

(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
2012 年 5 月 31 日(31.05.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/070544 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/JP2011/076830
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 21 日(21.11.2011)
- (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 2010-260036 2010 年 11 月 22 日(22.11.2010) JP
特願 2010-260039 2010 年 11 月 22 日(22.11.2010) JP
特願 2011-180667 2011 年 8 月 22 日(22.08.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩野 友洋 (IWANO Tomohiro) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 南 久貴 (MINAMI Hisataka) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 秋元 啓孝 (AKIMOTO Hirotaka) [JP/JP]; 〒3120003 茨城県ひたちなか市大字足崎字西原 1 3 8 0 - 1 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: METHOD FOR PRODUCING ABRASIVE GRAINS, METHOD FOR PRODUCING SLURRY, AND METHOD FOR PRODUCING POLISHING LIQUID

(54) 発明の名称: 砥粒の製造方法、スラリーの製造方法及び研磨液の製造方法

(57) Abstract: This method for producing abrasive grains obtains abrasive grains containing a hydroxide of a tetravalent metallic element by mixing an aqueous solution of a salt of the tetravalent metallic element with an alkaline solution under the condition that a predetermined parameter is at least 5.00.

(57) 要約: 本発明に係る砥粒の製造方法は、4 価金属元素の塩の水溶液と、アルカリ液とを、所定のパラメータが 5.00 以上である条件で混合して、4 価金属元素の水酸化物を含有する砥粒を得る。



WO 2012/070544 A1

明 細 書

発明の名称：

砥粒の製造方法、スラリーの製造方法及び研磨液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、砥粒の製造方法、スラリーの製造方法及び研磨液の製造方法に関する。本発明は、半導体素子製造技術である基板表面の平坦化工程、特に、シャロートレンチ分離絶縁膜、プリメタル絶縁膜、層間絶縁膜等の平坦化工程において使用される砥粒の製造方法、当該砥粒を含むスラリーの製造方法、及び、前記砥粒を含む研磨液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の半導体素子の製造工程では、高密度化・微細化のための加工技術の重要性がますます増している。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、プリメタル絶縁膜や層間絶縁膜の平坦化、プラグ及び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）法や回転塗布法等の方法で形成される酸化ケイ素膜等の絶縁膜を平坦化するために、一般的にフュームドシリカ系研磨液がCMPにおいて用いられている。フュームドシリカ系研磨液は、四塩化ケイ酸を熱分解する等の方法で砥粒を粒成長させ、pH調整を行って製造している。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、基板上に成膜された余分の酸化ケイ素膜を除くために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プ膜が酸化ケイ素膜の下に形成される。ストップ膜には窒化ケイ素膜やポリシリコン膜等が使用され、ストップ膜に対する酸化ケイ素膜の研磨選択比（研磨速度比：酸化ケイ素膜の研磨速度／ストップ膜の研磨速度）が大きいことが望ましい。従来のコロイダルシリカ系研磨液等のシリカ系研磨液は、ストップ膜に対する前記酸化ケイ素膜の研磨選択比が3程度と小さく、STI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] 一方、フォトリソマスク、レンズ等のガラス表面に対する研磨液として、砥粒として酸化セリウム粒子を含む酸化セリウム系研磨液が用いられている。酸化セリウム系研磨液は、砥粒としてシリカ粒子を含むシリカ系研磨液や、砥粒としてアルミナ粒子を含むアルミナ系研磨液に比べて研磨速度が速い利点がある。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] 酸化セリウム系研磨液等の研磨液には、種々の特性が求められている。例えば、酸化セリウム粒子等の砥粒の分散性を高めること、凹凸を有する基板を平坦に研磨すること等が求められている。また、前記STIを例にとると、ストップ膜（例えば窒化ケイ素膜、ポリシリコン膜等）の研磨速度に対して、被研磨膜である無機絶縁膜（例えば酸化ケイ素膜）の研磨選択比を向上させること等の要求がある。これらの要求を解決するため、研磨液に添加剤を添加することがある。例えば、酸化セリウム系研磨液の研磨速度を制御し、グローバルな平坦性を向上させるために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2参照）。

[0007] 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、微少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ふ。

[0008] この問題に対し、4価金属元素の水酸化物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3参照）。また、4価金属元素の水酸化物粒子の製造方法についても検討されている（例えば、下記特許文献4参照）。これらの技術は、4価金属元素の水酸化物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。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平10-106994号公報
特許文献2：特開平08-022970号公報
特許文献3：国際公開第02/067309号パンフレット
特許文献4：特開2006-249129号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、特許文献3及び4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言えなかった。研磨速度はそのまま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。
- [0011] また、研磨液に添加剤を添加すると、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る。
- [0012] 本発明は、前記課題を解決しようとするものであり、研磨液の構成成分として砥粒と併用し得る添加剤の有無に関わらず、従来の砥粒と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨することが可能な砥粒の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、このような製造方法により得られた砥粒を含むスラリーの製造方法、及び、前記砥粒及び添加剤を含む研磨液の製造

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

[0013] 本発明者は、4価金属元素の水酸化物を含有する砥粒について鋭意検討した結果、特定の条件を満たすように4価金属元素の塩の水溶液とアルカリ液とを混合して得られる砥粒を用いた場合に、従来の砥粒と比較して被研磨膜を高速で研磨できることを見出した。また、本発明者は、このような砥粒を含むスラリーを用いた場合に、従来の研磨液と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能であることを見出すと共に、このようなスラリーに添加剤を加えた配合組成を有す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、従来の研磨液と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能であることを見出した。

[0014] すなわち、本発明に係る砥粒の製造方法は、4価金属元素の塩の水溶液である第1の液と、アルカリ液である第2の液とを、下記式(1)で示されるパラメータZが5.00以上である条件で混合して、4価金属元素の水酸化物を含有する砥粒を得る。

$$Z = [1 / (\Delta pH \times k)] \times (N / M) / 1000 \quad \cdots (1)$$

[式(1)中、 ΔpH は、反応系の1分間当たりのpH変化量を示し、kは、下記式(2)で示される反応温度係数を示し、Nは、下記式(3)で示される循環数(min^{-1})を示し、Mは、下記式(5)で示される置換数(min^{-1})を示す。]

$$k = 2^{[(T-20)/10]} \quad \cdots (2)$$

[式(2)中、Tは、反応系の温度($^{\circ}\text{C}$)を示す。]

$$N = (u \times S) / Q \quad \cdots (3)$$

[式(3)中、uは、第1の液及び第2の液を混合して得られる混合液を攪拌する攪拌羽根の下記式(4)で示される線速度(m/min)を示し、Sは、攪拌羽根の面積(m^2)を示し、Qは、前記混合液の液量(m^3)を示す。]

$$u = 2\pi \times R \times r \quad \cdots (4)$$

[式(4)中、 R は、攪拌羽根の回転数 (min^{-1}) を示し、 r は、攪拌羽根の回転半径 (m) を示す。]

$$M = v / Q \quad \cdots (5)$$

[式(5)中、 v は、第1の液及び第2の液の混合速度 (m^3/min) を示し、 Q は、前記混合液の液量 (m^3) を示す。]

[0015] このような製造方法により得られた砥粒を含むスラリーを用いることにより、従来の砥粒と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨できる。また、当該スラリーに添加剤を加えた配合組成を有す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、優れた研磨速度で被研磨膜を研磨できる。また、本発明によれば、研磨傷の発生を抑制することもできる。

[0016] また、本発明者は、パラメータ Z の値を大きくすることで、得られた砥粒を水に分散させた液（以下、「水分散液」という）の透明度が向上し、透明度が向上するほど、従来の砥粒と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能であることを見出した。すなわち、本発明者は、パラメータ Z の値が5.00以上であることで、得られた砥粒は、4価金属元素の水酸化物を含有し、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500nmの光に対して光透過率50%/cm以上を与えることを見出すと共に、このような砥粒を含むスラリーや研磨液を用いることにより、優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能であることを見出した。

[0017] また、本発明者は、パラメータ Z の値を更に大きくすると、水分散液が黄色に着色し、且つ、パラメータ Z の値が大きいほど色が濃くなることを見出すと共に、色が濃くなるほど更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能であることを見出した。

[0018] すなわち、本発明者は、パラメータ Z の値が大きい場合に、得られた砥粒が、50%/cm以上の前記光透過率を維持しつつ、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以上を与えることを見出すと共に、このような砥粒を含むスラリーや研磨液を用いることにより、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能で

あることを見出した。

- [0019] また、本発明者は、パラメータZの値が大きい場合に、得られた砥粒が、 $50\%/cm$ 以上の前記光透過率を維持しつつ、当該砥粒の含有量を 0.0065 質量% (65 ppm) に調整した水分散液において波長 290 nm の光に対して吸光度 1.000 以上を与えることを見出すと共に、このような砥粒を含むスラリーや研磨液を用いることにより、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能であることを見出した。なお、「 ppm 」は、質量比 ppmw 、すなわち「 $\text{parts per million weight}$ 」を意味するものとする。
- [0020] 本発明に係る砥粒の製造方法において、前記 ΔpH は 5.00 以下であることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。
- [0021] 前記循環数 N は 1.00 min^{-1} 以上であることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。
- [0022] 前記置換数 M は 1.0 min^{-1} 以下であることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。
- [0023] 前記線速度 u は 5.00 m/min 以上であることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。
- [0024] 前記混合速度 v は $1.00 \times 10^{-2}\text{ m}^3/\text{min}$ 以下であることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。
- [0025] 前記攪拌羽根の回転数 R は 30 min^{-1} 以上であることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。
- [0026] 前記反応系の温度 T は 60°C 以下であることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。
- [0027] 第1の液における4価金属元素の塩の濃度は 0.01 mol/L (L は「

リットル」を示す。以下同じ) 以上であることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。

[0028] 第2の液におけるアルカリ濃度は15.0 mol/L以下であることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。

[0029] 前記混合液のpHは2.0～7.0であることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。

[0030] 4価金属元素は4価セリウムであることが好ましい。これによって、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒を得ることができる。

[0031] また、本発明に係るスラリーの製造方法は、前記砥粒の製造方法により得られた砥粒と、水とを混合してスラリーを得る。このような製造方法により得られたスラリーを用いることにより、従来の研磨液と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨できる。

[0032] また、本発明に係る研磨液の製造方法は、前記スラリーの製造方法により得られたスラリーと、添加剤とを混合して研磨液を得る態様であってもよい。さらに、本発明に係る研磨液の製造方法は、前記砥粒の製造方法により得られた砥粒と、添加剤と、水とを混合して研磨液を得る態様であってもよい。これらの製造方法により得られた研磨液を用いることにより、添加剤の添加効果を維持しつつ、従来の研磨液と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨できる。

発明の効果

[0033] 本発明によれば、従来と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨することが可能な砥粒及びスラリーを提供することができる。また、本発明によれば、添加剤の添加効果を維持しつつ、従来の研磨液と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な研磨液(CMP研磨液)を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0034] [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]波長290nmの光に対する吸光度と研磨速度との関係を示す図面である。

[図4]波長400nmの光に対する吸光度と研磨速度との関係を示す図面である。

[図5]パラメータZと研磨速度との関係を示す図面である。

[図6]パラメータZと波長290nmの光に対する吸光度との関係を示す図面である。

[図7]パラメータZと波長400nmの光に対する吸光度との関係を示す図面である。

発明を実施するための形態

[0035] 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することができる。なお、本発明において「スラリー」や「研磨液」とは、研磨時に被研磨膜に触れる組成物のことであり、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ものとする。

[0036] <砥粒の造粒>

本実施形態に係る砥粒は、4価金属元素の水酸化物を含有し、特定の条件により造粒される。4価金属元素の水酸化物を含有する砥粒は、4価金属元素の塩（金属塩）の金属塩水溶液（第1の液）と、アルカリ液（第2の液）とを混合することにより作製される。これにより、粒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優れた砥粒を得ることができる。4価金属元素の水酸化物を含有する砥粒を得る手法は、例えば、前記特許文献4に開示されている。4価金属元素の塩としては、金属をMとして示すと、例えば、 $M(SO_4)_2$ 、 $M(NH_4)_2(NO_3)_6$ 、 $M(NH_4)_4(SO_4)_4$ 等が挙げられる。これらの塩は、一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

- [0037] 金属塩水溶液における4価金属元素の塩の金属塩濃度は、pHの上昇を緩やかにする観点から、金属塩水溶液の全体を基準として、 0.010 mol/L 以上が好ましく、 0.020 mol/L 以上がより好ましく、 0.030 mol/L 以上が更に好ましい。4価金属元素の塩の金属塩濃度の上限は特に限定されないが、取り扱いの容易性から、金属塩水溶液の全体を基準として、 1.000 mol/L 以下が好ましい。
- [0038] アルカリ液（例えばアルカリ水溶液）のアルカリ（塩基）としては、特に制限はないが、具体的には例えば、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、ピロリジン、イミダゾール、キトサン等の有機塩基、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基などが挙げられる。これらの塩基は、一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。
- [0039] アルカリ液は、急激な反応を更に抑制し、後述する波長 400 nm や波長 290 nm の光に対する吸光度を高くする観点から、弱い塩基性を示すことが好ましい。前記塩基の中でも、含窒素複素環有機塩基が好ましく、ピリジン、ピペリジン、ピロリジン及び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い。
- [0040] アルカリ液におけるアルカリ濃度は、pHの上昇を緩やかにする観点から、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、 12.0 mol/L 以下がより好ましく、 10.0 mol/L 以下が更に好ましい。アルカリ液の下限は特に限定されないが、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。
- [0041] 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種により適宜調整されることが好ましい。例えば、 pK_a が20以上の範囲のアルカリの場合、アルカリ濃度は、pHの上昇を緩やかにする観点から、アルカリ液の全体を基準として 0.1 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。アルカリ液の下限は特に限定されないが、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。

[0042] pK_a が12以上20未満の範囲のアルカリの場合、アルカリ濃度は、 pH の上昇を緩やかにする観点から、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、 0.5 mol/L 以下がより好ましく、 0.1 mol/L 以下が更に好ましい。アルカリ液の下限は特に限定されないが、生産性の観点から、アルカリ液の全体を基準として、 0.01 mol/L 以上が好ましい。

[0043] pK_a が12未満の範囲のアルカリの場合、アルカリ濃度は、 pH の上昇を緩やかにする観点から、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。アルカリ液の下限は特に限定されないが、生産性の観点から、アルカリ液の全体を基準として、 0.1 mol/L 以上が好ましい。

[0044] それぞれの pK_a の範囲における具体的なアルカリについて、例えば、 pK_a が20以上のアルカリとしては、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン($pK_a:25$)が挙げられ、 pK_a が12以上20未満のアルカリとしては、水酸化カリウム($pK_a:16$)や水酸化ナトリウム($pK_a:13$)が挙げられ、 pK_a が12未満のアルカリとしては、アンモニア($pK_a:9$)やイミダゾール($pK_a:7$)が挙げられる。使用するアルカリの pK_a 値の制約は、適宜濃度を調整することで、特に限定されない。

[0045] なお、金属塩水溶液とアルカリ液とにおける原料濃度の制御により、後述する波長 400 nm や波長 290 nm の光に対する吸光度、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、酸とアルカリの単位時間当たりの反応の進行度を小さくすることで吸光度及び光透過率が高くなる傾向があり、例えば、金属塩水溶液の濃度を高くすることで吸光度及び光透過率が高くなる傾向があり、アルカリ液の濃度を低くすることで吸光度及び光透過率が高くなる傾向がある。

[0046] 金属塩水溶液とアルカリ液とを混合して得られる混合液のpHは、金属塩水溶液及びアルカリ液の混合後の安定状態において、混合液の安定性の観点から、2.0以上が好ましく、3.0以上がより好ましく、4.0以上が更に好ましい。混合液のpHは、混合液の安定性の観点から、7.0以下が好ましく、6.5以下がより好ましく、6.0以下が更に好ましい。

[0047] 混合液のpHは、pHメータ（例えば、横河電機株式会社製の型番PH81）で測定することができる。pHとしては、標準緩衝液（フタル酸塩pH緩衝液：pH4.01（25℃）、中性りん酸塩pH緩衝液：pH6.86（25℃））を用いて、2点校正した後、測定対象の液体に電極を入れて、2分以上経過して安定した後の値を採用する。

[0048] 4価金属元素の水酸化物を含有する砥粒は、下記式（1）で示されるパラメータZが5.00以上である条件で金属塩水溶液とアルカリ液とを混合して、金属塩水溶液の4価金属元素の塩と、アルカリ液の塩基とを反応させることにより得られる。両液を混合するに際しては、金属塩水溶液とアルカリ液とを混合して得られる混合液を、回転軸回りに回転する攪拌羽根を用いて攪拌する。

$$[0049] \quad Z = [1 / (\Delta pH \times k)] \times (N / M) / 1000 \quad \cdots (1)$$

[式（1）中、 ΔpH は、反応系の1分間当たりのpH変化量を示し、 k は、下記式（2）で示される反応温度係数を示し、 N は、下記式（3）で示される循環数（ min^{-1} ）を示し、 M は、下記式（5）で示される置換数（ min^{-1} ）を示す。]

$$k = 2^{[(T-20)/10]} \quad \cdots (2)$$

[式（2）中、 T は、反応系の温度（℃）を示す。]

$$N = (u \times S) / Q \quad \cdots (3)$$

[式（3）中、 u は、金属塩水溶液及びアルカリ液を混合して得られる混合液を攪拌する攪拌羽根の下記式（4）で示される線速度（ m/min ）を示し、 S は、攪拌羽根の面積（ m^2 ）を示し、 Q は、前記混合液の液量（ m^3 ）を示す。]

$$u = 2 \pi \times R \times r \quad \cdot \cdot \cdot (4)$$

[式(4)中、 R は、攪拌羽根の回転数 (min^{-1}) を示し、 r は、攪拌羽根の回転半径 (m) を示す。]

$$M = v / Q \quad \cdot \cdot \cdot (5)$$

[式(5)中、 v は、金属塩水溶液及びアルカリ液の混合速度 (m^3 / min) を示し、 Q は、前記混合液の液量 (m^3) を示す。]

[0050] このような製造方法により得られる砥粒は、下記条件(a)を満たすと共に、条件(b)又は条件(c)の少なくとも一方を満たすことができる。

(a) 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。

(b) 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。

(c) 砥粒の含有量を0.0065質量%(65ppm)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。

[0051] 本発明者は、波長500nmの光に対する光透過率が50%/cm以上である条件(a)を満たすと共に、波長290nmの光の吸光度に関する条件(b)又は波長400nmの光の吸光度に関する条件(c)の少なくとも一方を満たす砥粒を用いることにより、従来と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨することができることを見出し、さらに、このような特性を有する砥粒の製造方法を見出した。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。

[0052] (パラメータZ)

本発明者は、検討の結果、砥粒の製造に際して、金属塩水溶液とアルカリ液との反応を穏やかに且つ均一に進行させることで、優れた研磨速度で被研磨膜を研磨可能な砥粒が得られることを見出した。このような知見に基づき、本発明者は、式(1)の所定のパラメータにより設定されるパラメータZを制御することにより、従来と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨す

ることのできる砥粒を製造することができることを見出した。具体的には、式（１）の各パラメータをパラメータ Z が大きくなるように調整することで前記砥粒を製造することができる。

[0053] 発明者らは前記知見に基づき、式（１）のパラメータ Z を設定した。式（１）について説明するために、式（１）の構成要素を以下の２つに分解して考える。

$$(a) : [1 / (\Delta pH \times k)]$$

$$(b) : (N / M)$$

[0054] (a) は、主に本合成での反応性に関する指標として設定される。各パラメータに関して、検討の結果、反応系の単位時間（１分間）当たりの pH 変化量である ΔpH は小さいことが好ましく、 ΔpH が小さいほど反応が穏やかに進行すると推察される。以上から、式（１）において ΔpH を分母に設定した。

[0055] また、本発明者は、検討の結果、反応系の温度 T が低いことが好ましく、式（２）で示される反応温度係数 k が小さいことが好ましいことを見出した。反応温度係数 k が小さいほど、すなわち、温度 T が低いほど反応が穏やかに進行すると推察される。以上から、式（１）において k を分母に設定した。

[0056] 一方、(b) は、主に本合成での反応性及び溶液の拡散性に関する指標として設定した。循環数 N は、式（３）における攪拌羽根の線速度 u 、混合液を攪拌する攪拌羽根の面積 S 、及び、混合液の液量 Q に依存し、線速度 u は、式（４）における攪拌羽根の回転数 R 及び回転半径 r に依存する。循環数 N は、２種類以上の物質を混合するときの拡散の速さの度合いを示す指標である。検討の結果、循環数 N は大きいことが好ましく、循環数 N が大きいほど、金属塩水溶液とアルカリ液とが均一に混合されるため、反応が均一に進行すると推察される。以上から、式（１）において N を分子に設定した。

[0057] また、置換数 M は、式（５）における混合速度 v 及び混合液の液量 Q に依存する。置換数 M は、ある物質 A に別な物質 B を混合するとき、物質 A が

物質Bに置き換わる速度を表す指標である。検討の結果、置換数Mは小さいことが好ましく、置換数Mが小さいほど反応が穏やかに進行すると推察される。以上から、式（１）においてMを分母に設定した。

[0058] そして、これら（a）、（b）で設定したパラメータは、4価金属元素の水酸化物の生成反応における反応性や反応物質の拡散性に対して、それぞれ単独に寄与するのではなく、互いに連動して寄与すると考えられる。そのため、単なる相加ではなく相乗で効くと考えられることから、式（１）において（a）及び（b）の積を設定した。最後に、（a）及び（b）の積を便宜上1000で割ったものをパラメータZとして式（１）を見出すに至った。

[0059] パラメータZの下限は、従来の砥粒と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨できる砥粒が得られる観点から、5.00以上であり、10.00以上が好ましく、20.00以上がより好ましく、30.00以上が更に好ましく、50.00以上が特に好ましく、100.00以上が極めて好ましい。パラメータZの上限については、特に制限されないが、生産性の観点から、5000.00以下であることが好ましい。

[0060] 前記式（１）の各パラメータを制御することでパラメータZが所定の値となるように調整することができる。以下、パラメータZを調整する際に用いる各パラメータについて更に詳細に説明する。

[0061] （pH変化量： ΔpH ）

pH変化量とは、金属塩水溶液とアルカリ液との混合開始時から、混合液のpHが一定のpHに達して安定するまでの間における単位時間（1分間）当たりのpHの変化量の平均値である。単位時間当たりのpH変化量である ΔpH （以下単に「 ΔpH 」という）を制御することにより、パラメータZの値を高めることができる。具体的には、 ΔpH を低く抑えることにより、パラメータZの値は高くなる傾向がある。これを達成するための具体的手段としては、金属塩水溶液における金属塩濃度を高くする、アルカリ液におけるアルカリ濃度を低くする、又は、アルカリ液における塩基として弱塩基性の塩基を使用する等が挙げられる。

[0062] ΔpH の上限は、急激な反応を更に抑制できる観点から、単位時間当たり 5.00以下が好ましく、1.00以下がより好ましく、0.50以下が更に好ましく、0.10以下が特に好ましい。 ΔpH の下限は、特に制限されないが、生産性の観点から、単位時間当たり0.001以上が好ましい。

[0063] (反応温度：T)

合成時の反応温度（反応系の温度、合成温度）Tを制御することにより、パラメータZを高めることができる。具体的には、反応温度Tを低くする、すなわち反応温度係数kを低くすることにより、パラメータZの値が高くなる傾向がある。

[0064] 反応温度Tは、反応系（混合液）に温度計を設置して読み取れる反応系内の温度が0～60℃の範囲に収まることが好ましい。反応温度Tの上限は、急激な反応を更に抑制する点で、60℃以下が好ましく、50℃以下がより好ましく、40℃以下が更に好ましく、30℃以下が特に好ましく、25℃以下が極めて好ましい。反応温度Tの下限は、反応を容易に進行させる観点で、0℃以上が好ましく、5℃以上がより好ましく、10℃以上が更に好ましく、15℃以上が特に好ましく、20℃以上が極めて好ましい。

[0065] 金属塩水溶液の4価金属元素の塩とアルカリ液の塩基とは、一定の反応温度T（例えば、反応温度 $T \pm 3^\circ\text{C}$ の温度範囲）において反応させることが好ましい。なお、反応温度の調整方法は、特に限定されないが、例えば、水を張った水槽に金属塩水溶液又はアルカリ液の一方の液の入った容器を入れ、水槽の水温を外部循環装置クールニクスサーキュレータ（EYELA製、製品名クーリングサーモポンプ CTP101）で調整しながら、金属塩水溶液とアルカリ液とを混合する方法等がある。

[0066] (循環数：N)

循環数Nの下限は、局所における反応の偏りを更に抑制できる観点から、1.00min⁻¹以上が好ましく、10.00min⁻¹以上がより好ましく、50.00min⁻¹以上が更に好ましい。循環数Nの上限は、特に制限されないが、製造中の液跳ねを抑制する等の観点から、200.00min⁻¹

以下が好ましい。

[0067] (線速度 u)

線速度とは、単位時間（１分間）及び単位面積（ m^2 ）当たりの流体の流量を示すものであり、物質の拡散度合いを示す指標である。本実施形態において線速度 u は、金属塩水溶液及びアルカリ液の混合時における攪拌羽根の線速度を意味する。線速度を制御することによりパラメータ Z を高めることができる。具体的には、線速度 u を高めることにより、パラメータ Z の値が高くなる傾向がある。

[0068] 線速度 u の下限は、物質がうまく拡散せず局在化してしまい反応が不均一になってしまうことを更に抑制する観点から、 $5.00 m/min$ 以上が好ましく、 $10.00 m/min$ 以上が好ましく、 $20.00 m/min$ 以上が更に好ましく、 $50.00 m/min$ 以上が特に好ましく、 $70.00 m/min$ 以上が極めて好ましい。線速度 u の上限は、特に制限されないが、製造時の液はねを抑制する観点から、 $200.00 m/min$ 以下が好ましい。

[0069] (攪拌羽根の面積： S)

混合液を攪拌する攪拌羽根の面積 S とは、攪拌羽根の一方面の表面積を意味しており、攪拌羽根が複数存在する場合には、各攪拌羽根の面積の合計を意味する。面積 S を制御することによりパラメータ Z を高めることができる。具体的には、面積 S を大きくすることにより、パラメータ Z の値が高くなる傾向がある。

[0070] 面積 S は、混合液の液量 Q の大きさに応じて調整される。例えば、混合液の液量 Q が $0.001 \sim 0.005 m^3$ である場合には、面積 S は、 $0.0005 \sim 0.0010 m^2$ であることが好ましい。

[0071] (混合液の液量： Q)

混合液の液量 Q は、金属塩水溶液及びアルカリ液の合計量である。式（１）において、循環数 N に含まれる液量 Q と、置換数 M に含まれる液量 Q とは互いに相殺されることとなり、パラメータ Z は、液量 Q の値に大きく依存し

ない傾向がある。液量 Q は、例えば $0.001 \sim 10.00 \text{ m}^3$ である。

[0072] (攪拌羽根の回転数： R)

回転数 R を制御することによりパラメータ Z を高めることができる。具体的には、回転数 R を大きくすることにより、パラメータ Z の値が高くなる傾向がある。

[0073] 回転数 R の下限は、混合効率の観点から、 30 min^{-1} 以上が好ましく、 100 min^{-1} 以上がより好ましく、 300 min^{-1} 以上が更に好ましい。回転数 R 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、製造時の液はねを抑制する観点から、 1000 min^{-1} 以下が好ましい。

[0074] (攪拌羽根の回転半径： r)

回転半径 r を制御することによりパラメータ Z を高めることができる。具体的には、回転半径 r を大きくすることにより、パラメータ Z の値が高くなる傾向がある。

[0075] 回転半径 r の下限は、攪拌効率の観点から、 0.001 m 以上が好ましく、 0.01 m 以上がより好ましく、 0.1 m 以上が更に好ましい。回転半径 r の上限は、特に制限されないが、取扱いの容易さの観点から、 10 m 以下が好ましい。なお、攪拌羽根が複数存在する場合には、回転半径の平均値が前記範囲であることが好ましい。

[0076] (置換数 M)

置換数 M を制御することにより、パラメータ Z を高めることができる。具体的には、置換数 M を小さくすることにより、パラメータ Z の値が高くなる傾向がある。

[0077] 置換数 M の上限は、反応が急激に進行してしまうことを更に抑制する観点から、 1.0 min^{-1} 以下が好ましく、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ 以下がより好ましく、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 以下が更に好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 以下が特に好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 以下が極めて好ましい。置換数 M の下限は、特に制限されないが、生産性の観点から、 1.0×1

$0-5 \text{ m i n}^{-1}$ 以上が好ましい。

[0078] (混合速度： v)

混合速度 v とは、金属塩水溶液又はアルカリ液の一方の液Aを他方の液Bに供給する際における液Aの供給速度を意味する。混合速度 v を制御することにより、パラメータZを高めることができる。具体的には、混合速度 v を遅くすることにより、パラメータZの値が高くなる傾向がある。

[0079] 混合速度 v 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できる観点から、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3 / \text{m i n}$ 以下が好ましく、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{m i n}$ 以下がより好ましく、 $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{m i n}$ 以下が更に好ましく、 $5.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{m i n}$ 以下が特に好ましい。混合速度 v の下限は、特に制限されないが、生産性の観点から、 $1.00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{m i n}$ 以上が好ましい。

[0080] 前記により作製された4価金属元素の水酸化物を含有する砥粒は、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、例えば、遠心分離、フィルタープレス、限外ろ過等の方法が挙げられる。これにより、後述する波長450～600 nmの光に対する吸光度を調整することができる。なお、金属塩水溶液とアルカリ液との反応により得られる反応液は、4価金属元素の水酸化物を含有する砥粒を含んでおり、当該反応液を用いて被研磨膜を研磨してもよい。

[0081] <スラリーの製造>

本実施形態に係るスラリーの製造方法は、金属塩水溶液とアルカリ液とを前記条件で混合して前記砥粒を得る砥粒製造工程と、当該砥粒製造工程において得られた砥粒と、水とを混合してスラリーを得るスラリー製造工程と、を備える。スラリー製造工程では、前記砥粒を水に分散させる。前記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、ホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミル等が挙げられる。なお、砥粒製造工程において得られた砥粒と、他の種類の砥粒と、水とを混合してスラリーを得てもよい。

[0082] <研磨液の製造>

研磨液の製造方法は、前記スラリーの製造方法によりスラリーを得るスラリー製造工程と、当該スラリーと添加剤とを混合して研磨液を得る研磨液調製工程と、を備える態様であってもよい。この場合、砥粒を含むスラリーと、添加剤を含む添加液とに分けた、いわゆる二液タイプの研磨液として各液を準備し、スラリーと添加液とを混合して研磨液を得てもよい。また、研磨液の製造方法は、前記砥粒製造工程と、当該砥粒製造工程において得られた砥粒と、添加剤と、水とを混合して研磨液を得る研磨液調製工程と、を備える態様であってもよい。この場合、砥粒製造工程において得られた砥粒と、他の種類の砥粒と、水とを混合してもよい。

[0083] <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。

[0084] (砥粒)

砥粒は、4価金属元素の水酸化物を含有することを特徴とする。4価金属元素は、希土類元素が好ましく、中でも、研磨に適した水酸化物を形成しやすい点で、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムから選択される少なくとも一種がより好ましい。4価金属元素は、入手が容易であり且つ研磨速度に更に優れる観点から、セリウムが更に好ましい。

[0085] 砥粒は、4価金属元素の水酸化物からなることが好ましく、化学的活性が高く研磨速度に更に優れる点で、4価セリウムの水酸化物からなることがより好ましい。なお、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することができる。具体的には例えば、シリカ、アルミナ又はジルコニア等の砥粒を使用することができる。

[0086] 砥粒中における4価金属元素の水酸化物の含有量は、砥粒全質量基準で5

0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い。

[0087] 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点で、研磨液全質量基準で0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。また、4価金属元素の水酸化物の含有量は、砥粒の凝集を避けることが容易になる点で、研磨液全質量基準で8質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0088] 砥粒の含有量は、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をスムーズに進行させることができる点で、研磨液全質量基準で0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましい。

[0089] 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。）は、更に優れた研磨速度が得られる点で、1～200nmが好ましい。平均粒子径としては、ある程度平均粒子径が小さい方が、被研磨面に接する砥粒の比表面積が増大し、これにより研磨速度を更に向上させることができる点で、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、50nm以下が極めて好ましい。平均粒子径の下限としては、ある程度平均粒子径が大きい方が、研磨速度が向上しやすくなる傾向がある点で、2nm以上がより好ましく、5nm以上が更に好ましい。

[0090] 砥粒の平均粒子径は、光子相関法に基づく粒度分布計で測定でき、具体的には例えば、マルバーン社製の装置名：ゼータサイザー3000HS、ベッ

クマンコールター社製の装置名：N 5 等で測定できる。N 5 を用いた測定方法は、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 1 c m 角のセルに約 4 m L 入れ、装置内にセルを設置する。分散媒の屈折率を 1. 3 3、粘度を 0. 8 8 7 m P a · s とし、2 5 °C において測定を行うことで、砥粒の平均粒子径の値が得られる。

[0091] [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 4 0 0 n m の光に対する吸光度 1. 5 0 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 ($M(OH)_4$) の製造条件等に応じて、4 価の金属 (M^{4+})、3 つの水酸基 (OH^-) 及び 1 つの陰イオン (X^-) からなる $M(OH)_3X$ の粒子が砥粒の一部として生成するものと考えられる。 $M(OH)_3X$ では、電子吸引性の陰イオン (X^-) が作用して水酸基の反応性が向上しており、 $M(OH)_3X$ 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、 $M(OH)_3X$ の粒子が波長 4 0 0 n m の光を吸光すると共に、 $M(OH)_3X$ の存在量が増加して波長 4 0 0 n m 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。

[0092] ここで、 $M(OH)_3X$ の波長 4 0 0 n m の吸収ピークは、波長 2 9 0 n m 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易い砥粒含有量 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 4 0 0 n m の光に対する吸光度 1. 5 0 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。

[0093] 波長 4 0 0 n m の光に対する吸光度は、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨することができる観点で、1. 5 0 以上が好ましく、2. 0 0 以上がより好ましく、2. 5 0 以上が更に好ましく、3. 0 0 以上が特に好ましい。波長 4 0 0 n m の光に対する吸光度の上限値は、特に制限はないが、例えば

、測定装置の検出限界である10.00が好ましい。なお、前記の通り波長400nm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400nmの光に対して吸光度1.50以上を与える砥粒に代えて、波長400nmの光に対して1.50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、優れた研磨速度で被研磨膜を研磨することができないことは言うまでもない。

[0094] 砥粒の含有量を0.0065質量%（65ppm）に調整した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（ $M(OH)_4$ ）の製造条件等に応じて生成する $M(OH)_3X$ の粒子は、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、 $M(OH)_3X$ 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。

[0095] 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易い砥粒含有量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、本発明者らは、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やスラリーの黄色味が濃くなることを見出した。

[0096] 波長290nmの光に対する吸光度は、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨することができる観点で、1.000以上が好ましく、1.050以上がより好ましく、1.100以上が更に好ましく、1.200以上が特に好

ましく、1.300以上が極めて好ましい。波長290nmの光に対する吸光度の上限値は、特に制限はないが、例えば、装置の検出限界である10.00が好ましい。

[0097] なお、本実施形態に係る研磨液では、更に優れた研磨速度で被研磨膜を研磨する観点から、砥粒が、砥粒含有量を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1.50以上を与えると共に、砥粒含有量を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ことが好ましい。

[0098] また、前記金属水酸化物($M(OH)_4$ 及び $M(OH)_3X$)は、波長450nm以上、特に波長450~600nmの光に対して吸光を有していない傾向がある。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する観点で、砥粒は、当該砥粒の含有量を0.0065質量%(65ppm)に調整した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値は、0が好ましい。

[0099] 水分散液における吸光度は、例えば、日立製作所(株)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0.0065質量%又は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。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。

[0100] なお、測定サンプル中に含まれる砥粒の含有量が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

、 0.065 質量%とした場合にも吸光度が 1.000 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 0.065 質量%より少なくなるよう過度に希釈した水分散液を用いて吸光度を測定することにより吸光度をスクリーニングしてもよい。

[0101] また、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 400 nm の光に対する吸光度を測定した場合に、吸光度が 1.50 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 1.50 以上であるとして吸光度をスクリーニングしてもよい。更に、砥粒の含有量が 0.065 質量%より多くなるように希釈して波長 450～600 nm 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 0.065 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。

[0102] [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 500 nm の光に対して光透過率 50%/cm 以上を与えるものであることが好ましい。これにより、添加剤を添加することにより研磨速度が低下することを更に抑制することができるため、研磨速度を維持しつつ他の特性を得ることが容易になる。この観点で、前記光透過率は、60%/cm 以上がより好ましく、70%/cm 以上が更に好ましく、80%/cm 以上が特に好ましく、90%/cm 以上が極めて好ましい。光透過率の上限は 100%/cm である。

[0103] 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。水酸化セリウム粒子等の 4 価金属元素の水酸化物がもつ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。

[0104] 砥粒の含有量を 1.0 質量%と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、研磨速度の低下が引き起こされることが考えられる。

[0105] 一方、砥粒の含有量 1.0 質量%の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。

[0106] 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）ものや、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。

[0107] 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しないことがわかった。そこで、本発明者は、上述のとおり、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。

[0108] 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、日立製作所（株）製の分光光度計U3310（装置名）で測定される。

[0109] より具体的な測定方法としては、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。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。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することができる。

[0110] （添加剤）

本実施形態に係る研磨液は、無機絶縁膜（例えば酸化ケイ素膜）に対して特に優れた研磨速度を得ることができるため、無機絶縁膜を有する基板を研磨する用途に特に適している。さらに、本実施形態に係る研磨液は、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。

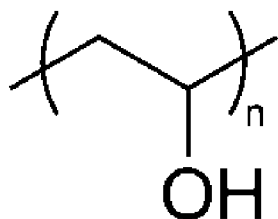
[0111] 添加剤としては、例えば、砥粒の分散性を高める分散剤、研磨速度を向上させる研磨速度向上剤、平坦化剤（研磨後の被研磨面の凹凸を減らす平坦化剤、研磨後の基板のグローバル平坦性を向上させるグローバル平坦化剤）、窒化ケイ素膜やポリシリコン膜等のストッパ膜に対する無機絶縁膜の研磨選択比を向上させる選択比向上剤等の公知の添加剤を特に制限なく使用することができる。

[0112] 分散剤としては、例えば、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ド等が挙げられる。研磨速度向上剤としては、例えば、 β -アラニンベタイン、ステアリルベタイン等が挙げられる。被研磨面の凹凸を減らす平坦化剤としては、例え

ば、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、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリアクロレイン等が挙げられる。選択比向上剤としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、キトサン等が挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0113] 本実施形態に係る研磨液は、添加剤としてビニルアルコール重合体及びその誘導体を含むことが好ましい。しかしながら、一般に、ポリビニルアルコールのモノマーであるビニルアルコールは単体では安定な化合物として存在しない傾向がある。このためポリビニルアルコールは、一般的に、酢酸ビニルモノマー等のカルボン酸ビニルモノマーを重合してポリカルボン酸ビニルを得た後、これをケン化（加水分解）して得られている。従って、例えば、原料として酢酸ビニルモノマーを使用して得られたビニルアルコール重合体は、 $-O-C(=O)-CH_3$ と、加水分解された $-OH$ とを分子中に官能基として有しており、 $-OH$ となっている割合がケン化度として定義される。つまり、ケン化度が100%ではないビニルアルコール重合体は、実質的に酢酸ビニルとビニルアルコールとの共重合体のような構造を有している。また、酢酸ビニルモノマー等のカルボン酸ビニルモノマーと、その他のビニル基含有モノマー（例えばエチレン、プロピレン、スチレン、塩化ビニル等）とを共重合させ、カルボン酸ビニルモノマーに由来する部分の全部又は一部をケン化したものであってもよい。本発明では、これらを総称して「ビニルアルコール重合体」と定義するが、「ビニルアルコール重合体」とは、理想的には下記構造式を有する重合体である。

[0114] [化1]



(式中、 n は正の整数を表す)

[0115] ビニルアルコール重合体の「誘導体」は、ビニルアルコールの単独重合体（すなわちケン化度100%の重合体）の誘導体、及び、ビニルアルコールモノマーと他のビニルモノマー（例えばエチレン、プロピレン、スチレン、塩化ビニル等）との共重合体の誘導体を含むものとして定義される。誘導体としては、例えば、重合体の一部の水酸基を、例えばアミノ基、カルボキシル基、エステル基等で置換したもの、重合体の一部の水酸基を変性したもの等が挙げられる。このような誘導体としては、例えば、反応型ポリビニルアルコール（例えば、日本合成化学工業株式会社製、ゴーセファイマー（登録商標）Z等）、カチオン化ポリビニルアルコール（例えば、日本合成化学工業株式会社製、ゴーセファイマー（登録商標）K等）、アニオン化ポリビニルアルコール（例えば、日本合成化学工業株式会社製、ゴーセラン（登録商標）L、ゴーセナール（登録商標）T等）、親水基変性ポリビニルアルコール（例えば、日本合成化学工業株式会社製、エコマティ等）などが挙げられる。

[0116] ビニルアルコール重合体及びその誘導体は、前記のとおり、砥粒の分散剤として機能し、研磨液の安定性を向上させる効果がある。ビニルアルコール重合体及びその誘導体の水酸基が、4価金属元素の水酸化物粒子と相互作用することにより、砥粒の凝集を抑制し、研磨液における砥粒の粒径変化を抑制して安定性を向上できるものと考えられる。また、ビニルアルコール重合体及びその誘導体は、4価金属元素の水酸化物粒子と組み合わせて使用することで、ストッパ膜（例えば窒化ケイ素膜、ポリシリコン膜等）に対する無機絶縁膜（例えば酸化ケイ素膜）の研磨選択比（無機絶縁膜の研磨速度／ストッパ膜の研磨速度）を高くすることもできる。更に、ビニルアルコール重合体及びその誘導体は、研磨後の被研磨面の平坦性を向上させることや、被研磨面への砥粒の付着を防止（洗浄性を向上）することもできる。

[0117] 前記ビニルアルコール重合体のケン化度は、ストッパ膜に対する無機絶縁膜の研磨選択比が更に高められる点で、95mol%以下が好ましい。同様

の観点から、ケン化度は90mol%以下がより好ましく、88mol%以下が更に好ましく、85mol%以下が特に好ましく、83mol%以下が極めて好ましく、80mol%以下が非常に好ましい。

[0118] また、ケン化度の下限値に特に制限はないが、水への溶解性に優れる観点から、50mol%以上が好ましく、60mol%以上がより好ましく、70mol%以上が更に好ましい。なお、ビニルアルコール重合体のケン化度は、JIS K 6726（ポリビニルアルコール試験方法）に準拠して測定することができる。

[0119] また、ビニルアルコール重合体の平均重合度（重量平均分子量）の上限は、特に制限はないが、無機絶縁膜（例えば酸化ケイ素膜）の研磨速度の低下を更に抑制する観点から、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましい。

[0120] また、ストッパ膜に対する無機絶縁膜の研磨選択比が更に高められる観点から、平均重合度の下限は、50以上が好ましく、100以上がより好ましく、150以上が更に好ましい。なお、ビニルアルコール重合体の平均重合度は、JIS K 6726（ポリビニルアルコール試験方法）に準拠して測定することができる。

[0121] また、ビニルアルコール重合体及びその誘導体としては、ストッパ膜に対する無機絶縁膜の研磨選択比や、研磨後の基板の平坦性を調整する目的で、ケン化度や平均重合度等が異なる複数の重合体を組み合わせて用いてもよい。この場合、少なくとも1種のビニルアルコール重合体及びその誘導体のケン化度が95mol%以下であることが好ましく、研磨選択比を更に向上できる観点から、それぞれのケン化度及び配合比から算出した平均のケン化度が95mol%以下であることがより好ましい。これらのケン化度の好ましい範囲については、前記した範囲と同様である。

[0122] 添加剤の含有量は、添加剤の効果を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、1.0質量%以上が更に好ましい。また、添加剤の含有量は、無機

絶縁膜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 1.0 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%以下が更に好ましい。

[0123] (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。

[0124] [研磨液の特性]

研磨液の pH は、被研磨面の表面電位に対する砥粒の表面電位の関係が良好となり、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点で、 2.0 ~ 9.0 が好ましい。更に、研磨液の pH が安定して、pH 安定化剤の添加による砥粒の凝集等の問題が生じにくくなる点で、pH の下限は、 2.0 以上が好ましく、 4.0 以上がより好ましく、 5.0 以上が更に好ましい。また、砥粒の分散性に優れ、更に優れた研磨速度が得られる点で、pH の上限は、 9.0 以下が好ましく、 7.5 以下がより好ましく、 6.5 以下が更に好ましい。研磨液の pH は、前記混合液の pH と同様の方法で測定することができる。

[0125] 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することができ、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、コハク酸等の有機酸、エチレンジアミン、トリイジン、ピペラジン、ヒスチジン、アニリン等のアミン類、ピリジン、イミダゾール、トリアゾール、ピラゾール等の含窒素複素環化合物などを用いることができる。

[0126] 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 pKa が ± 1.5 以内である化合物が好ましく、pKa 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や、エチレンジアミン、2-ア

ミノピリジン、3-アミノピリジン、ピコリン酸、ヒスチジン、ピペラジン、モルホリン、ピペリジン、ヒドロキシルアミン、アニリン等のアミン類や、ピリジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ベンゾトリアゾール等の含窒素複素環化合物や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸、乳酸、安息香酸等のカルボン酸などが挙げられる。

[0127] <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。

[0128] 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有することを特徴とするものであり、砥粒の平均二次粒子径は、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。

[0129] 本実施形態に係るスラリーにおいて、砥粒は、前記条件(a)を満たすと共に、条件(b)又は条件(c)の少なくとも一方を満たすものである。また、砥粒は、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。更に、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の光に対する光透過率50%/cm以上を与えるものであることが好ましい。これらの吸光度及び光透過率の好ましい範囲や測定方法についても本実施形態に係る研磨液と同様である。

[0130] 本実施形態に係るスラリーにおいて、砥粒の含有量は、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点で、スラリー全質量基準で15質

量%以下が好ましい。砥粒の含有量は、砥粒の機械的作用が得られやすい点で、スラリー全質量基準で0.01質量%以上が好ましい。

[0131] 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。4価金属元素の水酸化物の含有量は、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、研磨速度を更に向上させることができる点で、スラリー全質量基準で10質量%以下が好ましい。4価金属元素の水酸化物の含有量は、4価金属元素の水酸化物の機能を十分に発現できる点で、スラリー全質量基準で0.01質量%以上が好ましい。

[0132] 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点で、2.0～9.0が好ましい。更に、スラリーのpHが安定して、pH安定化剤の添加による砥粒の凝集等の問題が生じにくくなる点で、pHの下限は、2.0以上が好ましく、2.5以上がより好ましく、3.0以上が更に好ましい。また、砥粒の分散性に優れ、更に優れた研磨速度が得られる点で、pHの上限は、9.0以下が好ましく、7.0以下がより好ましく、5.0以下が更に好ましい。スラリーのpHは、前記混合液のpHと同様の方法で測定することができる。

[0133] <研磨液セット>

本実施形態によれば、添加剤の添加効果を維持しつつ、従来の研磨液と比較して優れた研磨速度で被研磨膜を研磨することが可能な研磨液セットを提供することもできる。本実施形態に係る研磨液セットでは、スラリー（第1の液）と添加液（第2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を用いることができる。この研磨液セットは、研磨時にスラリーと添加液とを混合し研磨液として使用する。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、保存安定性に優れる

研磨液とすることができる。

[0134] 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は、添加液とスラリーとを混合して研磨液と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0.01～20質量%が好ましく、0.02～20質量%がより好ましい。

[0135] 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、超純水が好ましい。水の含有量は、他の構成成分の含有量の残部でよく、特に限定されない。

[0136] <基板の研磨方法及び基板>

本実施形態によれば、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研磨方法、及びこれにより得られる基板を提供することもできる。以下、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板の研磨方法及びこれにより得られる基板について説明する。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。本実施形態に係る基板の研磨方法は、優れた研磨速度で被研磨膜を研磨することが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（例えば平坦性や選択性）を満たすことができる。

[0137] 本実施形態に係る基板は、本実施形態に係る基板の研磨方法により研磨されて得られる。本実施形態に係る基板の研磨方法では、表面に被研磨膜を有する基板を研磨する。本実施形態に係る基板の研磨方法では、被研磨膜の下に形成されたストッパ膜を用いて被研磨膜を研磨してもよい。本実施形態に係る基板の研磨方法は、基板配置工程と研磨工程とを少なくとも有している。基板配置工程では、表面に被研磨膜を有する基板の当該被研磨膜を研磨パッドに対向するように配置する。

[0138] 被研磨膜は、酸化ケイ素膜等の無機絶縁膜が好ましい。酸化ケイ素膜は、

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。無機絶縁膜としては、いわゆるLow-k膜等を用いてもよい。また、被研磨膜の表面（被研磨面）は凹凸を有することが好ましい。本実施形態に係る基板の研磨方法では、被研磨膜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板を得ることができる。

[0139] 一液タイプの研磨液としてスラリーを用いる場合、本実施形態に係る基板の研磨方法は、例えば、基板配置工程と、前記スラリーの製造方法により得られたスラリーを前記研磨パッドと前記被研磨膜との間に供給しながら、前記被研磨膜の少なくとも一部を研磨する研磨工程と、を有する。

[0140] 一液タイプの研磨液として研磨液を用いる場合、本実施形態に係る基板の研磨方法は、例えば、基板配置工程と、研磨液を前記研磨パッドと前記被研磨膜との間に供給しながら、前記被研磨膜の少なくとも一部を研磨する研磨工程と、を有する。この場合、研磨工程の前に研磨液調製工程を更に有してもよい。研磨液調製工程は、例えば、下記工程（A）～（C）である。

（A）前記スラリーの製造方法により得られたスラリーと、添加剤とを混合して研磨液を得る工程。

（B）前記砥粒の製造方法により得られた砥粒と、添加剤と、水とを混合して研磨液を得る工程。

（C）前記研磨液セットにおけるスラリー（第1の液）と添加液（第2の液）とを混合して前記研磨液を得る工程。この場合、スラリーと添加液とを別々の送液システム（例えば配管）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。

[0141] 研磨工程では、基板の被研磨膜を研磨定盤の研磨パッドに押圧した状態で、研磨パッドと被研磨膜との間にスラリー又は研磨液を供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜の少なくとも一部を研磨してもよい。このとき、スラリー又は研磨液は、所望の水分量のスラリー又は研磨液としてそのまま研磨パッド上に供給されてもよい。

- [0142] 二液タイプの研磨液を用いる場合、本実施形態に係る基板の研磨方法は、例えば、基板配置工程と、前記研磨液セットにおけるスラリー（第１の液）と添加液（第２の液）とをそれぞれ前記研磨パッドと前記被研磨膜との間に供給しながら、前記被研磨膜の少なくとも一部を研磨する研磨工程と、を有する。この場合、研磨工程では、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膜の少なくとも一部を研磨する。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（例えば配管）で研磨パッド上へ供給することができる。
- [0143] 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できる観点で、使用時に水等の液状媒体で例えば２倍以上に希釈され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することができる。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いし、研磨パッド上に貯蔵液と液状媒体を供給し、研磨パッド上で希釈されてもよい。
- [0144] 前記貯蔵液の希釈倍率としては、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い。また、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。
- [0145] 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、被研磨膜を有する基板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お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、一般的な研磨装置等を使用することができる。前記研磨装置としては、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 c t i o n研磨機）等が挙げられる。

[0146] 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、多孔質フッ素樹脂等を使用することができる。また、研磨パッドには、研磨液が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。

[0147] 研磨条件としては、特に制限はないが、半導体基板が飛び出すことを抑制する見地から、研磨定盤の回転速度は200rpm以下の低回転が好ましい。半導体基板にかかる圧力（加工荷重）は、研磨後に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、スラリーや研磨液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スラリーや研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

[0148] なお、本実施形態によれば、前記研磨液、前記スラリー及び前記研磨液セットの、被研磨膜（例えば酸化ケイ素膜）の研磨のための応用が提供される。また、本実施形態によれば、前記研磨液、前記スラリー及び前記研磨液セットの、ストッパ膜（例えば窒化ケイ素膜）を用いた被研磨膜（例えば酸化ケイ素膜）の研磨のための応用が提供される。

実施例

[0149] 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、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0150] <実施例1～14、比較例1～3>

（4価金属元素の水酸化物を含有する砥粒の作製）

下記の手順に従って、4価金属元素の水酸化物を含有する砥粒を作製した。なお、下記説明中A～I及びZで示される値は、表1にそれぞれ示される値である。

[0151] 容器に、A[L]の水を入れ、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）をB[L]加えて混合し、液温をC[°C]に調整して金属塩水溶液を得た。

金属塩水溶液の金属塩濃度は表 1 に示すとおりである。

[0152] 次に、表 1 に示されるアルカリ種を水に溶解させ、濃度 D [mol/L] の水溶液を E [L] 用意し、液温を C [$^{\circ}\text{C}$] に調整してアルカリ液を得た。

[0153] 冷却装置を用いて、前記金属塩水溶液を表 1 中の C [$^{\circ}\text{C}$] で示される温度に調整した。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、水槽の水温を外部循環装置クールニクスサーキュレータ（EYELA 製、製品名クーリングサーモポンプ CTP101）で調整しながら冷却した。金属塩水溶液の温度を C [$^{\circ}\text{C}$] に保持しつつ、前記アルカリ液を表 1 中の F [m^3/min] で示される混合速度で投入し、表 1 中の G [m/min] で示される線速度、 H [min^{-1}] で示される循環数、及び、 I [min^{-1}] で示される置換数で混合して、4 価セリウムの水酸化物の砥粒を含むスラリー前駆体 1 を得た。なお、攪拌羽根の面積、攪拌羽根の回転半径、及び、攪拌羽根の回転数は表 1 に示すとおりである。スラリー前駆体 1 の pH は、表 1 に「終了 pH 」として示すとおりであり、単位時間当たりの pH 変化量である ΔpH は、表 1 に示すとおりである。なお、 ΔpH は、金属塩水溶液とアルカリ液との混合開始時から、混合液の pH が「終了 pH 」に達するまでの間における 1 分間当たりの pH の変化量の平均値を採用した。また、パラメータ Z についても表 1 に示すとおりである。

[0154]

[表1]

	金属塩水溶液			アルカリ液			製造パラメータ										
	水量 A [L]	50質量% 金属塩液量 B [L]	濃度 [mol/L]	アルカリ種	濃度 D [mol/L]	アルカリ液量 E [L]	混合速度v F [m ³ /min]	回転数R [min ⁻¹]	攪拌羽根 面積S [m ²]	回転半径r [m]	合成温度T C [°C]	終了 pH	ΔpH [min ⁻¹]	線速度u G[m/min]	循環数N H[min ⁻¹]	置換数M I [min ⁻¹]	パラメータ Z
実施例 1	1.840	0.053	0.037	アンモニア	8.8	0.029	0.000005	500	0.0005	0.025	20	5.2	0.69	78.50	19.63	0.0026	7.73
実施例 2	1.656	0.048	0.037	イミダゾール	1.5	0.148	0.00001	500	0.0005	0.025	25	3.5	0.16	78.50	20.37	0.0054	17.14
実施例 3	1.656	0.048	0.037	イミダゾール	1.5	0.157	0.00001	500	0.0005	0.025	25	5.2	0.25	78.50	20.26	0.0054	10.46
実施例 4	1.656	0.048	0.037	イミダゾール	1.5	0.152	0.00001	200	0.0020	0.040	25	4.2	0.20	50.24	54.31	0.0054	36.00
実施例 5	1.656	0.048	0.037	イミダゾール	1.5	0.152	0.00001	500	0.0005	0.025	10	5.2	0.26	78.50	20.37	0.0054	28.64
実施例 6	1.656	0.048	0.037	イミダゾール	1.5	0.152	0.00001	500	0.0005	0.025	15	5.2	0.26	78.50	20.37	0.0054	20.25
実施例 7	1.656	0.048	0.037	イミダゾール	1.5	0.152	0.000007	500	0.0005	0.025	10	5.2	0.18	78.50	20.37	0.0038	58.44
実施例 8	1.656	0.048	0.037	イミダゾール	1.5	0.152	0.000015	500	0.0005	0.025	5	5.2	0.39	78.50	20.37	0.0081	18.00
実施例 9	165.600	4.767	0.037	イミダゾール	1.5	15.2	0.00008	100	0.0340	0.150	15	5.2	0.02	94.20	17.26	0.0004	2689.36
実施例 10	165.600	4.767	0.037	イミダゾール	1.5	15.2	0.00008	70	0.0340	0.150	20	5.2	0.02	65.94	12.08	0.0004	1331.16
実施例 11	1.656	0.048	0.037	イミダゾール	2.9	0.076	0.000005	200	0.0020	0.040	20	5.2	0.26	50.24	56.45	0.0028	76.36
実施例 12	1.587	0.095	0.075	イミダゾール	1.5	0.304	0.00001	200	0.0020	0.040	15	5.2	0.13	50.24	50.75	0.0051	108.00
実施例 13	1.587	0.095	0.075	イミダゾール	1.5	0.304	0.000007	300	0.0020	0.040	15	5.2	0.09	75.36	76.12	0.0035	330.60
実施例 14	1.691	0.024	0.018	イミダゾール	1.5	0.078	0.000007	500	0.0005	0.025	20	5.3	0.36	78.50	21.93	0.0039	15.62
比較例 1	1.840	0.053	0.037	アンモニア	14.7	0.017	0.000025	150	0.0005	0.025	25	5.2	5.88	23.55	5.92	0.0131	0.05
比較例 2	2.500	0.028	0.014	水酸化カルシウム	1.8	0.070	0.00001	400	0.0005	0.025	25	5.2	0.57	62.80	11.64	0.0039	3.73
比較例 3	1.840	0.053	0.037	アンモニア	14.7	0.017	0.00001	500	0.0005	0.025	25	5.2	2.35	78.50	19.73	0.0052	1.13

[0155] 前記スラリー前駆体 1 を遠心分離し、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良く攪拌し、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。

[0156] 得られた濾物に新たに水を加えて液量を 2.0 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 を適量とり、乾燥後の質量（不揮発分質量）を量ることにより、スラリー前駆体 2 に含まれる 4 価セリウムの水酸化物の砥粒の含量を算出した。

[0157] （吸光度及び光透過率の測定）

スラリー前駆体 2 を適量採取し、砥粒含有量が 0.0065 質量%（65 ppm）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。この測定サンプルを 1 cm 角のセルに約 4 mL 入れ、日立製作所（株）製の分光光度計（装置名：U3310）内にセルを設置し、波長 200～600 nm の範囲で吸光度測定を行い、波長 290 nm での吸光度と、波長 450～600 nm の吸光度を調べた。結果を表 2 に示す。

[0158] また、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。この測定サンプルを 1 cm 角のセルに約 4 mL 入れ、日立製作所（株）製の分光光度計（装置名：U3310）内にセルを設置し、波長 200～600 nm の範囲で吸光度測定を行い、波長 400 nm の光に対する吸光度と、波長 500 nm の光に対する光透過率とを測定した。結果を表 2 に示す。

[0159] （平均二次粒子径の測定）

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を得た。この測定サンプルを 1 cm 角のセルに約 4 mL 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 0.887 mPa・s として、25℃において測定を行い、表示された平均粒径値を読み取り、平均二次粒子径とした。結果を表 2 に示す。

[0160]

[表2]

	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]
	砥粒含有量65ppm		砥粒含有量1.0質量%		
実施例 1	1.112	<0.010	1.57	62	52
実施例 2	1.192	<0.010	2.25	92	21
実施例 3	1.086	<0.010	1.57	91	26
実施例 4	1.230	<0.010	2.04	>99	22
実施例 5	1.140	<0.010	1.83	>99	25
実施例 6	1.153	<0.010	1.88	>99	22
実施例 7	1.238	<0.010	2.28	>99	24
実施例 8	1.133	<0.010	1.98	>99	21
実施例 9	1.368	<0.010	3.11	>99	19
実施例 10	1.271	<0.010	2.84	>99	20
実施例 11	1.159	<0.010	2.31	>99	24
実施例 12	1.191	<0.010	2.60	>99	23
実施例 13	1.339	<0.010	3.02	>99	18
実施例 14	1.201	<0.010	2.02	>99	20
比較例 1	1.256	<0.010	2.70	41	95
比較例 2	1.239	<0.010	2.22	46	91
比較例 3	1.246	<0.010	2.69	43	101

[0161] (研磨液の作製)

スラリー前駆体 2 に水を加え、砥粒含有量を 1 質量%に調整してスラリー用貯蔵液を得た。このスラリー用貯蔵液の外観の観察結果を表 3 に示す。

[0162] 60 g のスラリー用貯蔵液に純水を添加して、スラリーを得た。また、添加液として 5 質量%のポリビニルアルコール水溶液を準備した。スラリーに添加液を 60 g 添加し、混合攪拌して、砥粒含有量 0.2 質量%の研磨液を得た。なお、前記純水の添加量は、最終的な砥粒含有量が 0.2 質量%となるように計算して添加した。また、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 80 mol %であり、平均重合度は 300 であ

った。また、研磨液中のポリビニルアルコールの含有量は1.0質量%であった。なお、スラリー、研磨液のpH(25℃)を横河電機株式会社製の型番PH81を用いて測定したところ、3.6、6.0であった。

[0163] (絶縁膜の研磨)

研磨装置における基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに、酸化ケイ素絶縁膜が形成された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200cc/minでパッド上に供給しながら、研磨荷重20kPaで基板をパッドに押し当てた。このとき定盤を78rpm、ホルダーを98rpm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。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。結果を表3に示す。

[0164]

[表3]

	スラリー用貯蔵液の外観	研磨速度 (nm/min)
実施例 1	わずかに濁っており薄い黄色	280
実施例 2	透明で薄い黄色	380
実施例 3	透明で薄い黄色	327
実施例 4	透明で薄い黄色	350
実施例 5	透明で薄い黄色	365
実施例 6	透明で薄い黄色	355
実施例 7	透明で薄い黄色	377
実施例 8	透明で薄い黄色	368
実施例 9	透明で薄い黄色	405
実施例 10	透明で薄い黄色	401
実施例 11	透明で薄い黄色	390
実施例 12	透明で薄い黄色	410
実施例 13	透明で薄い黄色	418
実施例 14	透明で薄い黄色	335
比較例 1	白濁	170
比較例 2	白濁	190
比較例 3	白濁	175

[0165] なお、前記した吸光度、光透過率及び研磨速度の評価は、いずれも、前記スラリー前駆体 2 の調製後 2 4 時間以内に行った。

[0166] 波長 2 9 0 n m の光に対する吸光度と研磨速度との関係を図 3 に示し、波長 4 0 0 n m の光に対する吸光度と研磨速度との関係を図 4 に示す。

[0167] 本発明において砥粒を合成する際に設定したパラメータ Z と研磨速度との関係を図 5 に示し、パラメータ Z と波長 2 9 0 n m の光に対する吸光度の関係を図 6 に示し、パラメータ Z と波長 4 0 0 n m の光に対する吸光度の関係を図 7 に示した。

[0168] なお、図 3 ～ 7 において、光透過率が 9 0 % / c m 以上であるものを丸印

、光透過率が50%/cm以上90%/cm未満であるものを三角印、光透過率が50%/cm未満のものを四角印としている。また、図5～7の横軸は、対数軸である。

[0169] 図5から明らかなように、パラメータZの値が大きくなるほど研磨速度が向上することがわかる。また、図6, 7から明らかなように、光透過率が50%/cm以上である場合、パラメータZの値が大きくなるほど、290nm又は400nmの光に対する吸光度が高くなることがわかる。

[0170] 次に、実施例4のスラリーを用いて得られた研磨液、及び、比較例1のスラリーを用いて得られた研磨液について、研磨液のポリビニルアルコール（PVA）の含有量と研磨速度との関係を調べた。具体的には、研磨液中のポリビニルアルコール含有量を3.0質量%、2.0質量%、1.0質量%、0.5質量%、0.1質量%としたときの酸化ケイ素膜の研磨速度を実施例1と同様の方法で調べた。結果を表4に示す。

[0171] [表4]

PVA含有量(質量%)		3.0	2.0	1.0	0.5	0.1
研磨速度 (nm/min)	比較例1	90	135	170	225	232
	実施例4	253	312	350	375	384

[0172] 表4の結果から明らかなように、波長500nmの光に対する光透過率が50%/cm以上の実施例4では、同量の添加剤を加えた際の研磨速度が比較例1と比較して速いため、ポリビニルアルコールに加えて更に添加剤を加えるマージンが広いことが分かる。これは、光透過率を高めたことで粗大な凝集粒子が形成されづらくなることにより、被研磨面に対し寄与する有効砥粒数を維持でき、さらに、吸光度を高めたことで、比較例1よりも研磨速度を高い値で維持できたと考えられる。これにより、実施例4では、比較例1に比して、添加剤を加えて更なる特性を付与することが可能である。

請求の範囲

[請求項1] 4価金属元素の塩の水溶液である第1の液と、アルカリ液である第2の液とを、下記式(1)で示されるパラメータZが5.00以上である条件で混合して、前記4価金属元素の水酸化物を含有する砥粒を得る、砥粒の製造方法。

$$Z = [1 / (\Delta pH \times k)] \times (N / M) / 1000 \quad \dots (1)$$

[式(1)中、 ΔpH は、反応系の1分間当たりのpH変化量を示し、 k は、下記式(2)で示される反応温度係数を示し、 N は、下記式(3)で示される循環数(min^{-1})を示し、 M は、下記式(5)で示される置換数(min^{-1})を示す。]

$$k = 2^{[(T-20)/10]} \quad \dots (2)$$

[式(2)中、 T は、前記反応系の温度($^{\circ}\text{C}$)を示す。]

$$N = (u \times S) / Q \quad \dots (3)$$

[式(3)中、 u は、前記第1の液及び前記第2の液を混合して得られる混合液を攪拌する攪拌羽根の下記式(4)で示される線速度(m/min)を示し、 S は、前記攪拌羽根の面積(m^2)を示し、 Q は、前記混合液の液量(m^3)を示す。]

$$u = 2\pi \times R \times r \quad \dots (4)$$

[式(4)中、 R は、前記攪拌羽根の回転数(min^{-1})を示し、 r は、前記攪拌羽根の回転半径(m)を示す。]

$$M = v / Q \quad \dots (5)$$

[式(5)中、 v は、前記第1の液及び前記第2の液の混合速度(m^3/min)を示し、 Q は、前記混合液の液量(m^3)を示す。]

[請求項2] 前記 ΔpH が5.00以下である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] 前記循環数 N が 1.00 min^{-1} 以上である、請求項1又は2に記載の製造方法。

[請求項4] 前記置換数 M が 1.0 min^{-1} 以下である、請求項1～3のいずれ

れか一項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記線速度 u が 5.00 m/min 以上である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項6] 前記混合速度 v が $1.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$ 以下である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記回転数 R が 30 min^{-1} 以上である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項8] 前記温度 T が 60°C 以下である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項9] 前記第 1 の液における前記 4 価金属元素の塩の濃度が 0.01 mol/L 以上である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項10] 前記第 2 の液におけるアルカリ濃度が 15.0 mol/L 以下である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項11] 前記混合液の pH が $2.0 \sim 7.0$ である、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の製造方法。

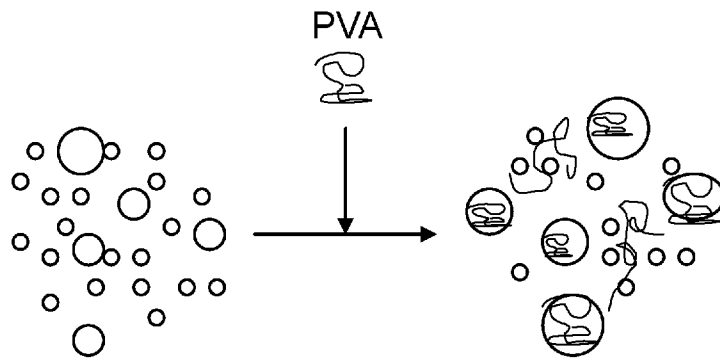
[請求項12] 前記 4 価金属元素が 4 価セリウムである、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項13] 請求項 1～12 のいずれか一項に記載の製造方法により得られた砥粒と、水とを混合してスラリーを得る、スラリーの製造方法。

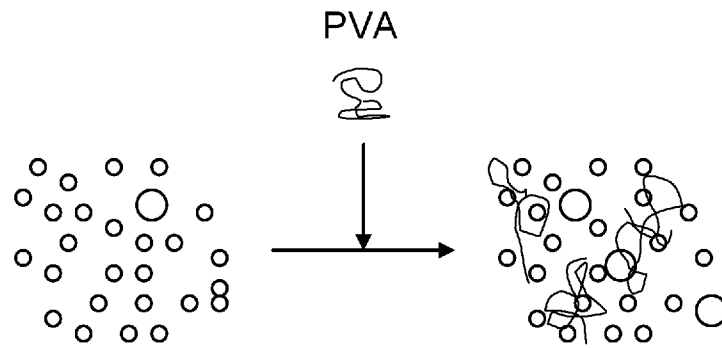
[請求項14] 請求項 13 に記載の製造方法により得られたスラリーと、添加剤とを混合して研磨液を得る、研磨液の製造方法。

[請求項15] 請求項 1～12 のいずれか一項に記載の製造方法により得られた砥粒と、添加剤と、水とを混合して研磨液を得る、研磨液の製造方法。

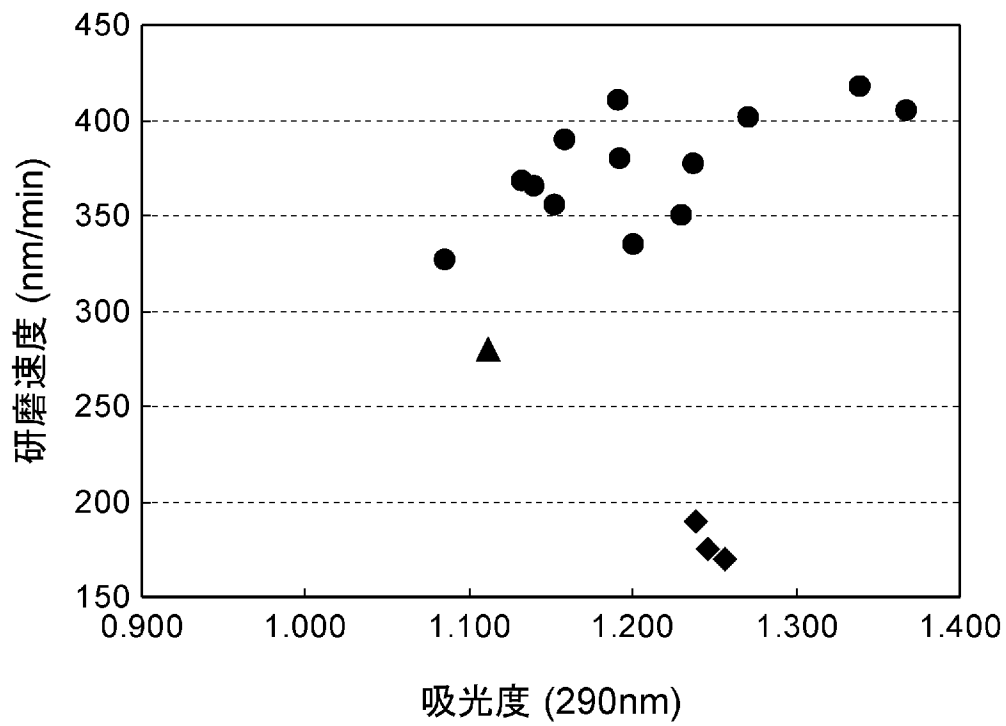
[図1]



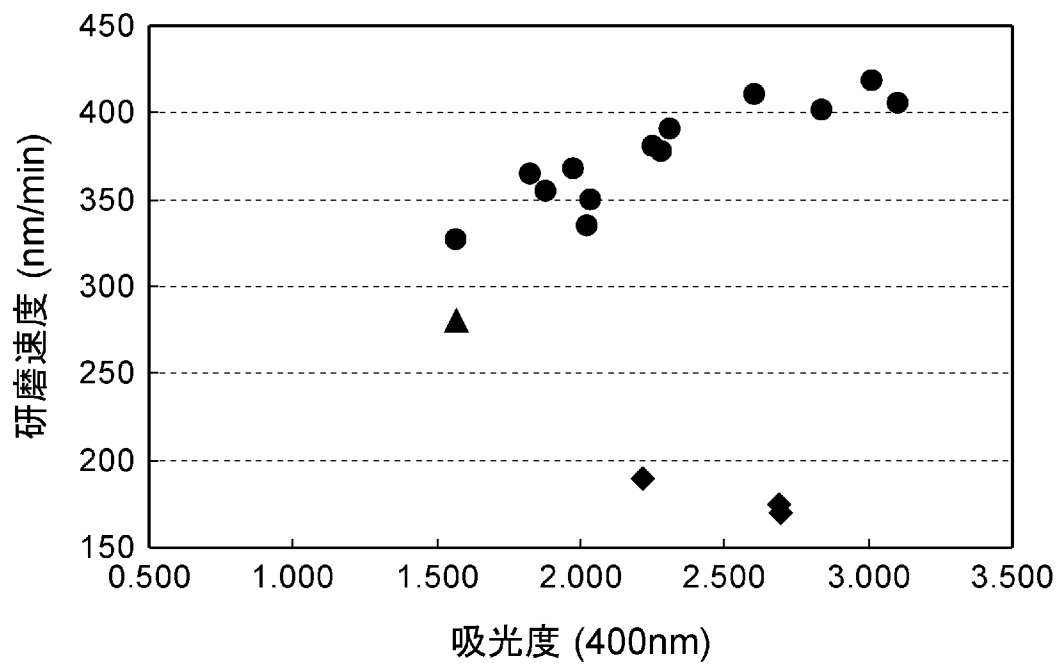
[図2]



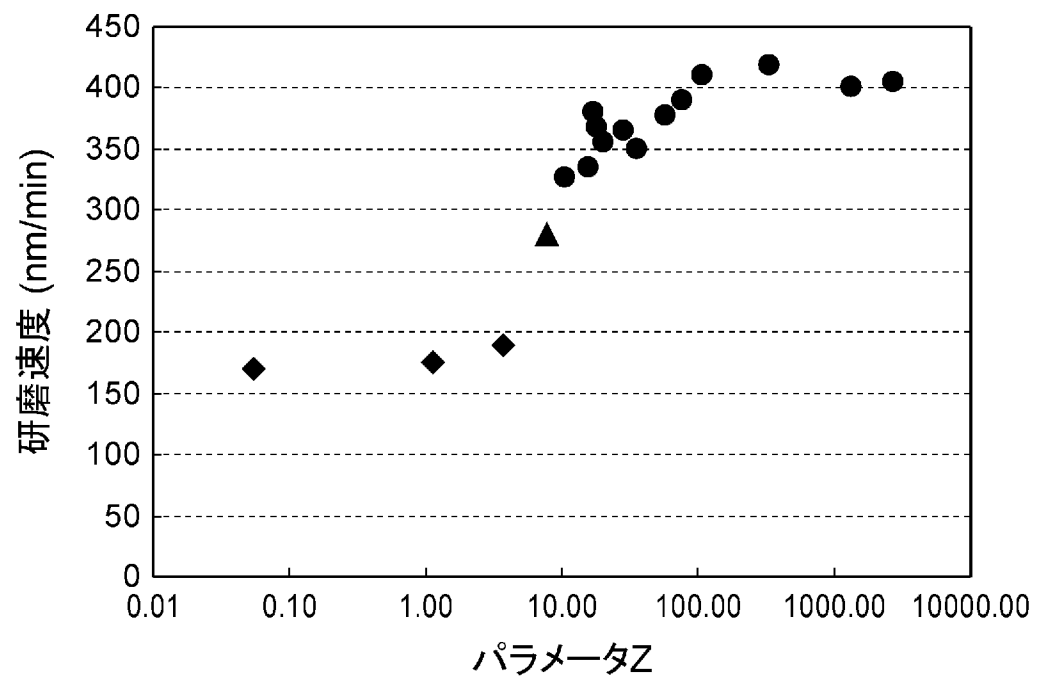
[図3]



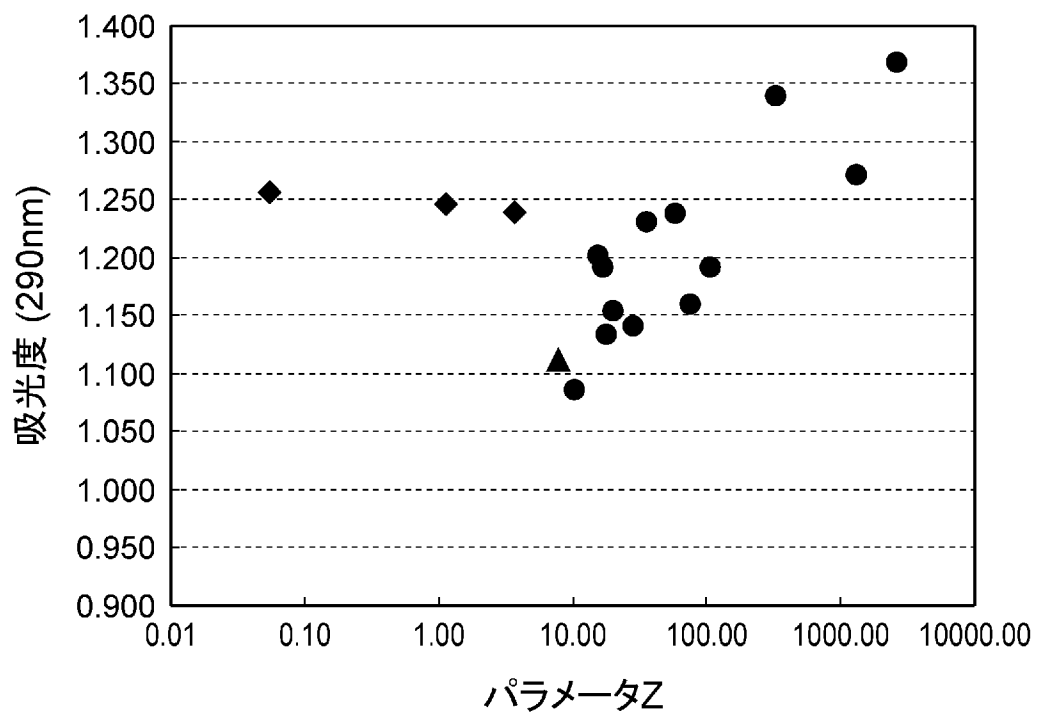
[図4]



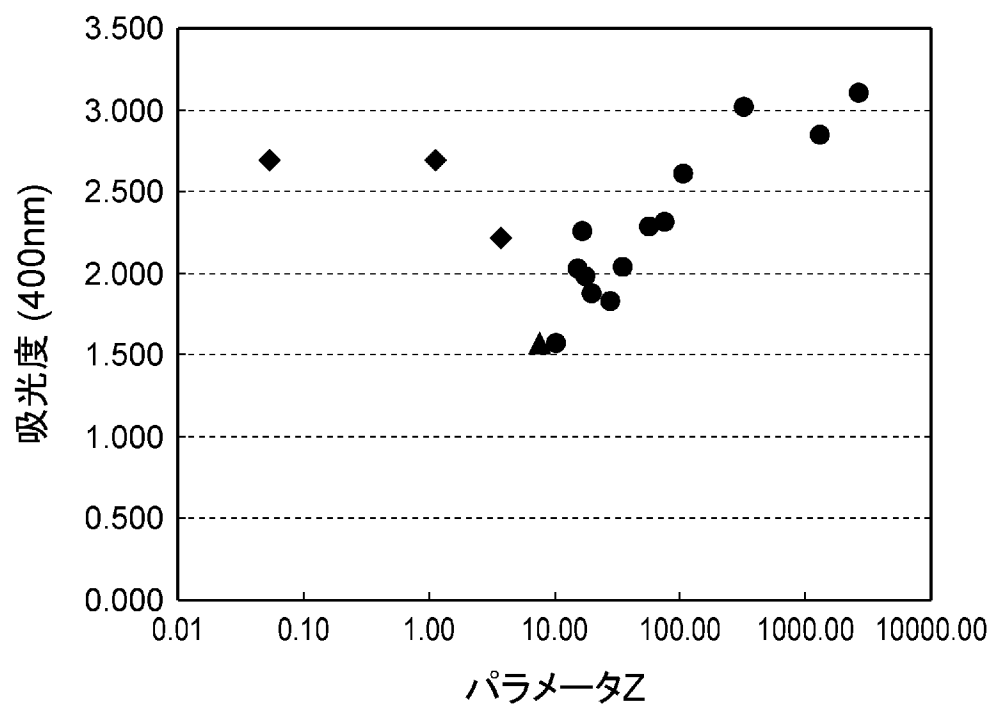
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076830

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	JP 2006-249129 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims 1 to 8; paragraphs [0015] to [0021] (Family: none)	1-15
A	WO 02/067309 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 August 2002 (29.08.2002), page 7, lines 11 to 21; page 21, line 1 to page 22, line 1; example 2 & JP 2009-10402 A & US 2004/0065022 A1 & EP 1369906 A1	1-15
P, A	WO 2011/111421 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims 1 to 22; paragraphs [0056] to [0076], [0111] to [0129] (Family: none)	1-15



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
16 December, 2011 (16.12.11)

Date of mailing of the international search report
27 December, 2011 (27.12.11)

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	JP 2006-249129 A（日立化成工業株式会社）2006.09.21, 請求項 1-8, 段落【0015】-【0021】（ファミリーなし）	1-15
A	WO 02/067309 A1（日立化成工業株式会社）2002.08.29, 第7ページ 第11-21行, 第21ページ第1行-第22ページ第1行, 実施例2 & JP 2009-10402 A & US 2004/0065022 A1 & EP 1369906 A1	1-15
P, A	WO 2011/111421 A1（日立化成工業株式会社）2011.09.15, 請求項 1-22, 段落[0056]-[0076], [0111]-[0129]（ファミリーなし）	1-15

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

1 6 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

太田 良隆

3 P

3 2 1 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 4