

(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
2023年2月23日(23.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/021963 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/029299

(22) 国際出願日: 2022年7月29日(29.07.2022)

(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 2021-134972 2021年8月20日(20.08.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社フジミインコーポレーテッド(**FUJIMI INCORPORATED**) [JP/JP];
〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 Aichi (JP).

(72) 発明者: 前 僚太(**MAE Ryota**); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 田中 秀 ▲ てつ ▼, 外 (**TANAKA Hidetetsu et al.**); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 弁理士法人日栄国際特許事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** POLISHING COMPOSITION, POLISHING COMPOSITION PRODUCTION METHOD, POLISHING METHOD, AND SEMICONDUCTOR SUBSTRATE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 研磨用組成物、研磨用組成物の製造方法、研磨方法、半導体基板の製造方法

(57) **Abstract:** Provided are a polishing composition that can increase polishing speed for silicon nitride, a polishing composition production method, a polishing method, and a semiconductor substrate production method. The polishing composition includes: abrasive grains having a zeta potential of no more than -5 mV; and a cationic surfactant.

(57) 要約: 窒化ケイ素の研磨速度を高めることが可能な研磨用組成物、研磨用組成物の製造方法、研磨方法、半導体基板の製造方法を提供する。ゼータ電位が -5 mV以下である砥粒と、カチオン性界面活性剤と、を含む研磨用組成物。



WO 2023/021963 A1

明 細 書

発明の名称：

研磨用組成物、研磨用組成物の製造方法、研磨方法、半導体基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨用組成物、研磨用組成物の製造方法、研磨方法、半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体基板表面の多層配線化に伴い、半導体装置（デバイス）を製造する際に、半導体基板を研磨して平坦化する、いわゆる、化学的機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing；CMP）技術が利用されている。CMPは、シリカやアルミナ、セリア等の砥粒、防食剤、界面活性剤などを含む研磨用組成物（スラリー）を用いて、半導体基板等の研磨対象物（被研磨物）の表面を平坦化する方法である。研磨対象物（被研磨物）は、シリコン、ポリシリコン、酸化ケイ素、窒化ケイ素や、金属等からなる配線、プラグなどである。

[0003] 半導体基板をCMPにより研磨する際に使用する研磨用組成物については、これまでに様々な提案がなされている。例えば、特許文献1には、「酸化ケイ素膜を含む研磨対象物を研磨するために用いられる研磨用組成物であって、砥粒と、分配係数の対数値（Log P）が1.0以上である化合物と、分散媒と、を含有し、pHが7未満である、研磨用組成物」が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2020-37669号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 窒化ケイ素膜の研磨速度に関して、従来の研磨用組成物は、ユーザーの要求を必ずしも満足するものではなかった。窒化ケイ素膜の研磨速度の向上が望まれている。

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、窒化ケイ素の研磨速度を高めることが可能な研磨用組成物、研磨用組成物の製造方法、研磨方法、半導体基板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

[0007] 本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意検討を進めた。その結果、ゼータ電位が -5 mV 以下である砥粒と、カチオン性界面活性剤と、を含む研磨用組成物を使用することにより、窒化ケイ素の研磨速度が高くなることを見出し、発明を完成させた。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、窒化ケイ素の研磨速度を高める（向上させる）ことが可能な研磨用組成物、研磨用組成物の製造方法、研磨方法、半導体基板の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明の実施形態（以下、本実施形態）に係る研磨用組成物は、ゼータ電位が -5 mV 以下である砥粒と、カチオン性界面活性剤と、を含む研磨用組成物である。

[0010] この研磨用組成物は、単体シリコン、シリコン化合物、金属等の研磨対象物を研磨する用途、例えば、半導体デバイスの製造プロセスにおいて半導体基板である単体シリコン、ポリシリコン、シリコン化合物、金属等を含んだ表面を研磨する用途に適用してよく、酸化ケイ素膜上の窒化ケイ膜を研磨する用途に好適である。例えば、テトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を用いて成膜された酸化ケイ素膜上の窒化ケイ素膜を研磨する用途に好適である。この研磨用組成物を用いて研磨を行えば、酸化ケイ素膜の研磨速度を

低く抑えつつ、窒化ケイ素膜を高い研磨速度で研磨できる場合がある。以下に、本実施形態に係る研磨用組成物について詳細に説明する。

[0011] <砥粒>

本実施形態に係る研磨用組成物は、ゼータ電位が -5 mV 以下である砥粒を含む。ゼータ電位が -5 mV 以下である砥粒として、アニオン修飾されたシリカであってもよい。シリカはコロイダルシリカであってもよい。すなわち、砥粒は、アニオン修飾コロイダルシリカであってもよい。

[0012] (ゼータ電位)

本実施形態に係る研磨用組成物に使用される砥粒は、 $\text{pH } 7$ 以下で、 -5 mV 以下のゼータ電位を示すものであることが好ましい。砥粒のゼータ電位は、研磨速度向上の観点から、 -10 mV 以下であることが好ましく、 -13 mV 以下であることがより好ましい。また、砥粒のゼータ電位は、ディフュクト低減の観点から、 -60 mV 以上であることが好ましく、 -50 mV 以上であることがより好ましく、 -30 mV 以上であることがさらに好ましい。コロイダルシリカがこのような範囲のゼータ電位を有していることにより、窒化ケイ素に対する研磨速度を向上させつつ、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に発生しうるスクラッチなどのディフュクトを抑えることができる。

[0013] ここで、研磨用組成物中の砥粒のゼータ電位は、研磨用組成物を大塚電子株式会社製ELS-Z2に供し、測定温度 25°C でフローセルを用いてレーザードップラー法（電気泳動光散乱測定法）で測定し、得られるデータをSmoluchowskiの式で解析することにより、算出する。

[0014] (製造方法)

コロイダルシリカの製造方法としては、ケイ酸ソーダ法、ゾルゲル法が挙げられ、いずれの製造方法で製造されたコロイダルシリカであっても、本発明のコロイダルシリカとして好適に用いられる。しかしながら、金属不純物低減の観点から、ゾルゲル法により製造されたコロイダルシリカが好ましい。ゾルゲル法によって製造されたコロイダルシリカは、半導体中に拡散性の

ある金属不純物や塩化物イオン等の腐食性イオンの含有量が少ないため好ましい。ゾルゲル法によるコロイダルシリカの製造は、従来公知の手法を用いて行うことができ、具体的には、加水分解可能なケイ素化合物（例えば、アルコキシシラン又はその誘導体）を原料とし、加水分解・縮合反応を行うことにより、コロイダルシリカを得ることができる。

[0015] （表面修飾）

使用するコロイダルシリカの種類は特に限定されないが、例えば、表面修飾したコロイダルシリカの使用が可能である。コロイダルシリカの表面修飾は、例えば、コロイダルシリカの表面に有機酸の官能基を化学的に結合させること、すなわち有機酸の固定化により行うことができる。または、アルミニウム、チタン又はジルコニウムなどの金属、あるいはそれらの酸化物をコロイダルシリカと混合してシリカ粒子の表面にドーピングさせることによりコロイダルシリカの表面修飾を行うことができる。

[0016] 本実施形態において、研磨用組成物中に含まれるコロイダルシリカは、例えば、有機酸を表面に固定化したコロイダルシリカである。有機酸を表面に固定化したコロイダルシリカは、有機酸が固定化されていない通常のコロイダルシリカに比べて、研磨用組成物中でのゼータ電位の絶対値が大きい傾向がある。そのため、研磨用組成物中におけるコロイダルシリカのゼータ電位を -5 mV 以下の範囲に調整しやすい。

[0017] なお、コロイダルシリカのゼータ電位は、例えば、 pH 調整剤として後述する酸を使用することにより、所望の範囲に制御することができる。

[0018] 有機酸を表面に固定化したコロイダルシリカとしては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アルミン酸基等の有機酸を表面に固定化したコロイダルシリカが挙げられる。これらのうち、容易に製造できるという観点からスルホン酸、カルボン酸を表面に固定化したコロイダルシリカであるのが好ましく、スルホン酸を表面に固定化したコロイダルシリカであるのがより好ましい。

[0019] コロイダルシリカの表面への有機酸の固定化は、コロイダルシリカと有機

酸とを単に共存させただけでは果たされない。例えば、有機酸の一種であるスルホン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“Sulfonic acid-functionalized silica through of thiol groups”, Chem. Commun. 246-247 (2003)に記載の方法で行うことができる。具体的には、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのチオール基を有するシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後に過酸化水素でチオール基を酸化することにより、スルホン酸を表面に固定化したコロイダルシリカ（スルホン酸修飾コロイダルシリカ）を得ることができる。

[0020] あるいは、有機酸の一種であるカルボン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“Novel Silane Coupling Agents Containing a Photolabile 2-Nitrobenzyl Ester for Introduction of a Carboxy Group on the Surface of Silica Gel”, Chemistry Letters, 3, 228-229 (2000)に記載の方法で行うことができる。具体的には、光反応性2-ニトロベンジルエステルを含むシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後に光照射することにより、カルボン酸を表面に固定化したコロイダルシリカ（カルボン酸修飾コロイダルシリカ）を得ることができる。

[0021] （平均一次粒子径）

本発明の研磨用組成物中、砥粒の平均一次粒子径の下限は、1 nm以上であることが好ましく、5 nm以上であることがより好ましく、7 nm以上であることがさらに好ましい。また、本発明の研磨用組成物中、コロイダルシリカの平均一次粒子径の上限は、100 nm以下であることが好ましく、50 nm以下であることがより好ましく、30 nm以下であることがさらに好ましく、20 nm以下が特に好ましい。このような範囲であれば、研磨用組成

物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に発生しうるスクラッチなどのディフェクトを抑えることができる。なお、コロイダルシリカの平均一次粒子径は、例えば、BET法で測定されるコロイダルシリカの比表面積に基づいて算出される。

[0022] (平均二次粒子径)

本発明の研磨用組成物中、砥粒の平均二次粒子径の下限は、2 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、15 nm以上であることがさらに好ましく、20 nm以上であることが特に好ましい。また、本発明の研磨用組成物中、コロイダルシリカの平均一次粒子径の上限は、200 nm以下であることが好ましく、100 nm以下であることがより好ましく、80 nm以下であることがさらに好ましく、40 nm以下であることが特に好ましい。このような範囲であれば、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に発生しうるスクラッチなどのディフェクトを抑えることができる。

[0023] なお、二次粒子とは、砥粒（一次粒子）が研磨用組成物中で会合して形成する粒子をいう。砥粒の平均二次粒子径は、例えば、レーザー回折散乱法に代表される動的光散乱法により測定することができる。

[0024] (平均会合度)

砥粒の平均会合度は、好ましくは5.0以下であり、より好ましくは4.0以下であり、さらにより好ましくは3.0以下である。コロイダルシリカの平均会合度が小さくなるにつれて、研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨することにより表面欠陥の少ない研磨面を得られやすい。また、砥粒の平均会合度は、好ましくは1.0以上であり、より好ましくは1.5以上である。砥粒の平均会合度が大きくなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の除去速度が向上する利点がある。なお、砥粒の平均会合度は、砥粒の平均二次粒子径の値を平均一次粒子径の値で除することにより得られる。

[0025] (形状)

本発明において、砥粒の形状は、特に制限されず、球状又は非球形状のど

ちらであってもよいが、非球状であるのが好ましい。非球形状の具体例としては、三角柱や四角柱等の多角柱状、円柱状、円柱の中央部が端部よりも膨らんだ俵状、円盤の中央部が貫通しているドーナツ状、板状、中央部にくびれを有する（例えば、2つの球が互いに接合され、その接合部がくびれのように細くせばまっている）繭型形状、複数の粒子が一体化している会合型球形状、表面に複数の突起を有する金平糖形状、ラグビーボール形状等、数珠つなぎ型形状など、種々の形状が挙げられ、特に制限されない。

[0026] （含有量）

砥粒の含有量の下限は、研磨用組成物に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることがさらに好ましい。また、砥粒の含有量の上限は、研磨用組成物に対して、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがさらに好ましい。このような範囲であると、研磨速度をより向上することができる。なお、研磨用組成物が2種以上の砥粒を含む場合には、砥粒の含有量はこれらの合計量を意味する。

[0027] （シリカ以外の他の粒子）

なお、本実施形態による研磨用組成物は、砥粒として、ゼータ電位が -5 mV 以下であるシリカ（例えば、アニオン修飾コロイダルシリカ）と、シリカ以外の他の砥粒とを含んでいてもよい。または、研磨用組成物は、ゼータ電位が -5 mV 以下である、シリカ以外の他の砥粒を含んでもよい。他の砥粒として、例えば、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、チタニア粒子等の金属酸化物粒子が挙げられる。

[0028] ＜液状媒体＞

本実施形態に係る研磨用組成物は、液状媒体を含むことができる。研磨用組成物の各成分（例えば、アニオン修飾コロイダルシリカ、カチオン性界面活性剤、pH調整剤などの添加剤）を分散又は溶解するための分散媒又は溶媒として機能する。液状媒体としては水、有機溶剤があげられ、1種を単独

で用いることができるし、2種以上を混合して用いることができるが、水を含有することが好ましい。ただし、各成分の作用を阻害することを防止するという観点から、不純物をできる限り含有しない水を用いることが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルタを通して異物を除去した純水や超純水、あるいは蒸留水が好ましい。

[0029] <pH調整剤>

本実施形態に係る研磨用組成物は、pHの値が7以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましく、4以下であることがさらに好ましく、3以下であることが特に好ましい。また、pHの値は0.5以上であることが好ましく、1以上であることがより好ましく、1.8以上であることがさらに好ましい。研磨用組成物が酸性であれば、窒化ケイ素膜の研磨速度を向上させることができる。上記したpHの値を実現するため、研磨用組成物はpH調整剤を含んでもよい。

[0030] 研磨用組成物のpHの値は、pH調節剤の添加により調整することができる。使用されるpH調節剤は、酸及びアルカリのいずれであってもよく、また、無機化合物及び有機化合物のいずれであってもよい。

[0031] pH調整剤としての酸の具体例としては、無機酸や、カルボン酸、有機硫酸等の有機酸があげられる。無機酸の具体例としては、硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸、リン酸等があげられる。pH調整剤としては、無機酸を使用することが好ましく、その中でも硝酸がさらに好ましい。有機酸には、カルボン酸、有機硫酸が含まれる。カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸等があげられる。さらに、有機硫酸の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、イセチオ

ン酸、カンファースルホン酸等があげられる。これらの酸は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの酸は、研磨用組成物にpH調整剤として含まれていてもよいし、研磨速度の向上のための添加剤として含まれていてもよいし、これらの組み合わせでもよい。

[0032] pH調整剤としてのアルカリの具体例としては、アルカリ金属の水酸化物又はその塩、アルカリ土類金属の水酸化物又はその塩、水酸化第四級アンモニウム又はその塩、アンモニア、アミン等があげられる。アルカリ金属の具体例としては、カリウム、ナトリウム等があげられる。また、アルカリ土類金属の具体例としては、カルシウム、ストロンチウム等があげられる。さらに、塩の具体例としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、酢酸塩等があげられる。さらに、第四級アンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等があげられる。

[0033] 水酸化第四級アンモニウム化合物としては、水酸化第四級アンモニウム又はその塩を含み、具体例としては、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、水酸化テトラブチルアンモニウム等があげられる。さらに、アミンの具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、N-(β -アミノエチル)エタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、無水ピペラジン、ピペラジン六水和物、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン、グアニジン等があげられる。

[0034] これらのアルカリは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのアルカリの中でも、アンモニア、アンモニウム塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属塩、水酸化第四級アンモニウム化合物、及びアミンが好ましく、さらに、アンモニア、カリウム化合物、水酸化ナトリウム、水酸化第四級アンモニウム化合物、炭酸水素アンモニウム、

炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸ナトリウムがより好ましい。また、研磨用組成物には、アルカリとして、金属汚染防止の観点からカリウム化合物を含むことがさらに好ましい。カリウム化合物としては、カリウムの水酸化物又はカリウム塩があげられ、具体的には水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、硫酸カリウム、酢酸カリウム、塩化カリウム等があげられる。

[0035] <界面活性剤>

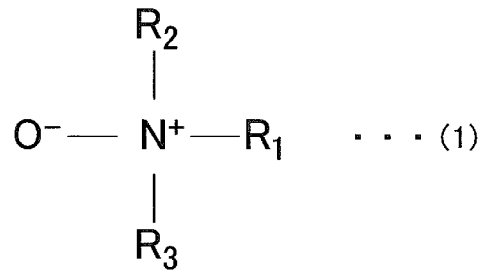
本実施形態に係る研磨用組成物にはカチオン性界面活性剤含む。カチオン性界面活性剤は、研磨後の研磨対象物の研磨表面に親水性を付与する作用を有しているので、研磨後の研磨対象物の洗浄効率を良好にし、汚れの付着等を抑制することができる。

[0036] カチオン性界面活性剤の具体例としては、アミノオキシド、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルアミン塩が挙げられ、その中でもアミノオキシドが好ましい。

[0037] アミノオキシドの具体例としては、式(1)中のR₁の炭素数が3-15のアルキルアミノオキシド(N,N-ジメチルデシルアミン-N-オキシド、N,N-ジメチルドデシルアミン-N-オキシド、ヤシ油アルキルジメチルアミノオキシド、ドデシルジメチルアミノオキシド、デシルジメチルアミノオキシド、テトラデシルジメチルアミノオキシド、N,N-ジメチルノニルアミン-N-オキシドなど)、ピリジン-N-オキシド、N-メチルモルホリン-N-オキシド、オクチルジメチルアミノオキシド、トリメチルアミン-N-オキシド、が挙げられ、その中でも式(1)中のR₁の炭素数が8-12のアルキルアミノオキシド(N,N-ジメチルデシルアミン-N-オキシド、N,N-ジメチルドデシルアミン-N-オキシド)が好ましい。

[0038]

[数1]



[0039] これらの界面活性剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0040] 研磨用組成物全体における界面活性剤の含有量が多いほど、研磨後の研磨対象物の洗浄効率がより向上する。このため、研磨用組成物全体におけるカチオン性界面活性剤の含有量は、0.01 g/L以上であることが好ましく、0.05 g/L以上であることがより好ましく、0.5 g/L以上であることがさらに好ましい。

[0041] また、研磨用組成物全体における界面活性剤の含有量が少ないほど、研磨後の研磨対象物の研磨面への界面活性剤の残存量が低減され、洗浄効率がより向上する。このため、研磨用組成物全体におけるカチオン性界面活性剤の含有量は10 g/L以下であることが好ましく、5.0 g/L以下であることがより好ましく、2.0 g/L以下であることがさらに好ましい。

[0042] <ディフェクト低減剤>

本実施形態に係る研磨用組成物は、ディフェクト低減剤を含んでもよい。研磨用組成物にディフェクト低減剤を添加することにより、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に発生しうるスクラッチなどのディフェクトを抑えることができる。ディフェクト低減剤として好ましくは水溶性高分子である。

[0043] <水溶性高分子>

水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、オキシエチレン（EO）とオキシプ

ロピレン（PO）の共重合体、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストリン、プルラン等のノニオン性高分子、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルスルホン酸、ポリアネトールスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸等のアニオン性高分子、ポリエチレンジイミン、ポリビニルイミダゾール、ポリアリルアミン等のカチオン性高分子のいずれも使用可能である。これらの水溶性高分子は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。研磨対象物の表面に発生しうるスクラッチなどのディフェクトを抑えることができるという観点から、水溶性高分子の中でもポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸が好ましく、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸がさらに好ましく、ポリスチレンスルホン酸が特に好ましい。

[0044] 水溶性高分子の重量平均分子量は、1,000以上であることが好ましい。重量平均分子量が1,000以上であると、異物の除去効果がさらに高まる。かかる理由は、研磨済研磨対象物や異物を覆う際の被覆性がより良好となり、洗浄対象物表面からの異物の除去作用または研磨済研磨対象物表面への異物の再付着抑止作用がより向上するからであると推測される。同様の観点から、重量平均分子量は、2,000以上であることがより好ましく、4,000以上であることがさらに好ましい。

[0045] また、水溶性高分子の重量平均分子量は、100,000以下であることが好ましい。重量平均分子量が100,000以下であると、異物の除去効果がさらに高まる。かかる理由は、洗浄工程後のスルホン酸基含有高分子の除去性がより良好となるからであると推測される。同様の観点から、重量平均分子量は、80,000以下であることがより好ましく、50,000以下であることがさらに好ましい。

[0046] 該重量平均分子量は、ゲルパーミーエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

[0047] 水溶性高分子の含有量（濃度）は、表面処理組成物の総量に対して、0.001 g/L以上であることが好ましい。水溶性高分子の含有量が0.001 g/L以上であると、異物の除去効果がより向上する。かかる理由は、水溶性高分子が、研磨剤研磨対象物および異物を被覆する際に、より多くの面積で被覆がなされるからであると推測される。これにより、特に異物がミセルを形成しやすくなるため、当該ミセルの溶解・分散による異物の除去効果が向上する。同様の観点から、水溶性高分子の含有量（濃度）は、表面処理組成物の総量に対して、0.003 g/L以上であることがより好ましく、0.005 g/L以上であることがさらに好ましい。また、水溶性高分子の含有量（濃度）は、表面処理組成物の総量に対して、0.5 g/L以下であることが好ましい。水溶性高分子の含有量（濃度）が0.5 g/L以下であると、異物の除去効果がさらに高まる。かかる理由は、洗浄工程後の水溶性高分子自体の除去性が良好となるからであると推測される。同様の観点から、水溶性高分子の含有量は、表面処理組成物の総量に対して、0.2 g/L以下であることがより好ましく、0.1 g/L以下であることがさらに好ましい。

[0048] <酸化剤>

本実施形態に係る研磨用組成物は、酸化剤を含んでもよい。研磨対象物にシリコン、例えばPolysil（多結晶シリコン）が含まれる場合は、研磨用組成物に酸化剤を添加することにより、研磨速度を調整することができる。すなわち、研磨用組成物に添加する酸化剤の種類を選択することで、Polysilの研磨速度を早くしたり、遅くしたりできる。酸化剤の具体例としては、過酸化水素、過酢酸、過炭酸塩、過酸化尿素、過塩素酸、過硫酸塩等があげられる。過硫酸塩の具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等があげられる。これら酸化剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの酸化剤の中でも、過硫酸塩、過酸化水素が好ましく、特に好ましいのは過酸化水素である。

[0049] 研磨用組成物全体における酸化剤の含有量が多いほど、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度を変化させやすい。よって、研磨用組成物全体における酸化剤の含有量は、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましい。また、研磨用組成物全体における酸化剤の含有量が少ないほど、研磨用組成物の材料コストを抑えることができる。また、研磨使用後の研磨用組成物の処理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる。さらに、酸化剤による研磨対象物の表面の過剰な酸化が起こりにくくなる。よって、研磨用組成物全体における酸化剤の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることがさらに好ましい。

[0050] <錯化剤>

本実施形態に係る研磨用組成物は、錯化剤を含んでもよい。研磨用組成物に錯化剤を添加することにより、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度を向上させることができる。錯化剤は、研磨対象物の表面を化学的にエッチングする作用を有する。

[0051] 研磨用組成物全体における錯化剤の含有量の下限值は、少量でも効果を発揮するため特に限定されるものではないが、錯化剤の含有量が多いほど研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上するので、研磨用組成物全体における錯化剤の含有量は、0.001g/L以上であることが好ましく、0.01g/L以上であることがより好ましく、1g/L以上であることがさらに好ましい。また、研磨用組成物全体における錯化剤の含有量が少ないほど、研磨対象物の溶解が生じにくく段差解消性が向上する。よって、研磨用組成物全体における錯化剤の含有量は、20g/L以下であることが好ましく、15g/L以下であることがより好ましく、10g/L以下であることがさらに好ましい。

[0052] <防カビ剤、防腐剤>

研磨用組成物は、防カビ剤、防腐剤を含んでもよい。防カビ剤、防腐剤の

具体例としては、イソチアゾリン系防腐剤（例えば２－メチルー４－イソチアゾリン－３－オン、５－クロロ－２－メチルー４－イソチアゾリン－３－オン）、パラオキシ安息香酸エステル類、フェノキシエタノールがあげられる。これらの防カビ剤、防腐剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0053] ＜研磨用組成物の製造方法＞

本実施形態に係る研磨用組成物の製造方法は、ゼータ電位が－５ m V 以下である砥粒と、カチオン性界面活性剤と、液状媒体とを混合する工程を含む。例えば、砥粒としてアニオン修飾されたコロイダルシリカと、カチオン性界面活性剤としてアミノオキシドと、必要に応じて各種添加剤（例えば、p H調整剤、水溶性高分子、酸化剤、錯化剤、防カビ剤、防腐剤等）とを、水等の液状媒体中で攪拌、混合することによって、本実施形態に係る研磨用組成物を製造することができる。混合時の温度は特に限定されるものではないが、例えば１０℃以上４０℃以下が好ましく、溶解速度を向上させるために加熱してもよい。また、混合時間も特に限定されない。

[0054] ＜研磨対象物＞

本実施形態に係る研磨用組成物は、窒化ケイ素膜の研磨速度の向上が可能である。このため、研磨対象物は窒化ケイ素膜であることが好ましい。ただし、研磨対象物の種類は窒化ケイ素膜に限定されるものではないが、単体シリコン、窒化ケイ素膜以外のシリコン化合物、金属等であってもよい。単体シリコンとしては、例えば単結晶シリコン、ポリシリコン、アモルファスシリコン等があげられる。また、シリコン化合物としては、例えば、二酸化ケイ素、炭化ケイ素等があげられる。二酸化ケイ素は、テトラエトキシシラン（ $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ ）を用いて形成される膜であってもよい。シリコン化合物膜には、比誘電率が３以下の低誘電率膜が含まれる。さらに、金属としては、例えば、タングステン、銅、アルミニウム、ハフニウム、コバルト、ニッケル、チタン、タンタル、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム等があげられる。これらの金属は、合金

又は金属化合物の形態で含まれていてもよい。

[0055] <研磨方法>

研磨装置の構成は特に限定されるものではないが、例えば、研磨対象物を有する基板等を保持するホルダーと、回転速度を変更可能なモータ等の駆動部と、研磨パッド（研磨布）を貼り付け可能な研磨定盤と、を備える一般的な研磨装置を使用することができる。研磨パッドとしては、一般的な不織布、ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂等を特に制限なく使用することができる。研磨パッドには、液状の研磨用組成物が溜まるような溝加工が施されているものを使用することができる。

[0056] 研磨条件は特に制限はないが、例えば、研磨定盤の回転速度は、 10 rpm (0.17 s^{-1}) 以上 500 rpm (8.3 s^{-1}) が好ましい。研磨対象物を有する基板にかかる圧力（研磨圧力）は、 0.5 psi (3.4 kPa) 以上 10 psi (68.9 kPa) 以下が好ましい。研磨パッドに研磨用組成物を供給する方法も特に制限されず、ポンプ等で連続的に供給する方法が採用される。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に本発明の一態様の研磨用組成物で覆われていることが好ましい。

[0057] 本実施形態に係る研磨用組成物は一液型であってもよいし、二液型をはじめとする多液型であってもよい。また、研磨用組成物は、研磨用組成物の原液を水等の希釈液を使って、例えば1.5～3倍以上に希釈することによって調製されてもよい。

[0058] 研磨終了後、基板を例えば流水で洗浄し、スピンドライヤ等により基板上に付着した水滴を払い落として乾燥させることにより、例えばシリコン含有材料を含む層を有する基板が得られる。このように、本実施形態に係る研磨用組成物は、基板の研磨の用途に用いることができる。本実施形態に係る研磨用組成物を用いて、半導体基板（基板の一例）上に設けられた窒化ケイ素膜等の研磨対象物の表面を研磨することにより、研磨済み半導体基板を製造することができる。半導体基板としては、例えば、単体シリコン、窒化ケイ素膜等のシリコン化合物、金属等を含む層を有するシリコンウェーハが挙げ

られる。

[0059] <半導体基板の製造方法>

本実施形態に係る半導体基板の製造方法は、上記の研磨用組成物を用いて、半導体基板の表面を研磨する工程を含む。この工程における研磨の方法は、例えば<研磨方法>の欄に記載した通りである。

実施例

[0060] 本発明を、以下の実施例及び比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。また、以下の実施例には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0061] <研磨用組成物の調整方法>

(実施例 1 ～ 11)

下記の表 1 に示すように、ゼータ電位が -5 mV 以下である砥粒と、カチオン性界面活性剤と、液状媒体である水とを攪拌、混合して、混合液を作成した。作成した混合液に pH 調整剤を加えて、実施例 1 ～ 6 の研磨用組成物を製造した。なお、表 1 中、「—」はその成分を用いなかったこと、又は、単位が無いことを示す。

[0062]

[表1]

	砥粒				カチオン界面活性剤		ディフェクト低減剤		pH調整剤	物性	研磨速度 [Å/min]	加工圧力 [psi]	ディフェクト数 ($>0.13 \mu\text{m}$ on 窒化ケイ素)
	濃度 wt%	1次 粒子径	2次 粒子径	ゼータ電位 /mV	化合物	濃度 g/L	化合物	濃度 g/L					
実施例1	1	12	30	-45	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	1	-	-	HNO ₃	4	171	1	99
実施例2	1	12	30	-45	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	1	-	-	HNO ₃	2	250	1	92
実施例3	1	12	30	-45	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	0.1	-	-	HNO ₃	2	221	1	105
実施例4	1	12	30	-45	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	1	-	-	HNO ₃	2	255	1	98
比較例1	1	12	30	-45	-	-	-	-	HNO ₃	4	98	1	110
実施例5	1	12	34	-15	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	1	-	-	HNO ₃	2	215	1	76
実施例6	1	12	34	-15	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	1	PVP Mw:8000	0.01	HNO ₃	2	211	1	43
実施例7	1	12	34	-15	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	1	PVP Mw:40000	0.01	HNO ₃	2	205	1	33
実施例8	1	12	34	-15	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	1	ポリスチレンスルホン酸 Mw:10000	0.01	HNO ₃	2	201	1	24
実施例9	1	12	34	-15	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	1	PVA Mw:10000	0.01	HNO ₃	2	213	1	44
実施例10	1	12	34	-15	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	1	ポリアクリル酸 Mw:5000	0.01	HNO ₃	2	203	1	30
実施例11	1	12	34	-15	N,N-ジメチルデシルアミン -N-オキシド	1	-	-	HNO ₃	1.5	310	1	145
比較例2	1	12	34	-15	-	-	-	-	HNO ₃	2	122	1	236
比較例3	1	12	34	-45	-	-	-	-	HNO ₃	2	154	1	331

[0063] 実施例1～4において、砥粒には、アニオン修飾コロイダルシリカを用い

た。実施例 1 ～ 4 において、研磨用組成物におけるアニオン修飾コロイダルシリカの濃度は 1 質量%とした。以下、質量%を w t %と表記する。実施例 1 ～ 4 において、アニオン修飾コロイダルシリカの一次粒子径は 1 2 n m、二次粒子径は 3 0 n m、ゼータ電位は - 4 5 m V である。

[0064] 実施例 5 ～ 1 1 において、砥粒には、アニオン修飾コロイダルシリカを用いた。実施例 5 ～ 1 1 において、研磨用組成物におけるアニオン修飾コロイダルシリカの濃度は 1 w t %とした。実施例 5 ～ 1 1 において、アニオン修飾コロイダルシリカの一次粒子径は 1 2 n m、二次粒子径は 3 4 n m、ゼータ電位は - 1 5 m V である。

[0065] 実施例 1 ～ 3 では、カチオン性界面活性剤として、N, N-ジメチルデシルアミンN-オキシドを用いた。実施例 1、2 において、研磨用組成物におけるN, N-ジメチルデシルアミンN-オキシドの濃度は、1 g / Lとした。実施例 3 において、研磨用組成物におけるN, N-ジメチルデシルアミンN-オキシドの濃度は、0. 1 g / Lとした。

[0066] 実施例 4 では、カチオン性界面活性剤として、N, N-ジメチルドデシルアミンN-オキシドを用いた。実施例 4 において、研磨用組成物におけるN, N-ジメチルドデシルアミンN-オキシドの濃度は、1 g / Lとした。

[0067] 実施例 5 ～ 1 1 では、カチオン性界面活性剤として、N, N-ジメチルデシルアミンN-オキシドを用いた。実施例 5 ～ 1 1 において、研磨用組成物におけるN, N-ジメチルデシルアミンN-オキシドの濃度は、1 g / Lとした。

[0068] 実施例 6 では、ディフェクト抑制剤として、ポリビニルピロリドン（重量平均分子量：8 0 0 0）を用いた。実施例 7 では、ディフェクト抑制剤として、ポリビニルピロリドン（重量平均分子量：4 0 0 0 0）を用いた。実施例 8 では、ディフェクト抑制剤として、ポリスチレンスルホン酸（重量平均分子量：1 0 0 0 0）を用いた。実施例 9 では、ディフェクト抑制剤として、ポリビニルアルコール（重量平均分子量：1 0 0 0 0）を用いた。実施例 1 0 では、ディフェクト抑制剤として、ポリアクリル酸（平均分子量：5 0

00)を用いた。実施例6～11において、研磨用組成物におけるディフェクト低減剤の濃度は、0.01g/Lとした。

[0069] 実施例1～11では、pH調整剤として、硝酸(HNO₃)を用いた。実施例1では研磨用組成物のpHの値を4に調整した。実施例2～4では研磨用組成物のpHの値を2に調整した。実施例5～10では研磨用組成物のpHの値を2に調整した。実施例11では研磨用組成物のpHの値を1.5に調整した。研磨用組成物(液温:25℃)のpHは、pHメータ(株式会社堀場製作所製 製品名:L A Q U A (登録商標))により測定した。

[0070] (比較例1～3)

表1に示す種類、濃度等の各成分を用い、各研磨用組成物のpHを表1に示す値に調整したこと以外は、実施例1～11と同様に操作して、各研磨用組成物を調製した。

[0071] 実施例1～11との違いとして、比較例1～3では、研磨用組成物にカチオン性界面活性剤を添加しなかった。

[0072] <評価>

実施例1～11及び比較例1～3の研磨用組成物を用いて、下記の研磨条件で直径200mmのシリコンウェーハの研磨を行った。

- ・研磨装置: アプライド・マテリアルズ製200mm用CMP片面研磨装置
M i r r a
- ・研磨パッド: ニッタ・ハース株式会社製 硬質ポリウレタンパッド I C
1 0 1 0
- ・研磨圧力: 1 p s i (1 p s i = 6 8 9 4 . 7 6 P a)
- ・研磨定盤回転数: 1 0 7 r p m
- ・ヘッド回転数: 1 1 3 r p m
- ・研磨用組成物の供給: 掛け流し
- ・研磨用組成物供給量: 2 0 0 m L / 分
- ・研磨時間: 6 0 秒間

[0073] 研磨に供したシリコンウェーハは、窒化ケイ素膜付きシリコンウェーハで

ある。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前の窒化ケイ素膜の膜厚と、研磨後の窒化ケイ素膜の膜厚とをそれぞれ測定した。そして、膜厚差と研磨時間とから、窒化ケイ素膜の研磨速度を算出した。研磨速度の結果を表1に示す。

[0074] (洗浄)

上記研磨がなされた後の研磨済窒化ケイ素基板について、洗浄用組成物として酸性タイプの界面活性剤（MCX-SDR4、三菱ケミカル株式会社製）を用い、研磨に用いた定盤上で、圧力をかけながら、下記条件で、研磨済窒化ケイ素基板をこする洗浄方法によって洗浄した。

[0075] (洗浄装置および洗浄条件)

- ・ 洗浄装置：アプライド・マテリアルズ製200mm用CMP片面研磨装置
M i r r a
- ・ ヘッド回転数：60rpm
- ・ 定盤回転数：50rpm
- ・ 洗浄圧力：1psi
- ・ 洗浄用組成物の種類：酸性タイプ界面活性剤（MCX-SDR4 三菱ケミカル株式会社製）
- ・ 洗浄用組成物の供給量：1000mL/min
- ・ 洗浄時間：60秒間

[0076] (欠陥数の測定)

研磨済のウェハーについて、0.13 μ m以上の欠陥数を測定した。欠陥数の測定にはKLA TENCOR社製ウェハー欠陥検査装置SP-2を使用した。測定は、研磨済のウェハーの外周端部から幅5mmの部分（外周端部を0mmとしたときに、幅0mmから幅5mmまでの部分）を除外した残りの部分について測定を行った。欠陥数が少ないほど、表面の傷、荒れ、残渣数が少なく、表面の乱れが小さいことを意味する。

[0077] (実施例1、比較例1の比較)

実施例1と比較例1は、研磨用組成物がカチオン性界面活性剤を含むか否

かの点で互いに異なる。実施例 1 の研磨用組成物はカチオン性界面活性剤を含み、比較例 1 の研磨用組成物はカチオン性界面活性剤を含まない。それ以外の点は、実施例 1 と比較例 1 とにおいて同じである。実施例 1、比較例 1 から、研磨用組成物にカチオン性界面活性剤を添加すると、添加しない場合と比べて、窒化ケイ素の研磨速度が高くなる（向上する）ことが確認された。

[0078] （実施例 1、2 の比較）

実施例 1、2 は、研磨用組成物の pH が互いに異なる。実施例 1 の研磨用組成物の pH は 4 であり、実施例 2 の研磨用組成物の pH は 2 である。それ以外の点は、実施例 1、2 において同じである。実施例 1、2 から、研磨用組成物の pH 4 よりも pH 2 の方が、窒化ケイ素の研磨速度が高いことが確認された。

[0079] （実施例 2、3 の比較）

実施例 2、3 は、研磨用組成物におけるカチオン性界面活性剤の濃度が互いに異なる。実施例 2 の濃度は 1 g / L であり、実施例 3 の濃度は 0.1 g / L である。それ以外の点は実施例 2、3 において同じである。実施例 2、3 から、研磨用組成物におけるカチオン性界面活性剤の濃度が高い方が、窒化ケイ素の研磨速度が高くなることが確認された。

[0080] （実施例 2、4、比較例 1 の比較）

実施例 2、4 は、カチオン性界面活性剤の種類が互いに異なる。実施例 2 のカチオン性界面活性剤は N, N-ジメチルデシルアミン N-オキシドであり、実施例 4 のカチオン性界面活性剤は N, N-ジメチルドデシルアミン N-オキシドである。それ以外の点は、実施例 2、4 において同じである。実施例 2、4 から、カチオン性界面活性剤として、N, N-ジメチルデシルアミン N-オキシド、N, N-ジメチルドデシルアミン N-オキシドのいずれを用いた場合でも、砥粒の濃度が同じであり、カチオン性界面活性剤を用いない場合（比較例 1）と比べて、窒化ケイ素の研磨速度が高いことが確認された。

[0081] (実施例 5、比較例 2 の比較)

実施例 5 と比較例 2 は、研磨用組成物がカチオン性界面活性剤を含むか否かの点で互いに異なる。実施例 5 の研磨用組成物はカチオン性界面活性剤を含み、比較例 2 の研磨用組成物はカチオン性界面活性剤を含まない。それ以外の点は、実施例 5 と比較例 2 とにおいて同じである。実施例 5、比較例 2 から、研磨用組成物にカチオン性界面活性剤を添加すると、添加しない場合と比べて、窒化ケイ素の研磨速度が高くなる（向上する）ことが確認された。

[0082] (実施例 5、6、7 の比較)

実施例 5、6、7 は、研磨用組成物のディフェクト低減剤が互いに異なる。実施例 5 の研磨用組成物はディフェクト低減剤を含まないものであり、実施例 6、7 の研磨用組成物はディフェクト低減剤として、ポリビニルピロリドン（重量平均分子量 M_w : 8000）、ポリビニルピロリドン（重量平均分子量 M_w : 40000）を 0.01 g/L 含む。実施例 5、6、7 から、ディフェクト低減剤が含まれる方が、窒化ケイ素上のディフェクトが少ないことが確認された。

[0083] (実施例 5、8 の比較)

実施例 5、8 は、研磨用組成物のディフェクト低減剤が互いに異なる。実施例 5 の研磨用組成物はディフェクト低減剤を含まないものであり、実施例 8 の研磨用組成物はディフェクト低減剤として、ポリスチレンスルホン酸（重量平均分子量 M_w : 10000）を 0.01 g/L 含む。実施例 5、8 から、ディフェクト低減剤が含まれる方が、窒化ケイ素上のディフェクトが少ないことが確認された。

[0084] (実施例 5、9 の比較)

実施例 5、9 は、研磨用組成物のディフェクト低減剤が互いに異なる。実施例 5 の研磨用組成物はディフェクト低減剤を含まないものであり、実施例 9 の研磨用組成物はディフェクト低減剤として、ポリビニルアルコール（重量平均分子量 M_w : 10000）を 0.01 g/L 含む。実施例 5、9 から

、ディフェクト低減剤が含まれる方が、窒化ケイ素上のディフェクトが少ないことが確認された。

[0085] (実施例 5、10 の比較)

実施例 5、10 は、研磨用組成物のディフェクト低減剤が互いに異なる。実施例 5 の研磨用組成物はディフェクト低減剤を含まないものであり、実施例 10 の研磨用組成物はディフェクト低減剤として、ポリアクリル酸（重量平均分子量 M_w : 5000）を 0.01 g/L 含む。実施例 5、10 から、ディフェクト低減剤が含まれる方が、窒化ケイ素上のディフェクトが少ないことが確認された。

[0086] (実施例 5、11 の比較)

実施例 5、11 は、研磨用組成物の pH が互いに異なる。実施例 5 の研磨用組成物の pH は 2 であり、実施例 11 の研磨用組成物の pH は 1.5 である。それ以外の点は、実施例 5、11 において同じである。実施例 5、11 から、研磨用組成物の pH 1.5 よりも pH 2 の方が、窒化ケイ素上のディフェクトが少ないことが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] ゼータ電位が -5 mV 以下である砥粒と、
カチオン性界面活性剤と、を含む研磨用組成物。
- [請求項2] pH が7以下である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] pH が2以上4以下である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 前記カチオン性界面活性剤は、アミノキシドを含む、請求項1又は2に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] 前記カチオン性界面活性剤は、ジメチルアミノキシドを含む、請求項1又は2に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] ディフェクト低減剤をさらに含む、請求項1又は2に記載の研磨用組成物。
- [請求項7] 前記砥粒の二次粒子径 (D_{50}) は、 20 nm 以上 80 nm 以下である、請求項1又は2に記載の研磨用組成物。
- [請求項8] 前記砥粒は、アニオン修飾されたシリカを含む、請求項1又は2に記載の研磨用組成物。
- [請求項9] 前記シリカは、表面に有機酸が固定されたシリカである、請求項8に記載の研磨用組成物。
- [請求項10] 前記シリカは、コロイダルシリカである、請求項8に記載の研磨用組成物。
- [請求項11] 窒化ケイ素膜を含む研磨対象物を研磨する用途で使用する、請求項1又は2に記載の研磨用組成物。
- [請求項12] 請求項1又は2に記載の研磨用組成物の製造方法であって、
ゼータ電位が -5 mV 以下である前記砥粒と、前記カチオン性界面活性剤と、液状媒体とを混合する工程を含む、研磨用組成物の製造方法。
- [請求項13] 請求項1又は2に記載の研磨用組成物を用いて、窒化ケイ素を含む研磨対象物を研磨する工程を含む、研磨方法。
- [請求項14] 請求項1又は2に記載の研磨用組成物を用いて、窒化ケイ素膜を含

む半導体基板を研磨する工程を含む、半導体基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/029299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 21/304**(2006.01)i

FI: H01L21/304 622D

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

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2019/181399 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 26 September 2019 (2019-09-26) paragraphs [0011], [0015]-[0019], [0032]-[0035], [0038]-[0039], [0050]-[0053]	1-4, 6-14
Y		5
Y	WO 2011/048889 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 28 April 2011 (2011-04-28) paragraphs [0067], [0071]	5
X	JP 2021-042343 A (FUJIMI INCORPORATED) 18 March 2021 (2021-03-18) paragraphs [0016], [0019], [0027], [0031], [0060]-[0061], [0065]-[0071], [0077]	1-4, 6-10, 12-13
Y		5
A		11, 14



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

22 August 2022

Date of mailing of the international search report

18 October 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915****Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/029299

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/181399	A1	26 September 2019	US 2020/0354609 A1	
				paragraphs [0033], [0043]-	
				[0057], [0091]-[0098], [0106]-	
				[0114], [0154]-[0165]	
				TW 201940647 A	
				KR 10-2020-0100809 A	
WO	2011/048889	A1	28 April 2011	US 2012/0129346 A1	
				paragraphs [0071], [0075]	
				TW 201116614 A	
				CN 102473622 A	
				KR 10-1172647 B1	
JP	2021-042343	A	18 March 2021	US 2021/0079264 A1	
				paragraphs [0020]-[0021],	
				[0024], [0032], [0036], [0065]-	
				[0066], [0070]-[0076], [0083]	
				CN 112500798 A	
				KR 10-2021-0031822 A	
				TW 202116966 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/304(2006.01)i FI: H01L21/304 622D		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L21/304		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 2019/181399 A1 (富士フイルム株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26) 段落 [0011], [0015] - [0019], [0032] - [0035], [0038] - [0039], [0050] - [0053]	1-4, 6-14
Y		5
Y	WO 2011/048889 A1 (日立化成工業株式会社) 28.04.2011 (2011-04-28) 段落 [0067], [0071]	5
X	JP 2021-042343 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 18.03.2021 (2021-03-18) 段落 [0016], [0019], [0027], [0031], [0060] - [0061], [0065] - [0071], [0077]	1-4, 6-10, 12-13
Y		5
A		11, 14
☐ 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抵触するものではなく、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 22.08.2022		国際調査報告の発送日 18.10.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 三浦 みちる 50 4442 電話番号 03-3581-1101 内線 3559

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/029299

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/181399	A1	26.09.2019	US 2020/0354609 A1 paragraphs [0033], [0043]- [0057], [0091]-[0098], [0106]-[0114], [0154]- [0165] TW 201940647 A KR 10-2020-0100809 A	
WO	2011/048889	A1	28.04.2011	US 2012/0129346 A1 paragraphs [0071], [0075] TW 201116614 A CN 102473622 A KR 10-1172647 B1	
JP	2021-042343	A	18.03.2021	US 2021/0079264 A1 paragraphs [0020]-[0021], [0024], [0032], [0036], [0065]-[0066], [0070]- [0076], [0083] CN 112500798 A KR 10-2021-0031822 A TW 202116966 A	