度の変化率を小さくする（例えば、pHが5.0である場合及びpHが6.0である場合の両方において20.0%以下に留める）ことができる。

[0056] 更に、本発明によれば、pHの変化に伴う研磨速度の変化率を小さくできる。例えば、本発明によれば、pHが5.0である場合と、pHが6.0である場合との間で研磨速度の変化率を小さくする（例えば20.0%以下に留める）ことができる。

[0057] また、本発明によれば、半導体素子の製造工程における基体表面の平坦化工程への前記スラリー、研磨液セット及び研磨液の応用が提供される。特に、本発明によれば、シャロートレンチ分離絶縁材料、プリメタル絶縁材料、層間絶縁材料等の平坦化工程への前記スラリー、研磨液セット及び研磨液の

応用が提供される。

図面の簡単な説明

[0058] [図1]添加剤を添加した際に砥粒が凝集する様子を示す模式図である。

[図2]添加剤を添加した際に砥粒が凝集する様子を示す模式図である。

[図3]アングルロータの一例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0059] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。本明細書において、「スラリー」及び「研磨液」とは、研磨時に被研磨材料に触れる組成物であり、水及び砥粒を少なくとも含んでいる。また、砥粒の含有量を所定量に調整した「水分散液」とは、所定量の砥粒と水とを含む液を意味する。

[0060] 本実施形態において、砥粒は、4価金属元素の水酸化物を含み、且つ、当該砥粒の含有量を1.0質量%に調整した第一の水分散液において波長400nmの光に対して吸光度1.00以上を与えるものであり、且つ、前記第一の水分散液において波長500nmの光に対して光透過率50%/cm以上を与えるものであり、前記第一の水分散液を60℃で72時間保持して得られる第二の水分散液の NO_3^- 濃度（ NO_3^- の濃度、硝酸イオン濃度）が200ppm以下である。本発明者は、波長400nmの光に対する吸光度、波長500nmの光に対する光透過率、及び、 NO_3^- 濃度に関する前記条件を満たす砥粒を用いることにより、優れた研磨速度で絶縁材料が研磨されること、保管安定性が向上すること、及び、pHの変化に伴う研磨速度の変化率が小さくなることを見出した。また、本発明者は、前記条件を満たす研磨液及びスラリーが目視で若干黄色味を帯びており、研磨液及びスラリーの黄色味が濃くなるほど研磨速度が向上することを見出した。

[0061] <研磨液>

本実施形態に係る研磨液は、砥粒と添加剤と水とを少なくとも含有する。

以下、各構成成分について説明する。

[0062] (砥粒)

砥粒は、4価金属元素の水酸化物を含むことを特徴とする。「4価金属元素の水酸化物」は、4価の金属 (M^{4+}) と、少なくとも一つの水酸化物イオン (OH^-) とを含む化合物である。4価金属元素の水酸化物は、硝酸イオン (以下、場合により「 NO_3^- 」という) を含んでいる。4価金属元素の水酸化物は、水酸化物イオン及び硝酸イオン以外の陰イオン (例えば硫酸イオン SO_4^{2-}) を更に含んでいてもよい。例えば、4価金属元素の水酸化物は、4価金属元素に結合した陰イオン (例えば硝酸イオン、硫酸イオン) を含んでいてもよい。

[0063] 4価金属元素は、希土類元素及びジルコニウムからなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。4価金属元素としては、研磨速度を更に向上させる観点から、希土類元素が好ましい。4価を取りうる希土類元素としては、セリウム、プラセオジウム、テルビウム等のランタノイドなどが挙げられ、中でも、入手が容易であり且つ研磨速度に更に優れる観点から、セリウム (4価セリウム) が好ましい。希土類元素の水酸化物とジルコニウムの水酸化物とを併用してもよく、希土類元素の水酸化物から二種以上を選択して使用することもできる。

[0064] 本実施形態に係る研磨液は、4価金属元素の水酸化物を含む砥粒の特性を損なわない範囲で他の種類の砥粒を併用できる。具体的には、シリカ、アルミナ又はジルコニア等の砥粒を使用できる。

[0065] 砥粒中における4価金属元素の水酸化物の含有量の下限は、砥粒全質量基準で50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が特に好ましく、90質量%以上が極めて好ましく、95質量%以上が非常に好ましく、98質量%以上がより一層好ましく、99質量%以上が更に好ましい。砥粒は、実質的に4価金属元素の水酸化物からなる (実質的に砥粒の100質量%が4価金属元素の水酸化物の粒子である) ことが特に好ましい。

[0066] 砥粒中における4価セリウムの水酸化物の含有量の下限は、砥粒全質量基

準で50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が特に好ましく、90質量%以上が極めて好ましく、95質量%以上が非常に好ましく、98質量%以上がより一層好ましく、99質量%以上が更に好ましい。砥粒は、化学的活性が高く研磨速度に更に優れる観点から、実質的に4価セリウムの水酸化物からなる（実質的に砥粒の100質量%が4価セリウムの水酸化物の粒子である）ことが特に好ましい。

[0067] 本実施形態に係る研磨液の構成成分中において、4価金属元素の水酸化物は研磨特性に与える影響が大きいものと考えられる。そのため、4価金属元素の水酸化物の含有量を調整することにより、砥粒と被研磨面との化学的な相互作用が向上し、研磨速度を更に向上させることができる。すなわち、4価金属元素の水酸化物の含有量の下限は、4価金属元素の水酸化物の機能を十分に発現しやすくなる観点から、研磨液全質量基準で0.01質量%以上が好ましく、0.03質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましい。4価金属元素の水酸化物の含有量の上限は、砥粒の凝集を避けることが容易になると共に、被研磨面との化学的な相互作用が良好となり、砥粒の特性を有効に活用できる観点から、研磨液全質量基準で8質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましく、1質量%以下が特に好ましく、0.5質量%以下が極めて好ましく、0.3質量%以下が非常に好ましい。

[0068] 本実施形態に係る研磨液において、砥粒の含有量の下限は、特に制限はないが、所望の研磨速度が得られやすくなる観点から、研磨液全質量基準で0.01質量%以上が好ましく、0.03質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましい。砥粒の含有量の上限は、特に制限はないが、砥粒の凝集を避けることが容易になると共に、砥粒が効果的に被研磨面に作用して研磨がスムーズに進行する観点から、研磨液全質量基準で10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましく、1質量%以下が特に好ましく、0.5質量%以下が極めて好ましく、0

、3質量%以下が非常に好ましい。

[0069] 砥粒の平均二次粒子径（以下、特に断らない限り「平均粒子径」という）がある程度小さい場合、被研磨面に接する砥粒の比表面積が増大することにより研磨速度を更に向上させることができると共に、機械的作用が抑えられて研磨傷を更に低減できる。そのため、平均粒子径の上限は、更に優れた研磨速度が得られると共に研磨傷が更に低減される観点から、200nm以下が好ましく、150nm以下がより好ましく、100nm以下が更に好ましく、80nm以下が特に好ましく、60nm以下が極めて好ましく、40nm以下が非常に好ましく、30nm以下がより一層好ましい。平均粒子径の下限は、更に優れた研磨速度が得られると共に研磨傷が更に低減される観点から、1nm以上が好ましく、2nm以上がより好ましく、3nm以上が更に好ましい。

[0070] 砥粒の平均粒子径は、光子相関法で測定でき、具体的には例えば、マルバーンインスツルメンツ社製の装置名：ゼータサイザー3000HS、ベックマンコールター社製の装置名：N5等で測定できる。N5を用いた測定方法は、以下のようにして行うことができる。具体的には例えば、砥粒の含有量を0.2質量%に調整した水分散液を調製し、この水分散液を1cm角のセルに約4mL（Lは「リットル」を示す。以下同じ）入れ、装置内にセルを設置する。分散媒の屈折率を1.33、粘度を0.887mPa・sに設定し、25℃において測定を行うことで得られる値を砥粒の平均粒子径として採用できる。

[0071] [吸光度]

砥粒の含有量を1.0質量%に調整した水分散液において波長400nmの光に対する吸光度1.00以上を与える砥粒を用いることにより、研磨速度を向上させることができる。この理由は必ずしも明らかではないが、本発明者は次のように考えている。すなわち、4価金属元素の水酸化物の製造条件等に応じて、4価の金属（ M^{4+} ）、1～3個の水酸化物イオン（ OH^- ）及び1～3個の陰イオン（ X^{c-} ）からなる $M(OH)_aX_b$ （式中、 $a + b \times c$

= 4 である) を含む粒子が砥粒の一部として生成するものと考えられる (なお、このような粒子も「4 価金属元素の水酸化物を含む砥粒」である)。M (OH)_aX_bでは、電子吸引性の陰イオン (X^{c-}) が作用して水酸化物イオンの反応性が向上しており、M (OH)_aX_bの存在量が増加するに伴い研磨速度が向上するものと考えられる。そして、M (OH)_aX_bを含む粒子が波長 400 nm の光を吸光するため、M (OH)_aX_bの存在量が増加して波長 400 nm の光に対する吸光度が高くなるに伴い、研磨速度が向上するものと考えられる。また、4 価金属元素の水酸化物を含む砥粒は、例えば、M_d (OH)_aX_b (式中、a + b × c = 4 d である) のように複核化合物又は複核錯体であってもよい。以下においては、簡単のために、M (OH)_aX_bに統一して説明する。

[0072] なお、砥粒がM (OH)_aX_bを含むことは、砥粒を純水でよく洗浄した後にFT-IR ATR法 (Fourier transform Infra Red Spectrometer Attenuated Total Reflection法、フーリエ変換赤外分光光度計全反射測定法) で陰イオン (X^{c-}) に該当するピークを検出する方法により確認できる。XPS法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、X線光電子分光法) により、陰イオン (X^{c-}) の存在を確認することもできる。陰イオン (X^{c-}) としては、NO₃⁻、SO₄²⁻等が挙げられる。4 価金属元素の水酸化物を含む砥粒は、M (OH)_aX_bだけでなく、M (OH)₄、MO₂等を含んでいてもよい。

[0073] ここで、M (OH)_aX_b (例えばM (OH)₃X) の波長 400 nm の吸収ピークは、後述する波長 290 nm の吸収ピークよりもはるかに小さいことが確認されている。これに対し、本発明者は、砥粒含有量が比較的多く、吸光度が大きく検出されやすい砥粒含有量 1.0 質量%の水分散液を用いて吸光度の大きさを検討した結果、当該水分散液において波長 400 nm の光に対する吸光度 1.00 以上を与える砥粒を用いる場合に、研磨速度の向上効果に優れることを見出した。なお、前記の通り波長 400 nm の光に対する吸光度は砥粒に由来するものと考えられるため、波長 400 nm の光に対して吸光度 1.00 以上を与える砥粒に代えて、波長 400 nm の光に対して

1. 00以上の吸光度を与える物質（例えば黄色を呈する色素成分）を含む研磨液では、前記効果を得ることはできない。

[0074] 一方で、 $M(OH)_aX_b$ （例えば $M(OH)_3X$ ）等の4価金属元素の水酸化物を含む粒子（以下「4価金属元素の水酸化物粒子」という）の構造安定性を計算すると、 X の存在量が増加するに伴い粒子の構造安定性が低下する結果が得られている。本発明者は、砥粒の含有量を1.0質量%に調整した水分散液において波長400nmの光に対して吸光度1.00以上1.50未満を与える砥粒を用いることにより、優れた研磨速度を維持しつつ、優れた保管安定性（例えば、60℃で72時間保管した際の研磨速度の安定性）が得られやすくなることを見出した。

[0075] 波長400nmの光に対する吸光度の下限は、更に優れた研磨速度を得る観点から、1.01以上が好ましく、1.03以上がより好ましく、1.05以上が更に好ましい。

[0076] 本発明者は、前記砥粒が、砥粒の含有量を0.0065質量%に調整した水分散液において波長290nmの光に対して吸光度1.000以上を与える場合に、更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨できることを見出した。

[0077] 砥粒の含有量を0.0065質量%に調整した第三の水分散液において波長290nmの光に対する吸光度1.000以上を与える砥粒を用いることにより、研磨速度の向上効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、本発明者は次のように考えている。すなわち、4価金属元素の水酸化物の製造条件等に応じて生成する $M(OH)_aX_b$ （例えば $M(OH)_3X$ ）を含む粒子は、計算上、波長290nm付近に吸収のピークを有し、例えば $Ce^{4+}(OH^-)_3NO_3^-$ からなる粒子は波長290nmに吸収のピークを有する。そのため、 $M(OH)_aX_b$ の存在量が増加して波長290nmの光に対する吸光度が高くなるに伴い、研磨速度が向上するものと考えられる。

[0078] ここで、波長290nm付近の光に対する吸光度は、測定限界を超えるほど大きく検出される傾向がある。これに対し、本発明者は、砥粒の含有量が比較的少なく、吸光度が小さく検出されやすい砥粒含有量0.0065質量

%の水分散液を用いて吸光度の大きさを検討した結果、当該水分散液において波長290nmの光に対する吸光度1.000以上を与える砥粒を用いる場合に、研磨速度の向上効果に優れることを見出した。また、本発明者は、吸光物質に吸収されると当該吸光物質が黄色を呈する傾向のある波長400nm付近の光とは別に、波長290nm付近の光に対する砥粒の吸光度が高いほど、このような砥粒を用いた研磨液及びスラリーの黄色味が濃くなることを見出し、研磨液及びスラリーの黄色味が濃くなるほど研磨速度が向上することを見出した。そして、本発明者は、砥粒含有量0.0065質量%の水分散液における波長290nmの光に対する吸光度と、砥粒含有量1.0質量%の水分散液における波長400nmの光に対する吸光度とが相関することを見出した。

[0079] 波長290nmの光に対する吸光度の下限は、更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨する観点から、1.000以上が好ましく、1.050以上がより好ましく、1.100以上が更に好ましい。波長290nmの光に対する吸光度の上限は、特に制限はないが、10.000以下が好ましく、5.000以下がより好ましく、3.000以下が更に好ましい。

[0080] 4価金属元素の水酸化物（例えば $M(OH)_aX_b$ ）は、波長450nm以上、特に波長450～600nmの光を吸光しない傾向がある。従って、不純物を含むことにより研磨に対して悪影響が生じることを抑制して更に優れた研磨速度で絶縁材料を研磨する観点から、砥粒は、当該砥粒の含有量を0.0065質量%（65ppm）に調整した第三の水分散液において波長450～600nmの光に対して吸光度0.010以下を与えるものであることが好ましい。すなわち、砥粒の含有量を0.0065質量%に調整した水分散液において波長450～600nmの範囲における全ての光に対する吸光度が0.010を超えないことが好ましい。波長450～600nmの光に対する吸光度の上限は、0.005以下がより好ましく、0.001以下が更に好ましい。波長450～600nmの光に対する吸光度の下限は、0が好ましい。

[0081] 水分散液における吸光度は、例えば、株式会社日立製作所製の分光光度計（装置名：U3310）を用いて測定できる。具体的には例えば、砥粒の含有量を1.0質量%又は0.0065質量%に調整した水分散液を測定サンプルとして調製する。この測定サンプルを1cm角のセルに約4mL入れ、装置内にセルを設置する。次に、波長200～600nmの範囲で吸光度測定を行い、得られたチャートから吸光度を判断する。

[0082] 砥粒の含有量が1.0質量%より少なくなるよう過度に希釈して波長400nmの光に対する吸光度を測定した場合に、吸光度が1.00以上を示すようであれば、砥粒の含有量を1.0質量%とした場合にも吸光度が1.00以上であるとして吸光度をスクリーニングしてもよい。砥粒の含有量が0.0065質量%より少なくなるよう過度に希釈して波長290nmの光に対する吸光度を測定した場合に、吸光度が1.000以上を示すようであれば、砥粒の含有量を0.0065質量%とした場合にも吸光度が1.000以上であるとして吸光度をスクリーニングしてもよい。砥粒の含有量が0.0065質量%より多くなるように希釈して波長450～600nmの光に対する吸光度を測定した場合に、吸光度が0.010以下を示すようであれば、砥粒の含有量を0.0065質量%とした場合にも吸光度が0.010以下であるとして吸光度をスクリーニングしてもよい。

[0083] [光透過率]

本実施形態に係る研磨液は、可視光に対する透明度が高い（目視で透明又は透明に近い）ことが好ましい。具体的には、本実施形態に係る研磨液に含まれる砥粒は、当該砥粒の含有量を1.0質量%に調整した水分散液において波長500nmの光に対して光透過率50%/cm以上を与えるものである。これにより、添加剤の添加に起因する研磨速度の低下を抑制できるため、研磨速度を維持しつつ他の特性を得ることができる。この観点から、前記光透過率の下限は、60%/cm以上が好ましく、70%/cm以上がより好ましく、80%/cm以上が更に好ましく、90%/cm以上が特に好ましく、95%/cm以上が極めて好ましく、98%/cm以上が非常に好ま

しく、99%/cm以上がより一層好ましい。光透過率の上限は100%/cmである。

[0084] このように砥粒の光透過率を調整することで研磨速度の低下を抑制することが可能な理由は詳しくは分かっていないが、本発明者は以下のように考えている。すなわち、4価金属元素（セリウム等）の水酸化物を含む砥粒が有する砥粒としての作用は、機械的作用よりも化学的作用の方が支配的になると考えられる。そのため、砥粒の大きさよりも砥粒の数の方が、より研磨速度に寄与すると考えられる。

[0085] 砥粒の含有量を1.0質量%に調整した水分散液において光透過率が低い場合、その水分散液に存在する砥粒は、粒子径の大きい粒子（以下「粗大粒子」という。）が相対的に多く存在すると考えられる。このような砥粒を含む研磨液に添加剤（例えばポリビニルアルコール（PVA））を添加すると、図1に示すように、粗大粒子を核として他の粒子が凝集する。その結果として、単位面積当たりの被研磨面に作用する砥粒数（有効砥粒数）が減少し、被研磨面に接する砥粒の比表面積が減少するため、研磨速度が低下すると考えられる。

[0086] 一方、砥粒の含有量を1.0質量%に調整した水分散液において光透過率が高い場合、その水分散液に存在する砥粒は、前記「粗大粒子」が少ない状態であると考えられる。このように粗大粒子の存在量が少ない場合は、図2に示すように、研磨液に添加剤（例えばポリビニルアルコール）を添加しても、凝集の核になるような粗大粒子が少ないため、砥粒同士の凝集が抑えられるか、又は、凝集粒子の大きさが図1に示す凝集粒子と比べて小さくなる。その結果として、単位面積当たりの被研磨面に作用する砥粒数（有効砥粒数）が維持され、被研磨面に接する砥粒の比表面積が維持されるため、研磨速度の低下が生じ難くなると考えられる。

[0087] 本発明者の検討では、一般的な粒径測定装置において測定される粒子径が同じ研磨液であっても、目視で透明である（光透過率の高い）もの、及び、目視で濁っている（光透過率の低い）ものがありえることがわかった。この

ことから、前記のような作用を起こしうる粗大粒子は、一般的な粒径測定装置で検知できないほどのごくわずかの量でも、研磨速度の低下に寄与すると考えられる。

[0088] また、粗大粒子を減らすためにろ過を複数回繰り返しても、添加剤により研磨速度が低下する現象はさほど改善せず、前記吸光度に起因する研磨速度の向上効果が十分に発揮されない場合があることがわかった。そこで、本発明者は、砥粒の製造方法を工夫する等して、水分散液において光透過率の高い砥粒を使用することによって前記問題を解決できることを見出した。

[0089] 前記光透過率は、波長500nmの光に対する透過率である。前記光透過率は、分光光度計で測定されるものであり、具体的には例えば、株式会社日立製作所製の分光光度計U3310（装置名）で測定される。

[0090] より具体的な測定方法としては、下記のとおりである。まず、砥粒の含有量を1.0質量%に調整した水分散液を測定サンプルとして調製する。次に、この測定サンプルを1cm角のセルに約4mL入れ、装置内にセルをセットし測定を行うことにより光透過率を得ることができる。

[0091] なお、砥粒の含有量が1.0質量%より大きい水分散液において50%/cm以上の光透過率を有する場合は、これを希釈して1.0質量%とした場合も光透過率は50%/cm以上となることが明らかである。そのため、砥粒の含有量が1.0質量%より大きい水分散液を用いることにより、簡便な方法で光透過率をスクリーニングできる。

[0092] 砥粒が水分散液において与える前記吸光度及び光透過率は、安定性に優れることが好ましい。例えば、前記水分散液を60℃で3日間（72時間）保持した後において、波長400nmの光に対する吸光度は1.00以上であることが好ましく、波長290nmの光に対する吸光度は1.000以上であることが好ましく、波長450～600nmの光に対する吸光度は0.010以下であることが好ましく、波長500nmの光に対する光透過率は50%/cm以上であることが好ましい。これらの吸光度及び光透過率の更なる好ましい範囲は、砥粒について上述した範囲と同様である。

[0093] 研磨液に含まれる砥粒が水分散液において与える吸光度及び光透過率は、砥粒以外の固体成分、及び、水以外の液体成分を除去した後、所定の砥粒含有量の水分散液を調製し、当該水分散液を用いて測定できる。固体成分又は液体成分の除去には、研磨液に含まれる成分によっても異なるが、数千G以下の重力加速度をかけられる遠心機を用いた遠心分離、数万G以上の重力加速度をかけられる超遠心機を用いた超遠心分離等の遠心分離法；分配クロマトグラフィー、吸着クロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィー、イオン交換クロマトグラフィー等のクロマトグラフィー法；自然ろ過、減圧ろ過、加圧ろ過、限外ろ過等のろ過法；減圧蒸留、常圧蒸留等の蒸留法などを用いることができ、これらを適宜組み合わせてもよい。

[0094] 例えば、重量平均分子量が数万以上（例えば5万以上）の化合物を含む場合は、クロマトグラフィー法、ろ過法等が挙げられ、ゲル浸透クロマトグラフィー及び限外ろ過が好ましい。ろ過法を用いる場合、研磨液に含まれる砥粒は、適切な条件の設定により、フィルタを通過させることができる。重量平均分子量が数万以下（例えば5万未満）の化合物を含む場合は、クロマトグラフィー法、ろ過法、蒸留法等が挙げられ、ゲル浸透クロマトグラフィー、限外ろ過、減圧蒸留が好ましい。複数種類の砥粒が含まれる場合、ろ過法、遠心分離法等が挙げられ、ろ過法の場合はろ液に、遠心分離法の場合は液相に、4価金属元素の水酸化物を含む砥粒がより多く含まれる。

[0095] 前記クロマトグラフィー法で砥粒を分離する方法として、例えば、下記条件によって、砥粒を分取する、及び／又は、他成分を分取できる。

[0096] 試料溶液：研磨液100 μ L

検出器：株式会社日立製作所製、UV-VISディテクター、商品名「L-4200」、波長：400nm

インテグレータ：株式会社日立製作所製、GPCインテグレータ、商品名「D-2500」

ポンプ：株式会社日立製作所製、商品名「L-7100」

カラム：日立化成株式会社製、水系HPLC用充填カラム、商品名「GL

－W550S」

溶離液：脱イオン水

測定温度：23℃

流速：1 mL/min（圧力：40～50 kg/cm²程度）

測定時間：60分

[0097] なお、クロマトグラフィーを行う前に、脱気装置を用いて溶離液の脱気処理を行うことが好ましい。脱気装置を使用できない場合は、溶離液を事前に超音波等で脱気処理することが好ましい。

[0098] 研磨液に含まれる成分によっては、前記条件でも砥粒を分取できない可能性がある。この場合、試料溶液量、カラム種類、溶離液種類、測定温度、流速等を最適化することで分離できる。また、研磨液のpHを調整することで、研磨液に含まれる成分の留出時間を調整し、砥粒と分離できる可能性がある。研磨液に不溶成分がある場合、必要に応じ、ろ過、遠心分離等で不溶成分を除去することが好ましい。

[0099] [NO₃⁻濃度]

陰イオン（X^{o-}）を含む前記4価金属元素の水酸化物粒子は、前記のとおり構造安定性が低い傾向があり、このような粒子は、時間の経過に伴い陰イオン（X^{o-}）の一部が粒子から脱離することにより保管安定性が低下する場合があると考えられる。この場合、前記4価金属元素の水酸化物粒子を含む水分散液を保持した際に、水分散液における陰イオン（X^{o-}）の濃度が時間の経過に伴い増加する。

[0100] これに対し、本発明者は、陰イオン（X^{o-}）が粒子から脱離し難い粒子を用いることで優れた保管安定性が得られることを見出した。特に、NO₃⁻を含む粒子の当該NO₃⁻が脱離し難い粒子を用いることで優れた保管安定性が得られることを見出した。そして、本発明者は、NO₃⁻の脱離しやすさを評価しやすい（十分な量の砥粒を含有する）水分散液を用いた上で、NO₃⁻の脱離が促進されやすい条件で当該水分散液を保持した場合にNO₃⁻の脱離量が少ない砥粒を用いることで、優れた保管安定性が得られることを見出した。

。

[0101] すなわち、砥粒の含有量を 1.0 質量%に調整した第一の水分散液 (NO_3^- 濃度: C^1) を 60℃で 72 時間保持して得られる第二の水分散液の NO_3^- 濃度 (第二の水分散液に含まれる NO_3^- の濃度) C^2 は 200 ppm 以下である。例えば、 NO_3^- の含有量の少ない粒子を用いることにより NO_3^- 濃度 C^2 を小さくできる。水分散液の NO_3^- 濃度 (C^1 及び C^2) は、例えば陰イオンクロマトグラフィーにより測定できる。 NO_3^- 濃度 (C^1 及び C^2) は、例えば 30℃ (例えばカラム温度 30℃) で測定される。 NO_3^- 濃度 (C^1 及び C^2) は、例えば下記条件により測定できる。

測定装置: ICS-2000 (ダイオネクス製)

検出器: 電気伝導度検出器

カラム温度: 30℃

流速: 1.0 mL/min

注入量: 25 μ L

[0102] 水分散液の NO_3^- 濃度の測定として、例えば、砥粒の含有量を 1.0 質量%に調整した第一の水分散液を 60℃で 72 時間保持して得られる水分散液を測定対象として測定を行い、当該水分散液の NO_3^- 濃度を第二の水分散液の NO_3^- 濃度 C^2 として得てもよい。また、 NO_3^- は遠心分離による影響を受けない (遠心分離で沈むことがない) ため、砥粒及び NO_3^- を含む水分散液における NO_3^- 濃度と、当該水分散液に固液分離を施して得られる上澄み液における NO_3^- 濃度とは同等である。そのため、砥粒の含有量を 1.0 質量%に調整した第一の水分散液を 60℃で 72 時間保持して得られる水分散液に固液分離を施して得られる上澄み液を測定対象として測定を行い、当該上澄み液の NO_3^- 濃度を第二の水分散液の NO_3^- 濃度 C^2 として得てもよい。固液分離に際しては、例えば、下記のとおり水分散液に超遠心分離 (通常の遠心分離よりも強い条件の遠心分離) を施してもよい。

[0103] 前記超遠心分離を行う装置としては、チューブが所定の角度で配置されるアングルロータ、及び、チューブの角度が可変であり超遠心分離中にチ

ューブが水平又はほぼ水平になるスイングロータのいずれも使用することができる。

[0104] 図3は、アングルロータの一例を示す模式断面図である。アングルロータ1は、回転軸A1を中心として左右対称であり、図3では、その一方側（図中左側）のみを図示し、他方側（図中右側）を省略している。図3において、A2はチューブ角であり、 R_{min} は回転軸A1からチューブまでの最小半径であり、 R_{max} は回転軸A1からチューブまでの最大半径である。 R_{av} は回転軸A1からチューブまでの平均半径であり、「 $(R_{min} + R_{max}) / 2$ 」として求められる。

[0105] このような超遠心分離装置において、遠心加速度〔単位：G〕は下記式から求めることができる。

$$\text{遠心加速度 [G]} = 1118 \times R \times N^2 \times 10^{-8}$$

（式中、Rは回転半径（cm）を示し、Nは1分間当たりの回転数（rpm＝回転／分）を示す。）

[0106] 前記超遠心分離は、遠心加速度が $1.59 \times 10^5 G$ となるように回転数Nを設定して行うことが好ましい。なお、図3のようなアングルロータに代えてスイングロータを使用する場合は、遠心分離中のチューブの状態から最小半径 R_{min} 、最大半径 R_{max} 、平均半径 R_{av} をそれぞれ求めて条件を設定する。

[0107] アングルロータとしては、例えば、日立工機株式会社製の超遠心分離機70P-72が挙げられる。超遠心分離の具体的な方法としては、例えば、まず、砥粒の含有量を1.0質量％に調整した水分散液を調製し、これを遠沈管（チューブ）に充填した後に遠沈管をローターに設置する。そして、回転数50000回転／分で50分間回転させた後、ローターから遠沈管を取出し、遠沈管内の上澄み液を採取することができる。このようにして得られた上澄み液から NO_3^- 濃度を測定できる。

[0108] また、本発明者は、優れた保管安定性が得られる前記粒子を用いることにより、pHの低下に伴う研磨速度の変化率を小さくできることを見出した。

本発明者は、このような効果が得られる要因について、以下のとおり推測している。すなわち、pHが低下すると、液中の水素イオン濃度が増加する。これにより、被研磨材料の表面に水素イオンが結合しやすくなる。この場合、被研磨材料の表面電荷が中和されることにより、砥粒と被研磨材料との静電引力が弱まり研磨速度が低下する。更に、 NO_3^- が砥粒から脱離されることに伴い研磨速度が低下しやすくなる。これに対し、 NO_3^- の脱離量が少ない砥粒を用いることにより、研磨速度の低下が抑制されるため、pHの低下に伴う研磨速度の変化率を小さくできる。

[0109] NO_3^- 濃度 C^2 の上限は、更に優れた保管安定性が得られる観点から、150 ppm以下が好ましく、125 ppm以下がより好ましく、100 ppm以下が更に好ましい。 NO_3^- 濃度 C^2 の下限は、0 ppm以上が好ましい。また、 NO_3^- 濃度 C^2 の下限は、5 ppm以上であってもよく、10 ppm以上であってもよい。

[0110] NO_3^- 濃度 C^1 の上限は、更に優れた保管安定性が得られる観点から、100 ppm以下が好ましく、80 ppm以下がより好ましく、70 ppm以下が更に好ましい。 NO_3^- 濃度 C^1 の下限は、0 ppm以上が好ましい。また、 NO_3^- 濃度 C^1 の下限は、5 ppm以上であってもよく、10 ppm以上であってもよい。

[0111] NO_3^- 濃度 C^1 と NO_3^- 濃度 C^2 との NO_3^- 濃度差 ($C^2 - C^1$) は、更に優れた保管安定性が得られる観点から、125 ppm以下が好ましく、100 ppm以下がより好ましく、75 ppm以下が更に好ましく、50 ppm以下が特に好ましく、30 ppm以下が極めて好ましい。 NO_3^- 濃度差の下限は0 ppmが好ましい。

[0112] [砥粒の作製方法]

4価金属元素の水酸化物は、4価金属元素の塩（金属塩）と、アルカリ源（塩基）とを反応させることにより作製可能である。これにより、粒子径が極めて細かい粒子を得ることができ、研磨傷の低減効果に更に優れた研磨液を得ることができる。このような手法は、例えば、特許文献3に開示されて

いる。4価金属元素の水酸化物は、4価金属元素の塩とアルカリ液（アルカリ源の溶液。例えばアルカリ水溶液）とを混合することにより得ることができる。また、4価金属元素の水酸化物は、4価金属元素の塩を含む金属塩溶液（例えば金属塩水溶液）とアルカリ液とを混合することにより得ることができる。なお、4価金属元素の塩及びアルカリ源の少なくとも一方を液体状態で反応系に供給する場合、混合液を攪拌する手段は限定されるものではなく、回転軸回りに回転する棒状、板状又はプロペラ状の攪拌子又は攪拌羽根を用いて混合液を攪拌する方法；容器の外部から動力を伝達するマグネチックスターラーを用いて、回転する磁界で攪拌子を回転させて混合液を攪拌する方法；槽外に設置したポンプで混合液を攪拌する方法；外気を加圧して槽内に勢いよく吹き込むことで混合液を攪拌する方法等が挙げられる。4価金属元素の塩としては、 NO_3^- を含む硝酸塩が好ましく、金属をMとして示すと、 $\text{M}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 、 $\text{M}(\text{NO}_3)_4$ 等がより好ましい。4価金属元素の塩としては、 $\text{M}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{M}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4$ 等を併用してもよい。

[0113] NO_3^- 濃度（ C^1 及び C^2 ）、 NO_3^- 濃度差、吸光度及び光透過率を調整する手段としては、4価金属元素の水酸化物の製造方法の最適化等が挙げられる。 NO_3^- 濃度（ C^1 及び C^2 ）を変化させる方法としては、混合液の液温の調整等が挙げられる。 NO_3^- 濃度差を変化させる方法としては、アルカリ液中のアルカリ源の選択、金属塩溶液とアルカリ液とにおける原料濃度の調整、金属塩溶液とアルカリ液との混合速度の調整、混合液の液温の調整等が挙げられる。波長400nmの光に対する吸光度及び波長290nmの光に対する吸光度を変化させる方法としては、アルカリ液中のアルカリ源の選択、金属塩溶液とアルカリ液とにおける原料濃度の調整、金属塩溶液とアルカリ液との混合速度の調整、混合液の液温の調整等が挙げられる。波長500nmの光に対する光透過率を変化させる方法としては、金属塩溶液とアルカリ液とにおける原料濃度の調整、金属塩溶液とアルカリ液との混合速度の調整、混合するときの攪拌速度の調整、混合液の液温の調整等が挙げられる。

[0114] NO_3^- -濃度 (C^1 及び C^2) 及び NO_3^- -濃度差を小さくするためには、4 価金属元素の水酸化物の製造方法を、より「激しく」することが好ましい。ここで、「激しく」とは、反応が進行するにしたがって反応系の pH が上昇するときの pH の上昇を激しくする（速くする）ことを意味する。一方、波長 400 nm の光に対する吸光度、波長 290 nm の光に対する吸光度、及び、波長 500 nm の光に対する光透過率を高くするためには、4 価金属元素の水酸化物の製造方法を、より「緩やか」にすることが好ましい。ここで、「緩やか」とは、反応が進行するにしたがって反応系の pH が上昇するときの pH の上昇を穏やかにする（遅くする）ことを意味する。 NO_3^- -濃度 (C^1 及び C^2)、 NO_3^- -濃度差、吸光度及び光透過率の値を所定範囲にするためには、前記傾向を参考にして、4 価金属元素の水酸化物の製造方法を最適化することが好ましい。以下、 NO_3^- -濃度 (C^1 及び C^2)、 NO_3^- -濃度差、吸光度及び光透過率の制御方法について更に詳しく説明する。

[0115] {アルカリ源}

アルカリ源としては、特に制限はないが、有機塩基、無機塩基等が挙げられる。有機塩基としては、グアニジン、トリエチルアミン、キトサン等の含窒素有機塩基；ピリジン、ピペリジン、ピロリジン、イミダゾール等の含窒素複素環有機塩基；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム等のアンモニウム塩などが挙げられる。無機塩基としては、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属の無機塩などが挙げられる。アルカリ源は、一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせ使用できる。

[0116] NO_3^- -濃度差を小さくするためには、アルカリ源として、強い塩基性を示すアルカリ源を使用することが好ましい。一方、波長 400 nm の光に対する吸光度及び波長 290 nm の光に対する吸光度を高くするためには、アル

カリ源として、弱い塩基性を示すアルカリ源を使用することが好ましい。そこで、前記特性を両立させるには、前記アルカリ源の中でも、含窒素複素環有機塩基が好ましく、ピリジン、ピペリジン、ピロリジン、イミダゾールがより好ましく、ピリジン及びイミダゾールが更に好ましく、イミダゾールが特に好ましい。

[0117] {濃度}

金属塩溶液とアルカリ液とにおける原料濃度の制御により、 NO_3^- 濃度差、波長400nmの光に対する吸光度、波長290nmの光に対する吸光度、及び、波長500nmの光に対する光透過率を変化させることができる。具体的には、金属塩溶液の金属塩濃度を薄くすることで NO_3^- 濃度差が小さくなる傾向があり、アルカリ液のアルカリ濃度（塩基の濃度、アルカリ源の濃度）を濃くすることで NO_3^- 濃度差が小さくなる傾向がある。一方で、金属塩溶液の金属塩濃度を濃くすることで吸光度が高くなる傾向があり、アルカリ液のアルカリ濃度を薄くすることで吸光度が高くなる傾向がある。金属塩濃度を濃くすることで光透過率が高くなる傾向があり、アルカリ濃度を薄くすることで光透過率が高くなる傾向がある。

[0118] 金属塩溶液における金属塩濃度の上限は、優れた研磨速度と優れた砥粒の安定性とを両立しやすくなる観点から、金属塩溶液の全体を基準として1.000mol/L以下が好ましく、0.500mol/L以下がより好ましく、0.300mol/L以下が更に好ましく、0.200mol/L以下が特に好ましい。金属塩濃度の下限は、急激に反応が起こることを抑制できる（pHの上昇を穏やかにできる）と共に、波長400nmの光に対する吸光度、波長290nmの光に対する吸光度、及び、波長500nmの光に対する光透過率が高くなる観点から、金属塩溶液の全体を基準として0.010mol/L以上が好ましく、0.020mol/L以上がより好ましく、0.030mol/L以上が更に好ましい。

[0119] アルカリ液におけるアルカリ濃度の上限は、急激に反応が起こることを抑制する観点から、アルカリ液の全体を基準として15.0mol/L以下が

好ましく、 12.0 mol/L 以下がより好ましく、 10.0 mol/L 以下が更に好ましく、 5.0 mol/L 以下が特に好ましい。アルカリ濃度の下限は特に制限されないが、生産性の観点から、アルカリ液の全体を基準として 0.001 mol/L 以上が好ましい。

[0120] アルカリ液におけるアルカリ濃度は、選択されるアルカリ源により適宜調整されることが好ましい。例えば、アルカリ源の共役酸の pK_a が20以上であるアルカリ源の場合、アルカリ濃度の上限は、急激に反応が起こることを抑制する観点から、アルカリ液の全体を基準として 0.10 mol/L 以下が好ましく、 0.05 mol/L 以下がより好ましく、 0.01 mol/L 以下が更に好ましい。アルカリ濃度の下限は特に限定されないが、所定量の4価金属元素の水酸化物を得るために用いる溶液の使用量を抑制する観点から、アルカリ液の全体を基準として 0.001 mol/L 以上が好ましい。

[0121] アルカリ源の共役酸の pK_a が12以上20未満であるアルカリ源の場合、アルカリ濃度の上限は、急激に反応が起こることを抑制する観点から、アルカリ液の全体を基準として 1.0 mol/L 以下が好ましく、 0.50 mol/L 以下がより好ましく、 0.10 mol/L 以下が更に好ましい。アルカリ濃度の下限は特に限定されないが、所定量の4価金属元素の水酸化物を得るために用いる溶液の使用量を抑制する観点から、アルカリ液の全体を基準として 0.01 mol/L 以上が好ましい。

[0122] アルカリ源の共役酸の pK_a が12未満であるアルカリ源の場合、アルカリ濃度の上限は、急激に反応が起こることを抑制する観点から、アルカリ液の全体を基準として 15.0 mol/L 以下が好ましく、 10.0 mol/L 以下がより好ましく、 5.0 mol/L 以下が更に好ましい。アルカリ濃度の下限は特に限定されないが、所定量の4価金属元素の水酸化物を得るために用いる溶液の使用量を抑制する観点から、アルカリ液の全体を基準として 0.10 mol/L 以上が好ましい。

[0123] 具体的なアルカリ源について、アルカリ源の共役酸の pK_a が20以上で

あるアルカリ源としては、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン（ pK_a ：25）等が挙げられる。アルカリ源の共役酸の pK_a が12以上20未満であるアルカリ源としては、水酸化カリウム（ pK_a ：16）、水酸化ナトリウム（ pK_a ：13）等が挙げられる。アルカリ源の共役酸の pK_a が12未満であるアルカリ源としては、アンモニア（ pK_a ：9）、イミダゾール（ pK_a ：7）等が挙げられる。使用するアルカリ源の共役酸の pK_a 値は、アルカリ濃度が適切に調整される限り、特に限定されるものではないが、アルカリ源の共役酸の pK_a は、20未満であることが好ましく、12未満であることがより好ましく、10未満であることが更に好ましく、8未満であることが特に好ましい。

[0124] {混合速度}

金属塩溶液とアルカリ液との混合速度の制御により、 NO_3^- -濃度差、波長 400 nm の光に対する吸光度、波長 290 nm の光に対する吸光度、及び、波長 500 nm の光に対する光透過率を変化させることができる。傾向としては、pH の上昇が激しくなる（速くなる）ように調整することで、 NO_3^- -濃度差が小さくなり、pH の上昇が穏やかになる（遅くなる）ように調整することで、前記吸光度及び光透過率がそれぞれ高くなる。より具体的には、混合速度を遅くすることで NO_3^- -濃度差が大きくなる傾向があり、混合速度を速くすることで NO_3^- -濃度差が小さくなる傾向がある。混合速度を遅くすることで吸光度が高くなる傾向があり、混合速度を速くすることで吸光度が低くなる傾向がある。混合速度を遅くすることで波長 500 nm の光に対する光透過率が高くなる傾向があり、混合速度を速くすることで光透過率が低くなる傾向がある。

[0125] 混合速度の上限は、急激に反応が進行することを更に抑制できると共に、局所における反応の偏りを更に抑制する観点から、 $5.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$ ($5 \text{ L}/\text{min}$) 以下が好ましく、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$ ($1 \text{ L}/\text{min}$) 以下がより好ましく、 $5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ ($500 \text{ mL}/\text{min}$) 以下が更に好ましく、 $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ ($100 \text{ mL}/\text{min}$) 以下が更に好ましく、

／min) 以下が特に好ましい。混合速度の下限は、特に制限されないが、生産性の観点から、 $1.00 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{min}$ ($0.1 \text{ mL}/\text{min}$) 以上が好ましい。

[0126] {攪拌速度}

金属塩溶液とアルカリ液とを混合するときの攪拌速度の制御により、波長 500 nm の光に対する光透過率を変化させることができる。具体的には、攪拌速度を速くすることで光透過率が高くなる傾向があり、攪拌速度を遅くすることで光透過率が低くなる傾向がある。

[0127] 攪拌速度の下限は、局所における反応の偏りを更に抑制でき、且つ、混合効率に優れる観点から、 30 min^{-1} 以上が好ましく、 50 min^{-1} 以上がより好ましく、 80 min^{-1} 以上が更に好ましい。攪拌速度の上限は、特に制限されず、また、攪拌羽根の大きさ、形状により適宜調整を要するが、液はねを抑制する観点から、 1000 min^{-1} 以下が好ましい。

[0128] {液温（合成温度）}

混合液の液温の制御により、 NO_3^- 濃度 (C^1 及び C^2)、 NO_3^- 濃度差、波長 400 nm の光に対する吸光度、波長 290 nm の光に対する吸光度、及び、波長 500 nm の光に対する光透過率を変化させることが可能であり、所望の研磨速度と保管安定性を達成可能な砥粒を得ることができる。具体的には、液温を低くすることで NO_3^- 濃度 (C^1 及び C^2) 及び NO_3^- 濃度差が大きくなる傾向があり、液温を高くすることで NO_3^- 濃度 (C^1 及び C^2) 及び NO_3^- 濃度差が小さくなる傾向がある。液温を低くすることで吸光度が高くなる傾向があり、液温を高くすることで吸光度が低くなる傾向がある。液温を低くすることで光透過率が高くなる傾向があり、液温を高くすることで光透過率が低くなる傾向がある。

[0129] 液温は、例えば混合液に温度計を設置して読み取れる混合液内の温度であり、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ であることが好ましい。液温の上限は、急激な反応を抑制する観点から、 100°C 以下が好ましく、 60°C 以下がより好ましく、 55°C 以下が更に好ましく、 50°C 以下が特に好ましく、 45°C 以下が極めて好

ましい。後述する加熱工程を設ける場合、液温の下限は、反応が容易に進行する観点から、 0°C 以上が好ましく、 10°C 以上がより好ましく、 20°C 以上が更に好ましい。加熱工程を設けない場合、液温の下限は、反応を容易に進行させ、保管安定性に優れた（特に、研磨速度の安定性に優れた）研磨液を得やすくなる観点から、 30°C 以上が好ましく、 35°C 以上がより好ましい。特に、晶析温度を高くすると、 NO_3^- 濃度（ C^1 及び C^2 ）及び NO_3^- 濃度差は小さくなる傾向がある。

[0130] 前記により作製された4価金属元素の水酸化物は、不純物を含むことがあるが、当該不純物を除去してもよい。不純物を除去する方法は、特に限定されないが、遠心分離、フィルタープレス、限外ろ過等の方法などが挙げられる。これにより、波長 $450\sim 600\text{nm}$ の光に対する吸光度を調整できる。

[0131] {加熱工程}

本発明者は、4価金属元素の塩とアルカリ源とを反応させて得られた4価金属元素の水酸化物粒子を加熱することにより、優れた研磨速度と保管安定性とを両立しやすくなることを見出した。本発明者は、このような効果が得られる理由について以下のように考えている。すなわち、陰イオン（ $\text{X}^{\circ-}$ ）を含む前記4価金属元素の水酸化物粒子では、前記のとおり時間の経過に伴い陰イオン（ $\text{X}^{\circ-}$ ）の一部が粒子から脱離すると考えられる。これに対し、本発明者は、適した熱を4価金属元素の水酸化物粒子に与えることにより、粒子から脱離し得る陰イオン（ $\text{X}^{\circ-}$ ）が予め粒子から脱離されることとなり、優れた研磨速度を維持しつつ保管安定性を高めやすくなることを見出した。なお、4価金属元素の水酸化物粒子を加熱する方法としては、例えば、混合液をヒーター等の熱源を用いて直接加熱する方法、超音波発振機から発せられる振動により混合液を加熱する方法が挙げられる。

[0132] 加熱温度の下限は、加熱効果が得られやすくなることにより優れた研磨速度を維持しつつ保管安定性を更に高めやすくなる観点から、 30°C 以上が好ましく、 40°C 以上がより好ましく、 50°C 以上が更に好ましく、 60°C 以

上が特に好ましい。加熱温度の上限は、溶媒である水等が沸騰することを抑制する観点、並びに、粒子の酸化及び凝集を抑制する観点から、 100°C 以下が好ましく、 80°C 以下がより好ましく、 70°C 以下が更に好ましい。

[0133] 加熱時間の下限は、十分な安定化効果が得られやすくなる観点から、3時間以上が好ましく、6時間以上がより好ましく、9時間以上が更に好ましく、18時間以上が特に好ましく、24時間以上が極めて好ましい。加熱時間の上限は、生産性の観点、及び、粒子の凝集を抑制する観点から、720時間以下が好ましく、480時間以下がより好ましく、240時間以下が更に好ましい。

[0134] NO_3^- 濃度 (C^1 及び C^2) を少なくする観点で、前記加熱工程等により、粒子から脱離した陰イオン ($\text{X}^{\ominus}$) を除去する工程を含むことが好ましい。陰イオン ($\text{X}^{\ominus}$) を除去する方法としては、分配クロマトグラフィー、吸着クロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィー、イオン交換クロマトグラフィー等のクロマトグラフィー法；自然ろ過、減圧ろ過、加圧ろ過、限外ろ過等のろ過法；減圧蒸留、常圧蒸留等の蒸留法などが挙げられ、簡便且つ効率よく陰イオンを除去できる観点から、ろ過法が好ましく、限外ろ過がより好ましい。

[0135] (添加剤)

本実施形態に係る研磨液は、絶縁材料（例えば酸化ケイ素）に対して特に優れた研磨速度を得ることができるため、絶縁材料を有する基体を研磨する用途に特に適している。本実施形態に係る研磨液によれば、添加剤を適宜選択することにより、研磨速度と、研磨速度以外の研磨特性とを高度に両立させることができる。

[0136] 添加剤としては、例えば、砥粒の分散性を高める分散剤、研磨速度を向上させる研磨速度向上剤、平坦化剤（研磨後の被研磨面の凹凸を減らす平坦化剤、研磨後の基体のグローバル平坦性を向上させるグローバル平坦化剤）、窒化ケイ素又はポリシリコン等のストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択比を向上させる選択比向上剤などの公知の添加剤を特に制限なく使用できる

。

[0137] 分散剤としては、ビニルアルコール重合体及びその誘導体、ベタイン、ラウリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド等が挙げられる。研磨速度向上剤としては、 β -アラニンベタイン、ステアリルベタイン等のベタイン類、ポリグリセリン及びその誘導体等のグリセリン系ポリマなどが挙げられる。被研磨面の凹凸を減らす平坦化剤としては、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等が挙げられる。グローバル平坦化剤としては、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などが挙げられる。選択比向上剤としては、アミノ糖及びアミノ糖をもつ多糖類、エチレンイミン重合体及びその誘導体、アリルアミン重合体及びその誘導体、ジアリルアミン重合体及びその誘導体、ビニルアミン重合体及びその誘導体等の陽イオン性ポリマなどが挙げられる。ビニルアルコール重合体及びその誘導体は、グローバル平坦化剤としての効果も有している。これらは一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせ使用できる。

[0138] 添加剤の含有量の下限は、添加剤の効果がより効果的に得られる観点から、研磨液全質量基準で0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.3質量%以上が更に好ましい。添加剤の含有量の上限は、絶縁材料の研磨速度の低下を更に抑制する観点から、研磨液全質量基準で10質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましく、3.0質量%以下が更に好ましく、1.0質量%以下が特に好ましい。

[0139] (水)

本実施形態に係る研磨液における水は、特に制限はないが、脱イオン水、超純水等が好ましい。水の含有量は、他の構成成分の含有量を除いた研磨液の残部でよく、特に限定されない。

[0140] 砥粒を水に分散させる方法としては、特に制限はないが、具体的には例えば、攪拌による分散方法；ホモジナイザー、超音波分散機又は湿式ボールミル等による分散方法が挙げられる。

[0141] [研磨液の特性]

研磨液のpHは、更に優れた研磨速度が得られる観点から、2.0～9.0が好ましい。これは、被研磨面の表面電位に対する砥粒の表面電位が良好となり、砥粒が被研磨面に対して作用しやすくなるためと考えられる。研磨液のpHが安定して、砥粒の凝集等の問題が生じにくくなる観点から、pHの下限は、2.0以上が好ましく、3.0以上がより好ましく、4.0以上が更に好ましく、4.5以上が特に好ましい。砥粒の分散性に優れ、更に優れた研磨速度が得られる観点から、pHの上限は、9.0以下が好ましく、8.0以下がより好ましく、7.5以下が更に好ましく、7.0以下が特に好ましく、6.5以下が極めて好ましい。なお、研磨液のpHは、液温25℃におけるpHと定義する。

[0142] 研磨液のpHは、pHメータ（例えば、横河電機株式会社製の型番PH81）で測定できる。pHとしては、例えば、標準緩衝液（フタル酸塩pH緩衝液：pH4.01（25℃）、中性リン酸塩pH緩衝液：pH6.86（25℃））を用いて、2点校正した後、電極を研磨液に入れて、2分以上経過して安定した後の値を採用する。

[0143] 研磨液のpHの調整には、従来公知のpH調整剤を特に制限なく使用できる。pH調整剤としては、具体的には例えば、リン酸、硫酸、硝酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、フタル酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、乳酸、安息香酸等のカルボン酸などの有機酸；エチレンジアミン、トリイジン、ピペラジン、ヒスチジン、アニリン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、ピコリン酸、モルホリン、ピペリジン、ヒドロキシルアミン等のアミン類；ピリジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、トリアゾール、ピラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール等の含窒素複素環化合物などが挙げられる。なお、pH調整剤は、後述するスラリー（スラリー前駆体、スラリー用貯蔵液等を含む）、添加液等に含まれていてもよい。

[0144] pH安定化剤とは、所定のpHに調整するための添加剤を指し、緩衝成分

が好ましい。緩衝成分は、所定の pH に対して pK_a が ± 1.5 以内である化合物が好ましく、 pK_a が ± 1.0 以内である化合物がより好ましい。このような化合物としては、グリシン、アルギニン、リシン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸；前記カルボン酸と塩基との混合物；前記カルボン酸の塩などが挙げられる。

[0145] <スラリー>

本実施形態に係るスラリーは、当該スラリーをそのまま研磨に用いてもよく、研磨液の構成成分をスラリーと添加液とに分けた、いわゆる二液タイプの研磨液におけるスラリーとして用いてもよい。本実施形態において、研磨液とスラリーとは添加剤の有無の点で異なり、スラリーに添加剤を添加することで研磨液が得られる。

[0146] 本実施形態に係るスラリーは、本実施形態に係る研磨液と同様の砥粒、及び、水を少なくとも含有する。例えば、砥粒は、4 価金属元素の水酸化物を含むことを特徴とするものであり、砥粒の平均二次粒子径の好ましい範囲及び測定方法は、本実施形態に係る研磨液において用いられる砥粒と同様である。

[0147] 本実施形態に係るスラリーにおいて、砥粒は、当該砥粒の含有量を 1.0 質量％に調整した第一の水分散液において波長 400 nm の光に対して吸光度 1.00 以上を与えるものであり、且つ、第一の水分散液において波長 500 nm の光に対して光透過率 50 % / cm 以上を与えるものであり、第一の水分散液を 60 °C で 72 時間保持して得られる第二の水分散液の NO_3^- 濃度が 200 ppm 以下である。第一の水分散液の NO_3^- 濃度 C^1 と、第二の水分散液の NO_3^- 濃度 C^2 との差 ($C^2 - C^1$) は 125 ppm 以下が好ましい。第一の水分散液の NO_3^- 濃度 C^1 は 100 ppm 以下が好ましい。砥粒は、当該砥粒の含有量を 0.0065 質量％に調整した第三の水分散液において波長 290 nm の光に対して吸光度 1.000 以上を与えるものであることが好ましい。砥粒は、当該砥粒の含有量を 0.0065 質量％に調整した第三の水分散液において波長 450 ~ 600 nm の光に対して吸光度 0.010

以下を与えるものであることが好ましい。これらの吸光度、光透過率、 NO_3^- 濃度及び NO_3^- 濃度差の好ましい範囲及び測定方法についても本実施形態に係る研磨液において用いられる砥粒と同様である。

[0148] 本実施形態に係るスラリーの構成成分中において、4価金属元素の水酸化物は研磨特性に与える影響が大きいものと考えられる。そのため、4価金属元素の水酸化物の含有量を調整することにより、砥粒と被研磨面との化学的な相互作用が向上し、研磨速度を更に向上させることができる。すなわち、4価金属元素の水酸化物の含有量の下限は、4価金属元素の水酸化物の機能が十分に発現しやすくなる観点から、スラリー全質量基準で0.01質量%以上が好ましく、0.03質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましい。4価金属元素の水酸化物の含有量の上限は、砥粒の凝集を避けることが容易になると共に、被研磨面との化学的な相互作用が良好となり、砥粒の特性（例えば研磨速度の向上作用）を有効に活用できる観点から、スラリー全質量基準で8質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましく、1質量%以下が特に好ましく、0.7質量%以下が極めて好ましく、0.5質量%以下が非常に好ましい。

[0149] 本実施形態に係るスラリーにおいて、砥粒の含有量の下限は、所望の研磨速度が得られやすくなる観点から、スラリー全質量基準で0.01質量%以上が好ましく、0.03質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましい。砥粒の含有量の上限は、特に制限はないが、砥粒の凝集を避けることが容易になる観点から、スラリー全質量基準で10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましく、1質量%以下が特に好ましく、0.7質量%以下が極めて好ましく、0.5質量%以下が非常に好ましい。

[0150] 本実施形態に係るスラリーのpHは、被研磨面の表面電位に対する砥粒の表面電位が良好となり、砥粒が被研磨面に対して作用しやすくなるため、更に優れた研磨速度が得られる観点から、2.0～9.0が好ましい。スラリーのpHが安定して、砥粒の凝集等の問題が生じにくくなる観点から、pH

の下限は、2.0以上が好ましく、3.0以上がより好ましく、3.5以上が更に好ましい。砥粒の分散性に優れ、更に優れた研磨速度が得られる観点から、pHの上限は、9.0以下が好ましく、8.0以下がより好ましく、7.5以下が更に好ましく、7.0以下が特に好ましく、6.5以下が極めて好ましい。スラリーのpHは、本実施形態に係る研磨液のpHと同様の方法で測定できる。なお、スラリーのpHは、液温25℃におけるpHと定義する。

[0151] <研磨液セット>

本実施形態に係る研磨液セットでは、スラリー（第一の液）と添加液（第二の液）とを混合して研磨液となるように、当該研磨液の構成成分がスラリーと添加液とに分けて保存される。スラリーとしては、本実施形態に係るスラリーを用いることができる。添加液としては、添加剤を水に溶解させた液（添加剤と水とを含む液）を用いることができる。研磨液セットは、研磨時にスラリーと添加液とを混合することにより研磨液として使用される。このように、研磨液の構成成分を少なくとも二つの液に分けて保存することで、保存安定性に更に優れる研磨液とすることができる。なお、本実施形態に係る研磨液セットでは、三液以上に構成成分を分けてもよい。

[0152] 添加液に含まれる添加剤としては、前記研磨液において説明したものと同様の添加剤を用いることができる。添加液における添加剤の含有量の下限は、添加液とスラリーとを混合して研磨液を調製したときに研磨速度が過度に低下することを抑制する観点から、添加液全質量基準で0.01質量%以上が好ましく、0.02質量%以上がより好ましい。添加液における添加剤の含有量の上限は、添加液とスラリーとを混合して研磨液を調製したときに研磨速度が過度に低下することを抑制する観点から、添加液全質量基準で20質量%以下が好ましい。

[0153] 添加液における水としては、特に制限はないが、脱イオン水、超純水等が好ましい。水の含有量は、他の構成成分の含有量を除いた残部でよく、特に限定されない。

[0154] 本実施形態に係るスラリー、研磨液及び研磨液セットにおいて、pHの変化に伴う研磨速度の変化率は、小さい方が好ましい。例えば、スラリー又は研磨液のpHが6.0である場合の研磨速度 $RR_{6.0}$ と、スラリー又は研磨液のpHが5.0である場合の研磨速度 $RR_{5.0}$ との間の変化率（ $|RR_{6.0} - RR_{5.0}| / RR_{6.0} \times 100$ [%]）は、20.0%以下が好ましく、18.0%以下がより好ましい。

[0155] 本実施形態に係るスラリー、研磨液及び研磨液セットにおいて、保管前の研磨速度を基準として保管前後の研磨速度の変化率を小さくすることが好ましい。具体的には、スラリー、研磨液又は研磨液セットを用いて研磨した場合の研磨速度 R_A と、60℃/72時間保管したスラリー、研磨液又は研磨液セットを用いて研磨した場合の研磨速度 R_B の変化率（ $|R_A - R_B| / R_A \times 100$ [%]）は、20.0%以下が好ましく、15.0%以下がより好ましく、10.0%以下が更に好ましく、5.0%以下が特に好ましく、3.0%以下が極めて好ましい。例えば、pHが5.0である場合及びpHが6.0である場合の両方においてこれらの範囲が満たされることが好ましい。

[0156] <基体の研磨方法及び基体>

前記研磨液、スラリー又は研磨液セットを用いた基体の研磨方法、及び、これにより得られる基体について説明する。本実施形態に係る研磨方法は、前記研磨液又はスラリーを用いる場合、一液タイプの研磨液を用いた研磨方法であり、前記研磨液セットを用いる場合、二液タイプの研磨液又は三液以上のタイプの研磨液を用いた研磨方法である。

[0157] 本実施形態に係る基体の研磨方法では、表面に被研磨材料を有する基体（例えば半導体基板等の基板）を研磨する。本実施形態に係る基体の研磨方法では、絶縁材料の下に形成されたストッパを用いて絶縁材料を研磨してもよく、絶縁材料をストッパ材料に対して選択的に研磨してもよい。なお、「材料Aを材料Bに対して選択的に研磨する」とは、同一研磨条件において、材料Aの研磨速度が、材料Bの研磨速度よりも高いことをいう。例えば、材料Bの研磨速度に対する材料Aの研磨速度の研磨速度比が5以上（好ましくは

10以上、より好ましくは20以上、更に好ましくは50以上、特に好ましくは100以上)で材料Aを研磨することをいう。本実施形態に係る基体の研磨方法は、例えば、準備工程と基体配置工程と研磨工程とを少なくとも有している。準備工程では、表面に被研磨材料を有する基体を用意する。基体配置工程では、被研磨材料が研磨パッドに対向して配置されるように基体を配置する。研磨工程では、研磨液、スラリー又は研磨液セットを用いて、被研磨材料(例えば絶縁材料)の少なくとも一部を除去する。研磨対象である被研磨材料の形状は特に限定されないが、例えば膜状(被研磨膜)である。

[0158] 被研磨材料としては、酸化ケイ素等の無機絶縁材料；オルガノシリケートガラス、全芳香環系Low-k材料等の有機絶縁材料；窒化ケイ素、ポリシリコン等のストッパ材料などが挙げられ、中でも、無機絶縁材料及び有機絶縁材料が好ましく、無機絶縁材料がより好ましい。酸化ケイ素の膜は、低圧CVD法、プラズマCVD法等により得ることができる。酸化ケイ素の膜には、リン、ホウ素等の元素がドーピングされていてもよい。被研磨材料の表面(被研磨面)は凹凸が形成されていることが好ましい。本実施形態に係る基体の研磨方法では、被研磨材料の凹凸の凸部が優先的に研磨されて、表面が平坦化された基体を得ることができる。

[0159] 一液タイプの研磨液又はスラリーを用いる場合、研磨工程では、基体の被研磨材料と研磨定盤の研磨パッドとの間に研磨液又はスラリーを供給して、被研磨材料の少なくとも一部を研磨する。例えば、被研磨材料を研磨パッドに押圧した状態で、研磨パッドと被研磨材料との間に研磨液又はスラリーを供給して、基体と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨材料の少なくとも一部を研磨する。このとき、研磨液及びスラリーは、所望の水分量の組成物としてそのまま研磨パッド上に供給されてもよい。

[0160] 本実施形態に係る研磨液及びスラリーは、貯蔵、運搬、保管等に係るコストを抑制する観点から、水等の液状媒体で液体成分を例えば2倍以上(質量基準)に希釈して使用される研磨液用貯蔵液又はスラリー用貯蔵液として保

管できる。前記各貯蔵液は、研磨の直前に液状媒体で希釈されてもよく、研磨パッド上に貯蔵液と液状媒体とを供給して研磨パッド上で希釈されてもよい。

[0161] 貯蔵液の希釈倍率（質量基準）の下限は、倍率が高いほど貯蔵、運搬、保管等に係るコストの抑制効果が高いため、2倍以上が好ましく、3倍以上がより好ましく、5倍以上が更に好ましく、10倍以上が特に好ましい。希釈倍率の上限としては特に制限はないが、倍率が高いほど貯蔵液に含まれる成分の量が多く（濃度が高く）なり、保管中の安定性が低下する傾向があるため、500倍以下が好ましく、200倍以下がより好ましく、100倍以下が更に好ましく、50倍以下が特に好ましい。なお、三液以上に構成成分を分けた研磨液についても同様である。

[0162] 前記貯蔵液において、砥粒の含有量の上限は、特に制限はないが、砥粒の凝集を避けることが容易になる観点から、貯蔵液全質量基準で20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5質量%以下が特に好ましい。砥粒の含有量の下限は、貯蔵、運搬、保管等に係るコストを抑制する観点から、貯蔵液全質量基準で0.02質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、1質量%以上が特に好ましい。

[0163] 二液タイプの研磨液を用いる場合、本実施形態に係る基体の研磨方法は、研磨工程の前にスラリーと添加液とを混合して研磨液を得る研磨液調製工程を有していてもよい。この場合、研磨工程では、研磨液調製工程において得られた研磨液を用いて被研磨材料を研磨する。このような研磨方法では、研磨液調製工程において、スラリーと添加液とを別々の配管で送液し、これらの配管を供給配管出口の直前で合流させて研磨液を得てもよい。研磨液は、所望の水分量の研磨液としてそのまま研磨パッド上に供給されてもよく、水分量の少ない貯蔵液として研磨パッド上に供給された後に研磨パッド上で希釈されてもよい。なお、三液以上に構成成分を分けた研磨液についても同様である。

- [0164] 二液タイプの研磨液を用いる場合、研磨工程において、スラリーと添加液とをそれぞれ研磨パッドと被研磨材料との間に供給して、スラリーと添加液とが混合されて得られる研磨液により被研磨材料の少なくとも一部を研磨してもよい。このような研磨方法では、スラリーと添加液とを別々の送液システムで研磨パッド上へ供給できる。スラリー及び／又は添加液は、所望の水分量の液としてそのまま研磨パッド上に供給されてもよく、水分量の少ない貯蔵液として研磨パッド上に供給された後に研磨パッド上で希釈されてもよい。なお、三液以上に構成成分を分けた研磨液についても同様である。
- [0165] 本実施形態に係る研磨方法において使用する研磨装置としては、例えば、被研磨材料を有する基体を保持するためのホルダーと、回転数が変更可能なモータ等が取り付けられてあり且つ研磨パッドを貼り付け可能である研磨定盤とを有する、一般的な研磨装置を使用できる。研磨装置としては、例えば、株式会社荏原製作所製の研磨装置（型番：E P O - 1 1 1）、Applied Materials社製の研磨装置（商品名：M i r r a 3 4 0 0、R e f l e x i o n 研磨機）が挙げられる。
- [0166] 研磨パッドとしては、特に制限はなく、例えば、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂を使用できる。研磨パッドには、研磨液等が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。
- [0167] 研磨条件としては、特に制限はないが、基体が飛び出すことを抑制する見地から、研磨定盤の回転速度は 200min^{-1} （rpm）以下の低回転が好ましい。基体にかかる圧力（加工荷重）は、研磨傷が発生することを更に抑制する見地から、 100kPa 以下が好ましい。研磨している間、研磨パッドの表面には、研磨液又はスラリー等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、研磨パッドの表面が常に研磨液又はスラリー等で覆われていることが好ましい。研磨終了後の基体は、流水中でよく洗浄後、基体に付着した水滴をスピンドライヤ等によって払い落としてから乾燥させることが好ましい。

実施例

[0168] 以下、本発明に関して実施例を挙げて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。

[0169] (4価金属元素の水酸化物を含む砥粒の作製)

下記の手順に従って、4価金属元素の水酸化物を含む砥粒を作製した。

[0170] <実施例1～3>

7.603 [L]の水を容器に入れ、濃度50質量%の硝酸セリウムアンモニウム水溶液(一般式 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 、式量548.2 g/mol、日本化学産業株式会社製、製品名50%CAN液)を0.715 [L]加えて混合した。その後、液温を40 [°C]に調整して金属塩水溶液(金属塩濃度: 0.114 mol/L)を得た。

[0171] 次に、イミダゾールを水に溶解させて濃度0.70 [mol/L]の水溶液を4.566 [L]用意した後に、液温を40 [°C]に調整してアルカリ液を得た。

[0172] 前記金属塩水溶液の入った容器を、水を張った水槽に入れた。外部循環装置クールニクスサーキュレータ(東京理化器械株式会社(EYELA)製、製品名クーリングサーモポンプ CTP101)を用いて、水槽の水温を40 [°C]に調整した。水温を40 [°C]に保持しつつ、攪拌速度400 [min⁻¹]で金属塩水溶液を攪拌しながら、前記アルカリ液を混合速度 8.5×10^{-6} [m³/min]で容器内に加え、4価セリウムの水酸化物を含む砥粒を含有するスラリー前駆体1を得た。スラリー前駆体1のpHは2.2であった。なお、各実施例においては、羽根部全長5 cmの3枚羽根ピッチパドルを用いて金属塩水溶液を攪拌した。

[0173] 分画分子量50000の中空糸フィルタを用いて、得られたスラリー前駆体1を循環させながら限外ろ過して、導電率が50 mS/m以下になるまでイオン分を除去することにより、スラリー前駆体2を得た。なお、前記限外ろ過は、液面センサを用いて、スラリー前駆体1の入ったタンクの水位を一定にするように水を添加しながら行った。得られたスラリー前駆体2を適量とり、乾燥前後の質量を量ることにより、スラリー前駆体2の不揮発分含量

(4価セリウムの水酸化物を含む砥粒の含量)を算出した。なお、この段階で不揮発分含量が1.0質量%未満であった場合には、限外ろ過を更に行うことにより、1.1質量%を超える程度に濃縮した。

[0174] 前記工程で得たスラリー前駆体2に対して、表1に記載の条件で加熱処理を施し、スラリー前駆体3を得た。

[0175] 分画分子量50000の中空糸フィルタを用いて、得られたスラリー前駆体3を循環させながら限外ろ過して、導電率が50mS/m以下になるまでイオン分を除去することにより、スラリー前駆体4を得た。なお、前記限外ろ過は、液面センサを用いて、スラリー前駆体3の入ったタンクの水位を一定にするように水を添加しながら行った。得られたスラリー前駆体4を適量とり、乾燥前後の質量を量ることにより、スラリー前駆体4の不揮発分含量(4価セリウムの水酸化物を含む砥粒の含量)を算出した。なお、この段階で不揮発分含量が1.0質量%未満であった場合には、限外ろ過を更に行うことにより、1.1質量%を超える程度に濃縮した。

[0176] <比較例1>

実施例1～3で作製したスラリー前駆体2を用いた。

[0177] <比較例2>

1.656[L]の水を容器に入れ、濃度50質量%の硝酸セリウムアンモニウム水溶液(一般式 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 、式量548.2g/mol、日本化学産業株式会社製、製品名50%CAN液)を0.048[L]加えて混合した。その後、液温を25[°C]に調整して金属塩水溶液(金属塩濃度:0.037mol/L)を得た。

[0178] 次に、イミダゾールを水に溶解させて濃度1.5[mol/L]の水溶液を0.157[L]用意した後に、液温を25[°C]に調整してアルカリ液を得た。

[0179] 前記金属塩水溶液の入った容器を、水を張った水槽に入れた。外部循環装置クールニクスサーキュレータ(東京理化器械株式会社(EYELA)製、製品名クーリングサーモポンプCTP101)を用いて、水槽の水温を2

5 [°C] に調整した。水温を 25 [°C] に保持しつつ、攪拌速度 500 [min⁻¹] で金属塩水溶液を攪拌しながら、前記アルカリ液を混合速度 1.00 × 10⁻⁵ [m³/min] で容器内に加え、4価セリウムの水酸化物を含む砥粒を含有するスラリー前駆体 1 を得た。スラリー前駆体 1 の pH は 5.2 であった。なお、比較例 2 においては、羽根部全長 5 cm の 3 枚羽根ピッチパドルを用いて金属塩水溶液を攪拌した。

[0180] 前記スラリー前駆体 1 を 3000 G で遠心分離し、デカンテーションにより固液分離を施して液体を除去した。得られた濾物に適量の水を加えてよく攪拌した。このように遠心分離及びデカンテーションにより固液分離を施す作業を更に 3 回行った。

[0181] 得られた濾物に新たに水を加えて液量を 1.0 L に調整した後、超音波分散処理を 180 分間行ってスラリー前駆体 2 を得た。得られたスラリー前駆体 2 の不揮発分含量（4価セリウムの水酸化物を含む砥粒の含量）の算出は実施例 1 ～ 3 と同様にして行った。

[0182] <比較例 3>

比較例 2 で作製したスラリー前駆体 2 を 60 °C で 72 時間加熱し、スラリー前駆体 3 を作製した。

[0183] <比較例 4>

7.5 [L] の水を容器に入れ、濃度 50 質量%の硝酸セリウムアンモニウム水溶液（一般式 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 、式量 548.2 g/mol、日本化学産業株式会社製、製品名 50%CAN 液）を 0.276 [L] 加えて混合した。その後、液温を 25 [°C] に調整して金属塩水溶液（金属塩濃度：0.097 mol/L）を得た。

[0184] 次に、濃度 14.7 [mol/L] のアンモニア水溶液を 0.210 [L] 用意した後に、液温を 25 [°C] に調整してアルカリ液を得た。

[0185] 前記金属塩水溶液の入った容器を、水を張った水槽に入れた。外部循環装置クールクスサーキュレータ（東京理化器械株式会社（EYELA）製、製品名クーリングサーモポンプ CTP101）を用いて、水槽の水温を 2

5 [°C] に調整した。水温を 25 [°C] に保持しつつ、攪拌速度 200 [min⁻¹] で金属塩水溶液を攪拌しながら、前記アルカリ液を混合速度 3.00 × 10⁻⁴ [m³/min] で容器内に加え、4価セリウムの水酸化物を含む砥粒を含有するスラリー前駆体 1 を得た。スラリー前駆体 1 の pH は 5.2 であった。なお、比較例 4 においては、羽根部全長 5 cm の 3 枚羽根ピッチパドルを用いて金属塩水溶液を攪拌した。

[0186] 前記スラリー前駆体 1 を 3000 G で遠心分離し、デカンテーションにより固液分離を施して液体を除去した。得られた濾物に適量の水を加えてよく攪拌した。このように遠心分離及びデカンテーションにより固液分離を施す作業を更に 3 回行った。

[0187] 得られた濾物に新たに水を加えて液量を 1.0 L に調整した後、超音波分散処理を 180 分間行ってスラリー前駆体 2 を得た。得られたスラリー前駆体 2 の不揮発分含量（4価セリウムの水酸化物を含む砥粒の含量）の算出は実施例 1 ～ 3 と同様にして行った。

[0188] <比較例 5>

430 g の硝酸セリウムアンモニウムを 7300 g の純水に溶解して金属塩水溶液を得た。羽根部全長 5 cm の 3 枚羽根ピッチパドルを用いて 400 rpm で金属塩水溶液を攪拌しながら、240 g の 25 質量%アンモニア水溶液を 80 g/min の供給速度で金属塩水溶液に加えることにより、16 g のセリウム水酸化物を含むセリウム水酸化物懸濁液を得た。なお、合成温度（反応時の液温）は 25 °C に調整した。金属塩水溶液（硝酸セリウムアンモニウム水溶液）とアンモニア水溶液を混合した後の溶液の pH（終了 pH）は 8.2 であった。

[0189] これにより得られたセリウム水酸化物懸濁液に対して遠心分離（4000 rpm、5 min）によって固液分離を施して液体を除去した。得られた濾物に新たに純水を加えてよく攪拌した。このように遠心分離及び攪拌を施す作業を更に 4 回行った。

[0190] 得られた濾物に新たに水を加えて液量を 1.0 L に調整した後、超音波分

散処理を180分間行ってスラリー前駆体2を得た。得られたスラリー前駆体2の不揮発分含量（4価セリウムの水酸化物を含む砥粒の含量）の算出は実施例1～3と同様にして行った。

[0191]（砥粒の構造分析）

各実施例のスラリー前駆体4、及び、各比較例のスラリー前駆体2を適量採取し、真空乾燥して砥粒を単離した。純水で十分に洗浄して得られた試料について、FT-IR ATR法による測定を行ったところ、水酸化物イオンに基づくピークの他に、硝酸イオン（ NO_3^- ）に基づくピークが観測された。また、同試料について、窒素に対するXPS（N-XPS）測定を行ったところ、 NH_4^+ に基づくピークは観測されず、硝酸イオンに基づくピークが観測された。これらの結果より、各実施例のスラリー前駆体4、及び、各比較例のスラリー前駆体2に含まれる砥粒は、セリウム元素に結合した硝酸イオンを有する粒子を少なくとも一部含有することが確認された。

[0192]（吸光度及び光透過率の測定）

各実施例のスラリー前駆体4、及び、各比較例のスラリー前駆体2を適量採取し、砥粒含有量が0.0065質量%（65ppm）となるように水で希釈して測定サンプル（水分散液）を得た。測定サンプルを1cm角のセルに約4mL入れ、株式会社日立製作所製の分光光度計（装置名：U3310）内にセルを設置した。波長200～600nmの範囲で吸光度測定を行い、波長290nmの光に対する吸光度と、波長450～600nmの光に対する吸光度とを測定した。結果を表1に示す。

[0193] 各実施例のスラリー前駆体4、及び、各比較例のスラリー前駆体2を適量採取し、砥粒含有量が1.0質量%となるように水で希釈して測定サンプル（水分散液）を得た。測定サンプルを1cm角のセルに約4mL入れ、株式会社日立製作所製の分光光度計（装置名：U3310）内にセルを設置した。波長200～600nmの範囲で吸光度測定を行い、波長400nmの光に対する吸光度と、波長500nmの光に対する光透過率とを測定した。結果を表1に示す。

[0194] (平均二次粒子径の測定)

各実施例のスラリー前駆体4、及び、各比較例のスラリー前駆体2を適量採取し、砥粒含有量が0.2質量%となるように水で希釈して測定サンプル(水分散液)を得た。測定サンプルを1cm角のセルに約4mL入れ、ベックマンコールター社製の装置名:N5内にセルを設置した。分散媒の屈折率を1.33、粘度を0.887mPa・sに設定して、25℃において測定を行い、表示された平均粒子径値を平均二次粒子径とした。結果を表1に示す。

[0195] (NO₃⁻濃度の測定)

各実施例のスラリー前駆体4、及び、各比較例のスラリー前駆体2を適量採取し、砥粒含有量が1.0質量%となるように水で希釈して測定サンプルA1(水分散液)を得た。また、測定サンプルA1とは別に、測定サンプルA1を60℃/72時間保管して測定サンプルA2を作製した。下記の超遠心分離条件にて測定サンプルA1、A2を固液分離した後に、分取した上澄み液を測定サンプルA3、A4として得た。そして、測定サンプルA3、A4のNO₃⁻濃度を陰イオンクロマトグラフィーにより測定し、保管前後におけるNO₃⁻濃度差を算出した。結果を表1に示す。なお、NO₃⁻濃度は、下記のNO₃⁻濃度測定条件にて求めた。

[0196] (超遠心分離条件)

各測定サンプルを日立工機株式会社製の超遠心分離機(装置名:70P-72)に付属の遠沈管(チューブ)に充填し、前記超遠心分離機を用いて回転数N=50000(回転/分)で50分間遠心分離した。前記超遠心分離機は、図3に示す構造を有し、チューブ角は26°、最小半径R_{min}は3.53cm、最大半径R_{max}は7.83cm、平均半径R_{av}(=(R_{min}+R_{max})/2)は5.68cmであった。平均半径R_{av}から計算される遠心加速度は、158756G=1.59×10⁵Gであった。なお、遠心加速度[単位:G]は下記式から求めた。

$$\text{遠心加速度 [G]} = 1118 \times R_{av} \times N^2 \times 10^{-8}$$

[0197] (NO_3^- -濃度測定条件)

測定装置：ICS-2000 (ダイオネクス製)

検出器：電気伝導度検出器

カラム温度：30℃

流速：1.0 mL/min

注入量：25 μL

[0198] [表1]

	加熱処理		吸光度 [290nm]	吸光度 [450~600nm]	吸光度 [400nm]	光透過率 [500nm] [%/cm]	平均二次粒子径 [nm]	NO ₃ ⁻ 濃度 [ppm]		
	加熱温度 [℃]	加熱時間 [hr]	砥粒含有量:65ppm		砥粒含有量:1.0質量%			保管前	保管後	濃度差
実施例 1	60	72	1.202	<0.010	1.24	>99	13	64	89	25
実施例 2	70	24	1.190	<0.010	1.26	>99	14	66	93	27
実施例 3	70	72	1.191	<0.010	1.13	>99	16	56	72	16
比較例 1	無	無	1.248	<0.010	1.44	>99	20	85	224	139
比較例 2	無	無	1.036	<0.010	1.57	>99	25	61	270	209
比較例 3	60	72	1.028	<0.010	1.46	>99	19	270	301	31
比較例 4	無	無	1.012	<0.010	1.57	62	74	65	218	153
比較例 5	無	無	0.497	0.114~0.194	>10	<1	169	45	308	263

[0199] (保管後の吸光度及び光透過率の測定)

実施例 1～3 における吸光度及び光透過率の測定に用いた測定サンプルと同様の測定サンプルを 60℃/72 時間保持した後に、同様に吸光度及び光透過率を測定した。波長 400 nm の光に対する吸光度は 1.00 以上であり、波長 290 nm の光に対する吸光度は 1.000 以上であり、波長 450～600 nm の光に対する吸光度は 0.010 以下であり、波長 500 nm の光に対する光透過率は 50%/cm 以上であった。

[0200] (スラリー用貯蔵液の外観評価)

各実施例のスラリー前駆体 4、及び、各比較例のスラリー前駆体 2 に水を加え、砥粒含有量を 1.0 質量%に調整してスラリー用貯蔵液 1 を得た。また、スラリー用貯蔵液 1 とは別に、スラリー用貯蔵液 1 を 60℃/72 時間保管してスラリー用貯蔵液 2 を作製した。スラリー用貯蔵液 1、2 の外観の観察結果を表 2 に示す。

[0201] (スラリー用貯蔵液のpH測定)

スラリー用貯蔵液 1 及びスラリー用貯蔵液 2 の pH (25℃) を横河電機株式会社製の型番 PH 8 1 を用いて測定した。結果を表 2 に示す。

[0202] [表2]

	スラリー用貯蔵液の外観評価		スラリー用貯蔵液のpH	
	保管前	保管後	保管前	保管後
実施例 1	透明で極薄い黄色	透明で極薄い黄色	3.9	3.5
実施例 2	透明で極薄い黄色	透明で極薄い黄色	3.8	3.4
実施例 3	透明で極薄い黄色	透明で極薄い黄色	4.0	3.7
比較例 1	透明で極薄い黄色	透明で極薄い黄色	3.0	2.9
比較例 2	透明で薄い黄色	透明で極薄い黄色	4.0	2.9
比較例 3	透明で極薄い黄色	透明で極薄い黄色	2.9	2.8
比較例 4	やや濁っており薄い黄色	やや濁っており薄い黄色	3.6	2.9
比較例 5	濁っており白色	濁っており白色	3.8	2.8

[0203] 表 2 から明らかなように、実施例では、60℃／72時間保管後でも外観に変化が少なく、pHの変化量も小さい。

[0204] (スラリーの作製)

スラリー用貯蔵液 1 及び 2 をそれぞれ 100g と、純水 150g とを添加して、砥粒含有量 0.4 質量%のスラリー 1 及び 2 を得た。なお、スラリー 1 の pH は 3.8～4.3 の範囲内であった。

[0205] (研磨液の作製)

添加剤として 5 質量%のポリビニルアルコールと、X 質量%のイミダゾールとを含む添加液 1 を準備した。100g の添加液 1 に水を 150g 加えて添加液 2 を得た。スラリー 1 と添加液 2 とを 1 : 1 (質量比) で混合することにより、pH が 5.0 の研磨液 1 A と、pH が 6.0 の研磨液 1 B とを得た。各研磨液において、砥粒含有量は 0.2 質量%であり、ポリビニルアルコール含有量は 1.0 質量%であった。ここで、前記 X 質量%は、研磨液の pH が 5.0 又は 6.0 となるように決定した。なお、ポリビニルアルコール水溶液中のポリビニルアルコールのケン化度は 80mol% であり、平均

重合度は300であった。

[0206] 同様にして、スラリー2（60℃／72時間保管したスラリー用貯蔵液から得られるスラリー）と添加液2とを混合して、pHが5.0の研磨液2Aと、pHが6.0の研磨液2Bとを得た。

[0207] （絶縁膜の研磨）

研磨装置（Applied Materials社製、商品名：Mirra 3400）における基体取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに、絶縁膜として酸化ケイ素膜が形成されたφ200mmシリコンウエハをセットした。多孔質ウレタン樹脂製パッドを貼り付けた定盤上に、絶縁膜がパッドに対向するようにホルダーを載せた。前記で得られた研磨液を供給量200mL/minでパッド上に供給しながら、研磨荷重20kPaで基体をパッドに押し当てた。このとき、定盤を78min⁻¹、ホルダーを98min⁻¹で1min回転させ研磨を行った。研磨後のウエハを純水でよく洗浄し乾燥させた。研磨液のそれぞれについて、光干渉式膜厚測定装置を用いて研磨前後の膜厚変化を測定して研磨速度を求めた。

[0208] 次に、研磨液1Aの研磨速度に対する研磨液1Aの研磨速度と研磨液2Aの研磨速度との差の割合（研磨速度の差／研磨液1Aの研磨速度×100 [%]）、及び、研磨液1Bの研磨速度に対する研磨液1Bの研磨速度と研磨液2Bの研磨速度との差の割合（研磨速度の差／研磨液1Bの研磨速度×100 [%]）を保管前後の研磨速度の変化率として算出した。また、研磨液1Bの研磨速度に対する研磨液1Aの研磨速度と研磨液1Bの研磨速度との差の割合（研磨速度の差／研磨液1Bの研磨速度×100 [%]）を、pHの変化に伴う研磨速度の変化率として算出した。結果を表3に示す。

[0209]

[表3]

	研磨速度 [nm/min]				保管前後の 研磨速度の変化率 (pH:5.0) [%]	保管前後の 研磨速度の変化率 (pH:6.0) [%]	pHの変化に伴う 研磨速度の変化率 [%]
	pH:5.0		pH:6.0				
	保管前	保管後	保管前	保管後			
実施例 1	225	214	267	261	4.9	2.2	15.7
実施例 2	219	207	263	260	5.5	1.1	16.7
実施例 3	211	205	257	255	2.8	0.8	17.9
比較例 1	220	164	270	260	25.5	3.7	18.5
比較例 2	259	92	327	274	64.5	16.2	20.8
比較例 3	92	71	248	236	22.8	4.8	62.9
比較例 4	121	101	210	165	16.5	21.4	42.4
比較例 5	87	69	149	119	20.7	20.1	41.6

[0210] 表3から明らかなように、実施例では、pHが5.0である場合、及び、pHが6.0である場合のいずれにおいても、60℃/72時間保管前後の研磨速度の変化率が小さい。更に、実施例では、pHを6.0から5.0に変えた場合であっても、比較例に比べて研磨速度の変化率が小さい（研磨速度の変化率が18.0%以下である）。

[0211] (研磨傷)

研磨後の絶縁膜表面を、水を供給しながら回転数60min⁻¹で回転させたPVAブラシで1分洗浄した後に乾燥させた。テンコール製サーフスキャン6220を用いて絶縁膜表面を観測したところ、絶縁膜表面における0.2μm以上の研磨傷の個数は、実施例1～3では5～20（個/ウェハ）程度であり、研磨傷の発生が充分抑制されていた。

[0212] (ストッパ膜の研磨及び研磨速度比)

実施例1で得られた研磨液1Bについてポリシリコン膜（ストッパ膜）の研磨速度と、ポリシリコン膜に対する酸化ケイ素膜（絶縁膜）の研磨選択比とを求めた。

すなわち、研磨装置における基体取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに、ポリシリコン膜が形成されたφ200mmシリコンウェハをセットした。多孔質ウレタン樹脂製パッドを貼り付けた定盤上に、ポリシリコン膜がパッドに対向するようにホルダーを載せた。実施例1で得られた研磨液

1 Bを供給量 $200\text{ mL}/\text{min}$ でパッド上に供給しながら、研磨荷重 20 kPa で基体をパッドに押し当てた。このとき、定盤を 78 min^{-1} 、ホルダーを 98 min^{-1} で1分間回転させ研磨を行った。研磨後のウエハを純水でよく洗浄し乾燥させた。次いで、光干渉式膜厚測定装置を用いて研磨前後の膜厚変化を測定してポリシリコン膜の研磨速度を求めたところ $2\text{ nm}/\text{min}$ であった。ポリシリコン膜に対する酸化ケイ素膜の研磨選択比（酸化ケイ素膜の研磨速度／ポリシリコン膜の研磨速度）は、 134 であった。

[0213] （添加剤の効果及び研磨速度への影響）

ポリビニルアルコールを含まない研磨液について、酸化ケイ素膜の研磨速度及びポリシリコン膜の研磨速度と、ポリシリコン膜に対する酸化ケイ素膜の研磨選択比とを求めた。

すなわち、5質量%のポリビニルアルコールを含まず、同質量%の水を加えた以外は前記と同様にして添加液1及び添加液2を作製し、実施例1で用いたスラリー1と混合して、研磨液1Xを作製した。この研磨液1Xを用いて、前記と同様にして、酸化ケイ素膜の研磨速度、ポリシリコン膜の研磨速度、及び、ポリシリコン膜に対する酸化ケイ素膜の研磨速度比を求めたところ、酸化ケイ素膜の研磨速度は $230\text{ nm}/\text{min}$ であり、ポリシリコン膜の研磨速度は $65\text{ nm}/\text{min}$ であり、研磨選択比は4であった。

[0214] この結果から、実施例1の研磨液1Bは、添加剤としてのポリビニルアルコールを含まない研磨液1Xと比較して、研磨選択比が向上する一方で、絶縁膜の研磨速度はほとんど変化しなかった。すなわち、実施例1の研磨液1Bは、添加剤の添加効果を維持しつつ優れた研磨速度で被研磨膜を研磨することが可能であることがわかった。

符号の説明

[0215] 1…アングルロータ、A1…回転軸、A2…チューブ角、 R_{min} …最小半径、 R_{max} …最大半径、 R_{av} …平均半径。

請求の範囲

- [請求項1] 砥粒と水とを含有するスラリーであって、
- 前記砥粒が、4価金属元素の水酸化物を含み、且つ、当該砥粒の含有量を1.0質量％に調整した第一の水分散液において波長400nmの光に対して吸光度1.00以上を与えるものであり、且つ、前記第一の水分散液において波長500nmの光に対して光透過率50％／cm以上を与えるものであり、
- 前記第一の水分散液を60℃で72時間保持して得られる第二の水分散液のNO₃-濃度が200ppm以下である、スラリー。
- [請求項2] 前記第一の水分散液のNO₃-濃度と、前記第二の水分散液のNO₃-濃度との差が125ppm以下である、請求項1に記載のスラリー。
- [請求項3] 前記第一の水分散液のNO₃-濃度が100ppm以下である、請求項1又は2に記載のスラリー。
- [請求項4] 前記砥粒が、前記第一の水分散液において波長400nmの光に対して吸光度1.00以上1.50未満を与えるものである、請求項1～3のいずれか一項に記載のスラリー。
- [請求項5] 前記砥粒が、前記第一の水分散液において波長500nmの光に対して光透過率95％／cm以上を与えるものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のスラリー。
- [請求項6] 前記砥粒が、当該砥粒の含有量を0.0065質量％に調整した第三の水分散液において波長290nmの光に対して吸光度1.000以上を与えるものである、請求項1～5のいずれか一項に記載のスラリー。
- [請求項7] 前記砥粒が、当該砥粒の含有量を0.0065質量％に調整した第三の水分散液において波長450～600nmの光に対して吸光度0.010以下を与えるものである、請求項1～6のいずれか一項に記載のスラリー。

- [請求項8] 前記砥粒の含有量が、スラリー全質量基準で0.01質量%以上である、請求項1～7のいずれか一項に記載のスラリー。
- [請求項9] 前記4価金属元素の水酸化物が、4価金属元素の塩とアルカリ源とを反応させて得られるものである、請求項1～8のいずれか一項に記載のスラリー。
- [請求項10] 前記4価金属元素が4価セリウムである、請求項1～9のいずれか一項に記載のスラリー。
- [請求項11] 第一の液と第二の液とを混合して研磨液となるように当該研磨液の構成成分が前記第一の液と前記第二の液とに分けて保存され、前記第一の液が請求項1～10のいずれか一項に記載のスラリーであり、前記第二の液が添加剤と水とを含む、研磨液セット。
- [請求項12] 前記添加剤の含有量が研磨液全質量基準で0.01質量%以上である、請求項11に記載の研磨液セット。
- [請求項13] 砥粒と添加剤と水とを含有する研磨液であって、
前記砥粒が、4価金属元素の水酸化物を含み、且つ、当該砥粒の含有量を1.0質量%に調整した第一の水分散液において波長400nmの光に対して吸光度1.00以上を与えるものであり、且つ、前記第一の水分散液において波長500nmの光に対して光透過率50%／cm以上を与えるものであり、
前記第一の水分散液を60℃で72時間保持して得られる第二の水分散液のNO₃-濃度が200ppm以下である、研磨液。
- [請求項14] 前記第一の水分散液のNO₃-濃度と、前記第二の水分散液のNO₃-濃度との差が125ppm以下である、請求項13に記載の研磨液。
- [請求項15] 前記第一の水分散液のNO₃-濃度が100ppm以下である、請求項13又は14に記載の研磨液。
- [請求項16] 前記砥粒が、前記第一の水分散液において波長400nmの光に対して吸光度1.00以上1.50未満を与えるものである、請求項1

3～15のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項17] 前記砥粒が、前記第一の水分散液において波長500nmの光に対して光透過率95%/cm以上を与えるものである、請求項13～16のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項18] 前記砥粒が、当該砥粒の含有量を0.0065質量%に調整した第三の水分散液において波長290nmの光に対して吸光度1.000以上を与えるものである、請求項13～17のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項19] 前記砥粒が、当該砥粒の含有量を0.0065質量%に調整した第三の水分散液において波長450～600nmの光に対して吸光度0.010以下を与えるものである、請求項13～18のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項20] 前記砥粒の含有量が、研磨液全質量基準で0.01質量%以上である、請求項13～19のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項21] 前記4価金属元素の水酸化物が、4価金属元素の塩とアルカリ源とを反応させて得られるものである、請求項13～20のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項22] 前記4価金属元素が4価セリウムである、請求項13～21のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項23] 前記添加剤の含有量が研磨液全質量基準で0.01質量%以上である、請求項13～22のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項24] 表面に被研磨材料を有する基体の当該被研磨材料を研磨パッドに対向するように配置する工程と、

前記研磨パッドと前記被研磨材料との間に請求項1～10のいずれか一項に記載のスラリーを供給して、前記被研磨材料の少なくとも一部を研磨する工程と、を有する、基体の研磨方法。

[請求項25] 表面に被研磨材料を有する基体の当該被研磨材料を研磨パッドに対向するように配置する工程と、

請求項 1 1 又は 1 2 に記載の研磨液セットにおける前記第一の液と前記第二の液とを混合して前記研磨液を得る工程と、

前記研磨パッドと前記被研磨材料との間に前記研磨液を供給して、前記被研磨材料の少なくとも一部を研磨する工程と、を有する、基体の研磨方法。

[請求項26] 表面に被研磨材料を有する基体の当該被研磨材料を研磨パッドに対向するように配置する工程と、

請求項 1 1 又は 1 2 に記載の研磨液セットにおける前記第一の液と前記第二の液とをそれぞれ前記研磨パッドと前記被研磨材料との間に供給して、前記被研磨材料の少なくとも一部を研磨する工程と、を有する、基体の研磨方法。

[請求項27] 表面に被研磨材料を有する基体の当該被研磨材料を研磨パッドに対向するように配置する工程と、

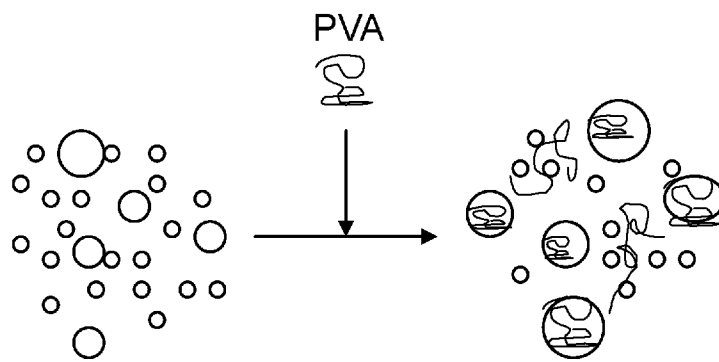
前記研磨パッドと前記被研磨材料との間に請求項 1 3 ～ 2 3 のいずれか一項に記載の研磨液を供給して、前記被研磨材料の少なくとも一部を研磨する工程と、を有する、基体の研磨方法。

[請求項28] 前記被研磨材料が酸化ケイ素を含む、請求項 2 4 ～ 2 7 のいずれか一項に記載の研磨方法。

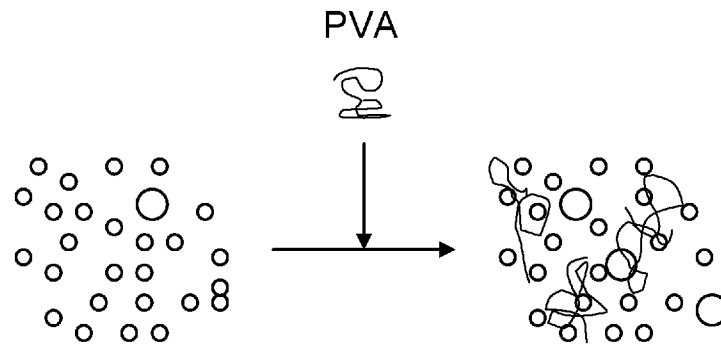
[請求項29] 前記被研磨材料の表面に凹凸が形成されている、請求項 2 4 ～ 2 8 のいずれか一項に記載の研磨方法。

[請求項30] 請求項 2 4 ～ 2 9 のいずれか一項に記載の研磨方法により研磨された、基体。

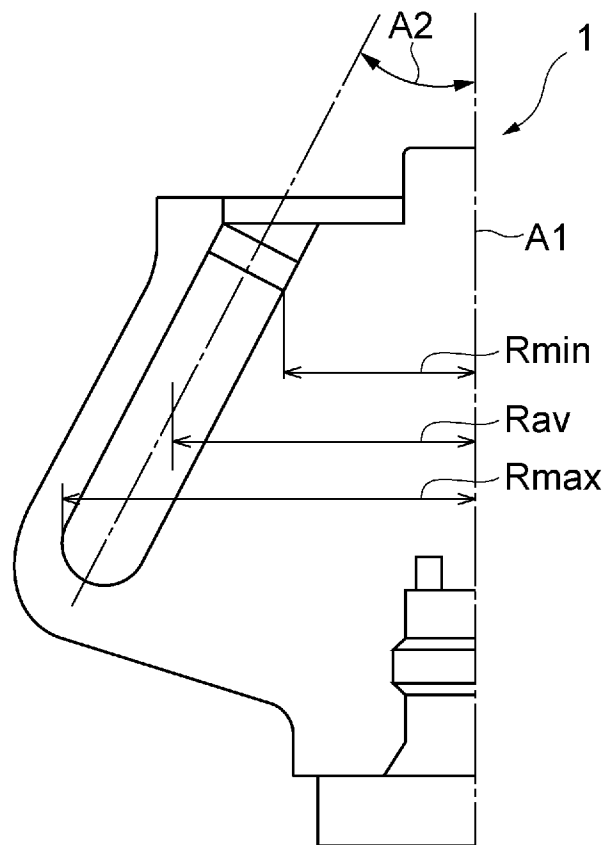
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2013/125446 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), paragraphs [0032] to [0033], [0039], [0042], [0054], [0068], [0093], [0121], [0128], [0136] to [0138] & TW 201343825 A	1-30
A	JP 2011-181946 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims; 0058 & JP 4853287 B2 & US 2007/0218811 A1 & WO 2006/035771 A1 & KR 10-2007-0044065 A & CN 101023512 A & TW 286568 B	1-30

☐ 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
18 November, 2014 (18.11.14)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2014 (25.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09K3/14(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 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 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	
X	WO 2013/125446 A1（日立化成株式会社）2013.08.29, 段落0032 - 0033、0039、0042、0054、0068、0093、 0121、0128、0136 - 0138 & TW 201343825 A	1 - 3 0	
A	JP 2011-181946 A（日立化成工業株式会社）2011.09.15, 特許請求の範囲、0058 & JP 4853287 B2 & US 2007/0218811 A1 & WO 2006/035771 A1 & KR 10-2007-0044065 A & CN 101023512 A & TW 286568 B	1 - 3 0	
☐ 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 1 8 . 1 1 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 2 5 . 1 1 . 2 0 1 4	
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） 馬場 進吾 電話番号 03-3581-1101 内線 3364	3 P 3 7 3 3