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０．２５μｍ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パ膜が酸化ケイ素膜の下に形成される。ストッパ膜には窒化ケイ素膜やポリシリコン膜等が使用され、ストッパ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／ストッパ膜の研磨速度）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、ストッパ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を例に取ると、ストッパ膜（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う。

[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（℃）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　　・・・（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％（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「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１．００ｍｉｎ$^{-1}$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１．０ｍｉｎ$^{-1}$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５．００ｍ／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１．００×１０$^{-2}$ｍ^{3}／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３０ｍｉｎ$^{-1}$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℃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０．０１ｍｏｌ／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１５．０ｍｏｌ／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て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、０．０１０ｍｏｌ／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。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、１．０００ｍｏｌ／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て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４００ｎｍや波長２９０ｎｍ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、１５．０ｍｏｌ／Ｌ以下が好ましく、１２．０ｍｏｌ／Ｌ以下がより好ましく、１０．０ｍｏｌ／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、０．００１ｍｏｌ／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、ｐＫａ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０．１ｍｏｌ／Ｌ以下が好ましく、０．０５ｍｏｌ／Ｌ以下がより好ましく、０．０１ｍｏｌ／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、０．００１ｍｏｌ／Ｌ以上が好ましい。

[0042] ｐＫａ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１．０ｍｏｌ／Ｌ以下が好ましく、０．５ｍｏｌ／Ｌ以下がより好ましく、０．１ｍｏｌ／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、０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上が好ましい。

[0043] ｐＫａ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１５．０ｍｏｌ／Ｌ以下が好ましく、１０．０ｍｏｌ／Ｌ以下がより好ましく、５．０ｍｏｌ／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、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上が好ましい。

[0044] それぞれのｐＫａの範囲における具体的なアルカリについて、例えば、ｐＫａ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－７－エン（ｐＫａ：２５）が挙げられ、ｐＫａが１２以上２０未満のアルカリとしては、水酸化カリウム（ｐＫａ：１６）や水酸化ナトリウム（ｐＫａ：１３）が挙げられ、ｐＫａが１２未満のアルカリとしては、アンモニア（ｐＫａ：９）やイミダゾール（ｐＫａ：７）が挙げられる。使用するアルカリのｐＫａ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４００ｎｍや波長２９０ｎｍの光に対する吸光度、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、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] $$Z=[1/(\Delta pH\times k)]\times(N/M)/1000 \quad \cdots(1)$$

[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。]

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

［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、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／（ΔｐＨ×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を混合するときに、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±３℃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、５．００ｍ／ｍｉｎ以上が好ましく、１０．００ｍ／ｍｉｎ以上が好ましく、２０．００ｍ／ｍｉｎ以上が更に好ましく、５０．００ｍ／ｍｉｎ以上が特に好ましく、７０．００ｍ／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、２００．００ｍ／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０．００１～０．００５ｍ^{3}である場合には、面積Ｓは、０．０００５～０．００１０ｍ^{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０．００１～１０．００ｍ^{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、３０ｍｉｎ$^{-1}$以上が好ましく、１００ｍｉｎ$^{-1}$以上がより好ましく、３００ｍｉｎ$^{-1}$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、１０００ｍｉｎ$^{-1}$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、０．００１ｍ以上が好ましく、０．０１ｍ以上がより好ましく、０．１ｍ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、１０ｍ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、１．０ｍｉｎ$^{-1}$以下が好ましく、１．０×１０$^{-1}$ｍｉｎ$^{-1}$以下がより好ましく、２．０×１０$^{-2}$ｍｉｎ$^{-1}$以下が更に好ましく、１．０×１０$^{-2}$ｍｉｎ$^{-1}$以下が特に好ましく、１．０×１０$^{-3}$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

０－５ｍｉｎ－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、１．００×１０－２ｍ３／ｍｉｎ以下が好ましく、１．００×１０－３ｍ３／ｍｉｎ以下がより好ましく、１．００×１０－４ｍ３／ｍｉｎ以下が更に好ましく、５．００×１０－６ｍ３／ｍｉｎ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、１．００×１０－７ｍ３／ｍｉｎ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４５０～６００ｎｍ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、プラセオジム、ネオジム、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充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：Ｎ５等で測定できる。Ｎ５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１ｃｍ角のセルに約４ｍＬ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とし、２５℃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４００ｎｍの光に対する吸光度１．５０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）$_3$Ｘ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）$_3$Ｘ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）$_3$Ｘ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）$_3$Ｘの粒子が波長４００ｎｍの光を吸光すると共に、Ｍ（ＯＨ）$_3$Ｘの存在量が増加して波長４００ｎｍ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）$_3$Ｘの波長４００ｎｍの吸収ピークは、波長２９０ｎｍ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４００ｎｍの光に対する吸光度１．５０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４００ｎｍ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、１．５０以上が好ましく、２．００以上がより好ましく、２．５０以上が更に好ましく、３．００以上が特に好ましい。波長４００ｎｍ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）$_3$Ｘ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^-）$_3$$NO_3^-$からなる粒子は波長２９０ｎｍに吸収のピークを有する。そのため、Ｍ（ＯＨ）$_3$Ｘ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）$_3$Ｘ）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

．００６５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０．００６５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４００ｎｍ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０．００６５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。

[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と考えられる。

[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。

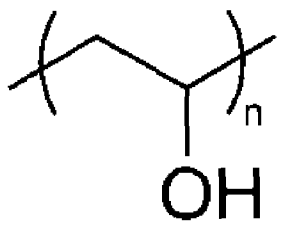
[0111] 添加剤としては、例えば、砥粒の分散性を高める分散剤、研磨速度を向上させる研磨速度向上剤、平坦化剤（研磨後の被研磨面の凹凸を減らす平坦化剤、研磨後の基板のグローバル平坦性を向上させるグローバル平坦化剤）、窒化ケイ素膜やポリシリコン膜等のストッパ膜に対する無機絶縁膜の研磨選択比を向上させる選択比向上剤等の公知の添加剤を特に制限なく使用することができる。

[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ンオキサイド等が挙げられる。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て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、－ＯＣＯＣＨ$_3$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、トルイジン、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充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プされていてもよい。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いてもよい。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：ＥＰＯ－１１１）、Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ社製の研磨装置（商品名：Ｍｉｒｒａ３４００、Ｒｅｆｌｅｃｔｉｏｎ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。半導体基板にかける圧力（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$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$、式量５４８．２ｇ／ｍｏｌ）をＢ［Ｌ］加えて混合し、液温を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［℃］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［℃］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［℃］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 [℃]	終了 pH	⊿pH [min^{-1}]	線速度u G[m/min]	循環数NH[min^{-1}]	置換数MI [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	水酸化カリ	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２．０Ｌ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％（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。この測定サンプルを１ｃｍ角のセルに約４ｍＬ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２００～６００ｎｍの範囲で吸光度測定を行い、波長２９０ｎｍでの吸光度と、波長４５０～６００ｎｍ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１ｃｍ角のセルに約４ｍＬ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２００～６００ｎｍ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] ６０ｇ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６０ｇ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８０ｍｏｌ％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、光透過率度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２４時間以内に行った。

[0166] 波長２９０ｎｍ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４００ｎｍ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２９０ｎｍ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４００ｎｍ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９０％／ｃｍ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。

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

[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、前記反応系の温度（℃）を示す。]

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

[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。]

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

[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。]

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

[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１．００min^{-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１．０min^{-1}以下である、請求項１～３のいず

れか一項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記線速度ｕが５．００ｍ／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１．００×１０$^{-2}$ｍ^{3}／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３０ｍｉｎ$^{-1}$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℃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０．０１ｍｏｌ／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１５．０ｍｏｌ／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２．０～７．０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。