

明 細 書

発明の名称：研磨液、研磨液セット及び研磨方法

技術分野

[0001] 本開示は、研磨液、研磨液セット、研磨方法等に関する。

背景技術

[0002] 近年の半導体素子の製造工程では、高密度化のための加工技術の重要性がますます高まっている。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（シャロー・トレンチ・アイソレーション。以下「STI」という。）の形成、プリメタル絶縁材料又は層間絶縁材料の平坦化、プラグ又は埋め込み金属配線の形成等に必須の技術となっている。

[0003] 半導体素子の高密度化に伴い微細なパターンの形成技術が使用されることにより高集積化する。これにより、半導体素子の製造工程に要求される規格が厳しくなり、複数の絶縁材料を有する基体を高度に平坦化する必要性が生じている。特に、STI（例えば、半導体素子の下部STI）を形成するCMP技術においては、凹凸パターンを有する基板と、基板の凸部上に配置されたストッパ（ストッパ材料を含む研磨停止層）と、基板の凹部を埋めるように基板及びストッパの上に配置された絶縁材料（例えば酸化珪素）と、を有する積層体が研磨される場合がある。このような研磨では、絶縁材料の研磨がストッパにより停止され、ストッパが露出した段階で絶縁材料の研磨を停止させる。これは、絶縁材料の研磨量（例えば絶縁膜における除去される膜厚）を人為的に制御することが難しいためであり、ストッパが露出するまで絶縁材料を研磨することにより研磨の程度を制御している。

[0004] CMP技術においては、絶縁材料を研磨してストッパが露出した段階で研磨を停止させた後、ストッパ上に絶縁材料が残存することを避けるため、ストッパが露出した後も余分に研磨を行うことがある。この余分な研磨は、「オーバー研磨」と呼ばれている。一方、オーバー研磨を行う場合において、

ストッパ上に残存する絶縁材料以外の絶縁材料までもが余分に研磨される場合がある。これにより、ディッシング（ストッパ上に残存する絶縁材料以外の絶縁材料（基板の凹部に埋め込まれた絶縁材料）が過剰に研磨される現象）が進行してしまい、研磨後の平坦性が劣る場合がある。そのため、CMP技術においては、オーバー研磨の際に過剰なディッシングを抑制する必要がある。

- [0005] 過剰なディッシングを抑制するために、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択性（ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨速度比）が高い研磨液を用いることが考えられる（例えば、下記特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2011-529269号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択性が高い研磨液を用いても、過剰なディッシングを抑制できない場合がある。そのため、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択性のみに着目することなく、ストッパを用いて絶縁材料を研磨する際に過剰なディッシングを抑制することが求められる。

- [0008] 本開示の一側面は、ストッパを用いて絶縁材料を研磨する際に過剰なディッシングを抑制可能な研磨液を提供することを目的とする。本開示の他の一側面は、当該研磨液を得るための研磨液セットを提供することを目的とする。本開示の他の一側面は、前記研磨液又は前記研磨液セットを用いた研磨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

- [0009] 本開示の一側面は、砥粒と、ヒドロキシ酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種のヒドロキシ酸成分と、化合物Zと、を含有し、化合物

Zが、置換されていてもよい炭化水素基と、ポリオキシアルキレン基と、を有し、下記一般式（１）で表されるZ値が20以上である、研磨液に関する。

$$Z = 0.1 \times a^2 \times b / c \quad \cdots (1)$$

[式（１）中、aは前記炭化水素基の炭素数を示し、bは化合物Zにおけるオキシアルキレン基の総数を示し、cは化合物ZのHLB値を示す。]

[0010] 本開示の他の一側面は、上述の研磨液の構成成分が第1の液と第2の液とに分けて保存され、第1の液が砥粒を含み、第2の液がヒドロキシ酸成分及び化合物Zを含む、研磨液セットに関する。

[0011] 本開示の他の一側面は、上述の研磨液、又は、上述の研磨液セットにおける第1の液と第2の液とを混合して得られる研磨液を用いて被研磨面を研磨する研磨工程を備える、研磨方法に関する。

[0012] 上述の研磨液、研磨液セット及び研磨方法によれば、ストッパを用いて絶縁材料を研磨する際に過剰なディッシングを抑制できる。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、ストッパを用いて絶縁材料を研磨する際に過剰なディッシングを抑制できる。これにより、オーバー研磨終了後の基体の平坦性を向上させることができる。

[0014] 本開示によれば、酸化珪素を含む被研磨面の研磨への研磨液の使用を提供することができる。本開示によれば、酸化珪素及び窒化珪素を含む被研磨面の研磨への研磨液の使用を提供することができる。本開示によれば、窒化珪素に対する酸化珪素の選択的研磨への研磨液の使用を提供することができる。本開示によれば、半導体素子の製造技術である基体表面の平坦化工程への研磨液の使用を提供することができる。本開示によれば、STI絶縁材料、プリメタル絶縁材料又は層間絶縁材料の平坦化工程への研磨液の使用を提供することができる。本開示によれば、STIの形成への研磨液の使用を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示の実施形態について詳細に説明する。但し、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0016] <定義>

本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。数値範囲の「A以上」とは、A、及び、Aを超える範囲を意味する。数値範囲の「A以下」とは、A、及び、A未満の範囲を意味する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

「膜」及び「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。

「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0017] 本明細書において、「研磨液」(polishing liquid、abrasive)とは、研磨時に被研磨面に触れる組成物として定義される。「研磨液」という語句自体は、研磨液に含有される成分を何ら限定しない。後述するように、本実施形態に係る研磨液は砥粒(abrasive grain)を含有する。砥粒は、「研磨粒子」(abrasive particle)ともいわれるが、本明細書では「砥粒」という。砥粒は、一般的には固体粒子であって、研磨時に、砥粒が有する機械的作用(物理的作用)、及び、砥粒(主に砥粒の表面)の化学的作用によって、

除去対象物が除去（remove）されると考えられるが、これに限定されない。

[0018] <研磨液及び研磨液セット>

本実施形態に係る研磨液（例えばCMP用研磨液）は、砥粒と、ヒドロキシ酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種のヒドロキシ酸成分と、化合物Zと、を含有し、化合物Zが、置換されていてもよい炭化水素基と、ポリオキシアルキレン基と、を有し、下記一般式（1）で表されるZ値（パラメータZ値）が20以上である。

$$Z = 0.1 \times a^2 \times b / c \quad \cdots (1)$$

[式（1）中、aは前記炭化水素基の炭素数を示し、bは化合物Zにおけるオキシアルキレン基の総数を示し、cは化合物ZのHLB値を示す。]

[0019] 本実施形態に係る研磨液によれば、ストッパを用いて絶縁材料（ストッパ材料を除く）を研磨する際に過剰なディッシングを抑制可能であり、特に、窒化珪素を含むストッパを用いて酸化珪素を研磨する際に過剰なディッシングを抑制できる。また、本実施形態に係る研磨液によれば、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制することが可能であり、オーバー研磨後にストッパをエッチング等により除去する際にストッパを除去しやすい。

[0020] 本発明者は、これらの効果が得られる要因を下記のように推測している。但し、要因は下記に限定されない。

[0021] ヒドロキシ酸成分は、ストッパ材料の研磨速度が過度に高くなることを抑制しやすい効果を有する。また、ヒドロキシ酸成分を用いることにより、ストッパの露出後において、ストッパ上に残存する絶縁材料以外の絶縁材料（基板の凹部に埋め込まれた絶縁材料）の研磨を抑制することで高い平坦性を得やすい。これらの理由について、ヒドロキシ酸成分の官能基（カルボキシ基、カルボン酸塩基、水酸基等）がストッパ及び絶縁材料へ吸着してこれらの被研磨材料を被覆することにより、砥粒がストッパ及び絶縁材料に接触することが抑制される。これにより、砥粒による研磨の進行が緩和されて研磨速度が過度に高くなることが抑制されることにより、過剰なディッシングが抑制されると推測される。

[0022] 化合物Zは、絶縁材料上に保護層を形成することにより、絶縁材料を適切な速度で研磨可能にする作用を有すると推測される。また、化合物Zを用いることにより、ストッパの露出後において、ストッパ上に残存する絶縁材料以外の絶縁材料（基板の凹部に埋め込まれた絶縁材料）の研磨を抑制することで高い平坦性を得やすい。これらの理由について、化合物Zの炭化水素基（疎水部）及びポリオキシアルキレン基（親水部）が絶縁材料へ吸着して絶縁材料を被覆することにより、砥粒が絶縁材料に接触することが抑制される。これにより、砥粒による研磨の進行が緩和されて絶縁材料の研磨速度が過度に高くなることが抑制されることにより、過剰なディッシングが抑制されると推測される。

[0023] 上述のとおり、化合物Zの炭化水素基（疎水部）及びポリオキシアルキレン基（親水部）の両方が絶縁材料に吸着して保護効果を発揮すると考えられる。

親水部であるポリオキシアルキレン基の酸素原子が絶縁材料に対する吸着点であると考えられるため、化合物Zにおけるオキシアルキレン基の総数が多い（つまり、吸着点が多い）ほど、化合物Zが絶縁材料に強固に吸着すると推測される。そのため、研磨過程で化合物Zが絶縁材料から脱離しにくく、過剰なディッシングが抑制されると考えられる。

また、一般的に、炭素数が多い化合物、及び、H L B値が小さい化合物は、高い疎水性を有することから、水中では、極性の高い水分子との相互作用が小さく、水和により安定化されにくいため、分子の表面エネルギーは高くなる。そして、疎水性の高い分子は、界面に吸着することでその表面エネルギーを小さくすることが知られている。そのため、化合物Zの炭化水素基（疎水部）が多いほど、及び、化合物ZのH L B値が小さいほど、化合物Zの界面エネルギーが高く、絶縁材料に吸着しやすいため、絶縁材料を保護する効果が高いと考えられる。さらに、炭化水素基の炭素数が多いことに伴い化合物Zの分子量が大きいほど立体障害が大きくなるため、化合物Zが吸着した絶縁材料を砥粒の研磨作用から保護できる効果が得られるとも考えられる。

。

[0024] 以上の理由により、ストoppaを用いて絶縁材料を研磨する際に過剰なディッシングが抑制される効果等が得られると推測される。

[0025] 化合物ZのZ値について説明する。本発明者は、検討の結果、ストoppaを用いて絶縁材料を研磨する際に、置換されていてもよい炭化水素基、及び、ポリオキシアルキレン基を有する化合物Zにおいて、下記一般式(1a)で表されるZa値を調整することが、絶縁材料の過剰な研磨を抑制することにより絶縁材料の過剰なディッシングを抑制して高い平坦性を得ることに有効であることを見出し、このようなZa値に基づき上述のZ値を見出した。

$$Za = \sigma \times a^{\gamma} \times b / c \quad \cdots (1a)$$

[式(1a)中、aは化合物Zの炭化水素基の炭素数を示し、bは化合物Zにおけるオキシアルキレン基の総数を示し、cは化合物ZのHLB値を示し、 γ 及び σ はパラメータの重み付け係数を示す。]

[0026] Za値に基づきZ値が導出される手順について説明する。まず、Za値の構成要素は下記2つの式に分解できる。

$$\text{式(i)} : a^{\gamma} \times b$$

$$\text{式(ii)} : \sigma / c$$

[0027] 式(i)は、主に化合物Zの絶縁材料に対する吸着点の数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、炭化水素基(疎水部)の炭素数aが多いほど、ディッシングの抑制効果が大きいことが見出され、オキシアルキレン基の総数bが多いほど、ディッシングの抑制効果が大きいことが見出された。これは、絶縁材料に対する吸着点が増えるためと考えられる。また、パラメータa及びbが大きいほど、分子の立体構造が大きくなり、化合物Zが吸着した絶縁材料に砥粒が近づきにくくなることで絶縁材料を効果的に保護できることから、パラメータa及びbは相乗で効くと考え、「 $a^{\gamma} \times b$ 」の式を得た。ここで、検討結果から、オキシアルキレン基の総数bよりも炭化水素基(疎水部)の炭素数aの方がディッシングの抑制効果に対する影響が大きいことが見出されたため、パラメータaの重み付け係数

γ を2に設定した。

[0028] 式 (i i) は、主に化合物Zの水に対する親和性に関する指標として設定される。「HLB値」とは、水、油（水に不溶性の有機化合物）等に対する化合物（界面活性剤等）の親和性を示す指標であり、HLB値が高いほど水との親和性が高くなり、水に溶けやすくなる。検討の結果、HLB値が小さい（水との親和性が低い）ほど、ディッシングの抑制効果が大きいことが見出された。HLB値が小さい（水との親和性が低い）ほど、疎水性が高い傾向がある。上述のとおり、疎水性が高い分子は、水中で、水和により安定化されにくいことから、界面に吸着することでその表面エネルギーが小さくなり、絶縁材料に吸着しやすいため、絶縁材料を保護する効果が高いと考えられる。このようにHLB値が小さいほどディッシングを抑制しやすいため、HLB値の逆数を取り、「 $1/c$ 」の式を得た。ここで、HLB値は0～20と値が小さいため、ディッシングの抑制に対する影響の大きさを鑑みて、パラメータcの重み付け係数 σ を0.1と設定した。

[0029] そして、これら式 (i) 及び式 (i i) で設定したパラメータは、絶縁材料に対する吸着に関して、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 (i) 及び式 (i i) の積を設定し、Z値の式 (1) が見出された。そして、このようなZ値が20以上である場合にディッシングを抑制できることが見出された。

[0030] (砥粒)

本実施形態に係る研磨液は、砥粒を含有する。砥粒は、除去すべき絶縁材料を高い研磨速度で研磨しやすい観点から、セリウム酸化物（例えば、セリア（酸化セリウム (IV)））、シリカ、アルミナ、ジルコニア、イットリア及び4価金属元素の水酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を含んでよく、セリウム酸化物を含んでよい。

[0031] 「4価金属元素の水酸化物」とは、4価の金属 (M^{4+}) と、少なくとも1つの水酸化物イオン (OH^-) とを含む化合物である。4価金属元素の水酸化

物は、水酸化物イオン以外の陰イオン（例えば、硝酸イオン NO_3^- 及び硫酸イオン SO_4^{2-} ）を含んでよい。例えば、4価金属元素の水酸化物は、4価金属元素に結合した陰イオン（例えば、硝酸イオン NO_3^- 及び硫酸イオン SO_4^{2-} ）を含んでよい。4価金属元素の水酸化物は、4価金属元素の塩（金属塩）とアルカリ源（塩基）とを反応させることにより作製できる。

[0032] 砥粒は、除去すべき絶縁材料の研磨速度を向上させやすい観点から、セリウム水酸化物（4価セリウムの水酸化物）を含んでよい。セリウム水酸化物は、セリウム塩とアルカリ源（塩基）とを反応させることにより作製できる。セリウム水酸化物は、セリウム塩とアルカリ液（例えばアルカリ水溶液）とを混合することにより作製されてよい。これにより、粒径が極めて細かい粒子を得ることができ、優れた研磨傷の低減効果を得やすい。セリウム水酸化物は、セリウム塩溶液（例えばセリウム塩水溶液）とアルカリ液とを混合することにより得ることができる。セリウム塩としては、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 、 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4$ 等が挙げられる。

[0033] セリウム水酸化物の製造条件等に応じて、4価セリウム (Ce^{4+})、1～3個の水酸化物イオン (OH^-) 及び1～3個の陰イオン ($\text{X}^{\circ-}$) からなる $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ （式中、 $a + b \times c = 4$ である）を含む粒子が生成すると考えられる（なお、このような粒子もセリウム水酸化物である）。 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ では、電子吸引性の陰イオン ($\text{X}^{\circ-}$) が作用して水酸化物イオンの反応性が向上しており、 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ の存在量が増加するに伴い研磨速度が向上すると考えられる。陰イオン ($\text{X}^{\circ-}$) としては、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等が挙げられる。セリウム水酸化物を含む粒子は、 $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ だけでなく、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、 CeO_2 等も含み得ると考えられる。

[0034] セリウム水酸化物を含む粒子が $\text{Ce}(\text{OH})_a\text{X}_b$ を含むことは、粒子を純水でよく洗浄した後に、FT-IR ATR法 (Fourier transform Infra Red Spectrometer Attenuated Total Reflection法、フーリエ変換赤外分光

光度計全反射測定法)で、陰イオン(X^{e-})に該当するピークを検出する方法により確認できる。XPS法(X-ray Photoelectron Spectroscopy、X線光電子分光法)により、陰イオン(X^{e-})の存在を確認することもできる。

[0035] 砥粒がセリウム酸化物を含む場合、セリウム酸化物の含有量の下限は、除去すべき絶縁材料の研磨速度を向上させやすい観点から、砥粒全体(研磨液に含まれる砥粒全体。以下同様)を基準として、50質量%以上、50質量%超、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、又は、90質量%以上であってよい。

[0036] 研磨液、又は、後述する研磨液セットにおけるスラリー中の砥粒の平均粒径の下限は、除去すべき絶縁材料の研磨速度を向上させやすい観点から、16nm以上、20nm以上、30nm以上、40nm以上、50nm以上、100nm以上、120nm以上、150nm以上、又は、155nm以上であってよい。砥粒の平均粒径の上限は、被研磨面に傷がつくことを抑制しやすい観点から、1050nm以下、1000nm以下、800nm以下、600nm以下、500nm以下、400nm以下、300nm以下、200nm以下、又は、160nm以下であってよい。これらの観点から、砥粒の平均粒径は、16~1050nm、又は、20~1000nmであってよい。

[0037] 砥粒の「平均粒径」とは、砥粒の平均二次粒径を意味する。例えば、砥粒の平均粒径は、体積平均粒径であり、研磨液、又は、後述する研磨液セットにおけるスラリーについて、光回折散乱式粒度分布計(例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製の商品名：マイクロトラックMT3300EXII)を用いて測定することができる。

[0038] 研磨液中における砥粒のゼータ電位(表面電位)は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、正であってよい(ゼータ電位が0mVを超える)。砥粒のゼータ電位の下限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及

び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、10 mV以上、20 mV以上、25 mV以上、30 mV以上、40 mV以上、又は、50 mV以上であってよい。砥粒のゼータ電位の上限は、特に限定されないが、200 mV以下であってよい。これらの観点から、砥粒のゼータ電位は、10～200 mVであってよい。

[0039] 砥粒のゼータ電位は、例えば、動的光散乱式ゼータ電位測定装置（例えば、ベックマン・コールター株式会社製、商品名：DelsaNano C）を用いて測定することができる。砥粒のゼータ電位は、添加剤を用いて調整できる。例えば、セリウム酸化物を含有する砥粒にモノカルボン酸（例えば酢酸）を接触させることにより、正のゼータ電位を有する砥粒を得ることができる。

[0040] 砥粒の含有量は、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。砥粒の含有量の下限は、除去すべき絶縁材料の研磨速度を向上させやすい観点から、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.02質量%以上、0.03質量%以上、0.04質量%以上、0.05質量%以上、0.07質量%以上、0.08質量%以上、又は、0.1質量%以上であってよい。砥粒の含有量の上限は、優れた砥粒の分散安定性を得やすい観点から、20質量%以下、15質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、4質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下、0.3質量%以下、0.2質量%以下、又は、0.1質量%以下であってよい。これらの観点から、砥粒の含有量は、0.005～20質量%、又は、0.01～10質量%であってよい。

[0041] 砥粒は、互いに接触した複数の粒子から構成される複合粒子を含んでいてよい。例えば、砥粒は、第1の粒子と、当該第1の粒子に接触した第2の粒子と、を含む複合粒子を含んでいてよく、複合粒子と遊離粒子（例えば、第1の粒子と接触していない第2の粒子）とを含んでいてよい。

[0042] 砥粒は、複合粒子を含む態様として、第1の粒子と、当該第1の粒子に接触した第2の粒子と、を含み、第2の粒子の粒径が第1の粒子の粒径よりも

小さく、第1の粒子がセリウム酸化物を含有し、第2の粒子がセリウム化合物を含有する態様であってもよい。このような砥粒を用いることにより、除去すべき絶縁材料（例えば酸化珪素）の研磨速度を向上させやすい。このように絶縁材料の研磨速度が向上する理由としては、例えば、下記の理由が挙げられる。但し、理由は下記に限定されない。

[0043] すなわち、セリウム酸化物を含有すると共に、第2の粒子よりも大きい粒径を有する第1の粒子は、第2の粒子と比較して、絶縁材料に対する機械的作用（メカニカル性）が強い。一方、セリウム化合物を含有すると共に、第1の粒子よりも小さい粒径を有する第2の粒子は、第1の粒子と比較して、絶縁材料に対する機械的作用は小さいものの、粒子全体における比表面積（単位質量当たりの表面積）が大きいため、絶縁材料に対する化学的作用（ケミカル性）が強い。このように、機械的作用が強い第1の粒子と、化学的作用が強い第2の粒子と、を併用することにより研磨速度向上の相乗効果が得られやすい。

[0044] 第2の粒子のセリウム化合物としては、セリウム水酸化物、セリウム酸化物等が挙げられる。第2の粒子のセリウム化合物としては、セリウム酸化物とは異なる化合物を用いることができる。セリウム化合物は、除去すべき絶縁材料の研磨速度を向上させやすい観点から、セリウム水酸化物を含んでよい。

[0045] 第2の粒子の粒径は、第1の粒子の粒径よりも小さくてよい。第1の粒子及び第2の粒子の粒径の大小関係は、複合粒子のSEM画像等から判別することができる。一般的に、粒径が小さい粒子では、粒径が大きい粒子に比べて単位質量当たりの表面積が大きいことから反応活性が高い。一方、粒径が小さい粒子の機械的作用（機械的研磨力）は、粒径が大きい粒子に比べて小さい。しかしながら、本実施形態においては、第2の粒子の粒径が第1の粒子の粒径より小さい場合であっても、第1の粒子及び第2の粒子の相乗効果を発現させることが可能であり、優れた反応活性及び機械的作用を容易に両立することができる。

[0046] 第1の粒子の粒径の下限は、除去すべき絶縁材料の研磨速度を向上させやすい観点から、15 nm以上、25 nm以上、35 nm以上、40 nm以上、50 nm以上、80 nm以上、又は、100 nm以上であってよい。第1の粒子の粒径の上限は、砥粒の分散性が向上しやすい観点、及び、被研磨面に傷がつくことが抑制されやすい観点から、1000 nm以下、800 nm以下、600 nm以下、400 nm以下、300 nm以下、200 nm以下、又は、150 nm以下であってよい。これらの観点から、第1の粒子の粒径は、15～1000 nmであってよい。第1の粒子の平均粒径（平均二次粒径）が上述の範囲であってもよい。

[0047] 第2の粒子の粒径の下限は、除去すべき絶縁材料の研磨速度を向上させやすい観点から、1 nm以上、2 nm以上、又は、3 nm以上であってよい。第2の粒子の粒径の上限は、砥粒の分散性が向上しやすい観点、及び、被研磨面に傷がつくことが抑制されやすい観点から、50 nm以下、30 nm以下、25 nm以下、20 nm以下、15 nm以下、又は、10 nm以下であってよい。これらの観点から、第2の粒子の粒径は、1～50 nmであってよい。第2の粒子の平均粒径（平均二次粒径）が上述の範囲であってもよい。

[0048] 第1の粒子及び第2の粒子を含む複合粒子は、ホモジナイザー、ナノマイザー、ボールミル、ビーズミル、超音波処理機等を用いて第1の粒子と第2の粒子とを接触させること、互いに相反する電荷を有する第1の粒子と第2の粒子とを接触させること、粒子の含有量が少ない状態で第1の粒子と第2の粒子とを接触させることなどにより得ることができる。第1の粒子は、負のゼータ電位を有することができる。第2の粒子は、正のゼータ電位を有することができる。

[0049] （添加剤）

本実施形態に係る研磨液は、添加剤を含有する。ここで、「添加剤」とは、砥粒及び液状媒体以外に研磨液が含有する物質を指す。

[0050] [ヒドロキシ酸成分]

本実施形態に係る研磨液は、ヒドロキシ酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種のヒドロキシ酸成分を含有する。ヒドロキシ酸は、1個以上のカルボキシ基と1個以上の水酸基とを有する化合物である。ヒドロキシ酸の塩では、少なくとも一つのカルボキシ基の水素原子が金属原子（例えばアルカリ金属原子）で置換されている。ヒドロキシ酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。「水酸基」には、カルボキシ基中の「-OH」は含まれない。「水酸基」は、アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基のいずれであってもよい。ヒドロキシ酸成分は、フェノール性水酸基を有さなくてよい。

[0051] ヒドロキシ酸成分におけるカルボキシ基及びカルボン酸塩基の総数（一分子中のカルボキシ基及びカルボン酸塩基の総数）は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、下記の範囲であってよい。カルボキシ基及びカルボン酸塩基の総数は、1以上であってよい。カルボキシ基及びカルボン酸塩基の総数は、3以下、又は、2以下であってよい。これらの観点から、カルボキシ基及びカルボン酸塩基の総数は、1～3又は1～2であってよく、1であってよい。

[0052] ヒドロキシ酸成分における水酸基の数（一分子中の水酸基の数）は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、下記の範囲であってよい。水酸基の数は、1以上、2以上、又は、3以上であってよい。水酸基の数は、3以下、又は、2以下であってよい。これらの観点から、水酸基の数は、1～3又は1～2であってよく、2であってよい。

[0053] ヒドロキシ酸成分は、1個のカルボキシ基と1個の水酸基とを有する化合物を含んでよく、1個のカルボキシ基と2個の水酸基とを有する化合物を含んでよく、1個のカルボキシ基と3個の水酸基とを有する化合物を含んでよい。

[0054] ヒドロキシ酸成分としては、グリコール酸、グリセリン酸、乳酸（例えば

DL-乳酸)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、N-[2-ヒドロキシ-1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]グリシン、ピシン、トリシン、チロシン、セリン、これらの塩等が挙げられる。ヒドロキシ酸成分は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、乳酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、トリシン及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。

[0055] ヒドロキシ酸成分は、砥粒の優れた分散安定性を得やすい観点、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、脂肪族ヒドロキシ酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。ヒドロキシ酸成分は、窒素原子を含むヒドロキシ酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよく、窒素原子を含まないヒドロキシ酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。

[0056] ヒドロキシ酸成分の含有量は、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。ヒドロキシ酸成分の含有量の下限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、0.01質量%以上、0.03質量%以上、0.05質量%以上、0.1質量%以上、0.2質量%以上、0.3質量%以上、又は、0.4質量%以上であってよい。ヒドロキシ酸成分の含有量の上限は、絶縁材料の適度な研磨速度を得やすい観点、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、5.0質量%以下、2.0質量%以下、1.0質量%以下、0.8質量%以下、0.6質量%以下、0.5質量%以下、又は、0.4質量%以下であってよい。これらの観点から、ヒドロキシ酸成分の含有量は、0.01~5.0質量%、又は、0.01~1.0質量%であってよい。

[0057] ヒドロキシ酸成分の含有量は、砥粒100質量部に対して下記の範囲であってよい。ヒドロキシ酸成分の含有量の下限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、10質量部以上、50質量部以上、100質量部以上、150質量部以上、200質量部以上、250質量部以上、300質量部以上、350質量部以上、又は、400質量部以上であってよい。ヒドロキシ酸成分の含有量の上限は、絶縁材料の適度な研磨速度を得やすい観点、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、1000質量部以下、800質量部以下、600質量部以下、550質量部以下、500質量部以下、450質量部以下、又は、400質量部以下であってよい。これらの観点から、ヒドロキシ酸成分の含有量は、10～1000質量部、又は、100～500質量部であってよい。

[0058] [化合物Z]

本実施形態に係る研磨液は、化合物Zとして、置換されていてもよい炭化水素基xと、ポリオキシアルキレン基と、を有する化合物（ヒドロキシ酸成分に該当する化合物を除く）を含有する。化合物Zにおいて、下記一般式（1）で表されるZ値は、20以上である。

$$Z = 0.1 \times a^2 \times b / c \quad \cdots \quad (1)$$

[式（1）中、aは化合物Zの炭化水素基xの炭素数を示し、bは化合物Zにおけるオキシアルキレン基の総数を示し、cは化合物ZのHLB値を示す。]

[0059] 炭化水素基xとしては、アルキル基、アリール基等の1価の炭化水素基を用いることができる。炭化水素基xは、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、アルキル基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。「アルキル基」は、直鎖状、分岐又は環状のいずれであってもよい。アルキル基としては、デシル基、ラウリル基、セチル基、ステア

リル基、ベヘニル基等が挙げられる。アルキル基は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、飽和アルキル基を含んでよい。アリール基としては、フェニル基、置換フェニル基（スチレン化フェニル基、ジスチレン化フェニル基、トリスチレン化フェニル基等）、多環フェニル基（ナフチル基等）などが挙げられる。化合物Zにおける炭化水素基xの数は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、1、2又は3であってよい。

[0060] 炭化水素基xは、置換されていてよく、置換されていなくてよい。置換されている炭化水素基では、炭化水素基の少なくとも一つの水素原子が置換基により置換されており、窒素原子等のヘテロ原子を含む基（例えばアルキルアミノ基）であってよい。置換基としては、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボン酸塩基、アミノ基等が挙げられる。炭化水素基xは、ポリオキシアルキレン基におけるオキシアルキレン基を構成する炭化水素部分を包含しない。

[0061] 炭化水素基xは、ポリオキシアルキレン基に直接結合してよく、他の原子を介してポリオキシアルキレン基に結合してよい。化合物Zは、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、炭化水素基x及びポリオキシアルキレン基が結合した酸素原子を有する化合物を含んでよく、炭化水素基x及びポリオキシアルキレン基が結合した窒素原子を有する化合物を含んでよい。

[0062] 炭化水素基xの炭素数の下限は、1以上であり、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、3以上、5以上、8以上、10以上、12以上、15以上、18以上、20以上、21以上、24以上、27以上、又は、30以上であってよい。炭化水素基xの炭素数の上限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、50以下、40以下、35以下、30以下、27以下

、24以下、21以下、又は、18以下であってよい。炭化水素基xの炭素数は、1～50、10～40、又は、12～30であってよい。化合物Zが複数の炭化水素基xを有する場合、炭化水素基xの炭素数（式（1）のa）は、化合物Zに含まれる炭化水素基xの炭素数の総数を示す。

[0063] ポリオキシアルキレン基としては、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等が挙げられる。ポリオキシアルキレン基は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、ポリオキシエチレン基を含んでよい。化合物Zにおけるポリオキシアルキレン基の数は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、1、2又は3であってよい。

[0064] 化合物Zにおけるオキシアルキレン基の総数（式（1）のb）は、化合物Zに含まれるオキシアルキレン基（オキシエチレン基、オキシプロピレン基等）の総数である。オキシアルキレン基の総数の下限は、2以上であり、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、3以上、5以上、8以上、10以上、12以上、14以上、15以上、20以上、23以上、25以上、30以上、40以上、50以上、60以上、70以上、又は、80以上であってよい。オキシアルキレン基の総数の上限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、100以下、90以下、80以下、70以下、60以下、50以下、40以下、30以下、25以下、23以下、20以下、15以下、又は、14以下であってよい。これらの観点から、オキシアルキレン基の総数は、2～100、10～80、又は、14～80であってよい。

[0065] 化合物ZのHLB値は、水、油（水に不溶性の有機化合物）等に対する化合物（界面活性剤等）の親和性を示す指標であり、グリフィン法に基づき下記式より算出できる。HLB値は、0～20.0の値である。HLB値が0に近いほど親油性が高く、HLB値が20.0に近いほど親水性が高い。つ

まり、HLB値が高いほど水に溶けやすい。

$$\text{HLB値} = 20.0 \times \left[\left(\text{ポリオキシアルキレンの式量の総和} \right) / \left(\text{化合物の分子量} \right) \right]$$

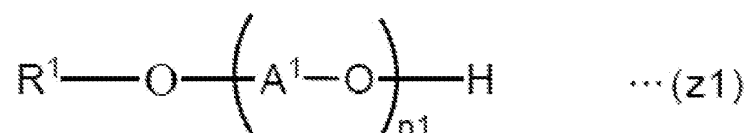
[0066] 化合物ZのHLB値の下限は、水への溶解性に優れる観点、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、8.0以上、9.0以上、10.0以上、11.0以上、12.0以上、13.0以上、14.0以上、14.5以上、15.0以上、16.0以上、16.5以上、17.0以上、18.0以上、又は、18.5以上であってよい。化合物ZのHLB値の上限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、19.0以下、18.5以下、18.0以下、17.0以下、16.5以下、16.0以下、15.0以下、又は、14.5以下であってよい。これらの観点から、化合物ZのHLB値は、8.0～20.0であってよい。

[0067] Z値の下限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、30以上、40以上、45以上、50以上、80以上、90以上、100以上、120以上、125以上、150以上、200以上、250以上、300以上、350以上、又は、380以上であってよい。Z値の上限は、除去すべき絶縁材料の優れた研磨速度が得られやすい観点、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、1000以下、800以下、700以下、600以下、500以下、400以下、又は、390以下であってよい。これらの観点から、Z値は、30～1000、又は、40～1000であってよい。

[0068] 化合物Zは、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、下記一般式（ $z \geq 1$ ）で表される化合物を含んでよい。一般式（ $z \geq 1$ ）で表される化合物の炭化水素基xは、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー

研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、アリール基であってよく、複数の芳香環を有するアリール基であってよい。

[化1]

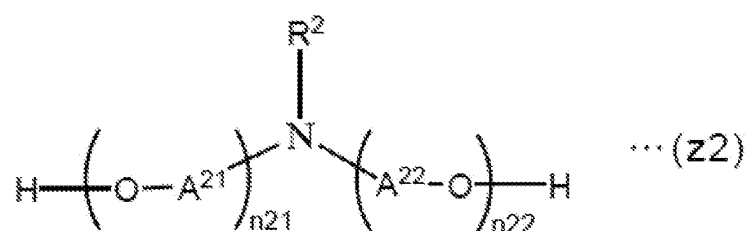


[式(z1)中、A¹は、アルキレン基を示し、R¹は、炭化水素基xを示し、n1は、2以上の整数を示す。]

[0069] A¹のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。R¹の炭化水素基xは、炭化水素基xに関して上述した各特徴を満たしてよい。n1は、オキシアルキレン基の総数(式(1)のb)の範囲として上述した範囲であってよい。

[0070] 化合物Zは、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、下記一般式(z2)で表される化合物を含んでよい。一般式(z2)で表される化合物の炭化水素基xは、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、アルキル基であってよい。

[化2]



[式(z2)中、A²¹及びA²²は、それぞれ独立にアルキレン基を示し、R²は、炭化水素基xを示し、n21及びn22は、それぞれ独立に2以上の整数を示す。]

[0071] A²¹及びA²²のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基等が挙

げられる。 R^2 の炭化水素基 x は、炭化水素基 x に関して上述した各特徴を満たしてよい。 n_{21} 及び n_{22} の合計は、オキシアルキレン基の総数（式（1）のb）の範囲として上述した範囲であってよい。

[0072] 化合物Zは、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、ポリオキシエチレンアルキルアミン（例えばポリオキシエチレンステアリルアミン）、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、及び、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでよい。

[0073] 化合物Zは、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、非イオン性界面活性剤を含んでよい。イオン性界面活性剤（アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等）が、電離してイオンとなる界面活性剤であるのに対し、非イオン性界面活性剤は、電離してイオンにならない界面活性剤である。

[0074] 化合物Zが非イオン性界面活性剤を含む場合、化合物Zの含有量の下限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、界面活性剤の全質量（研磨液に含まれる界面活性剤の合計量）を基準として、50質量%以上、70質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、又は、99質量%以上であってよい。研磨液に含まれる界面活性剤が実質的に化合物Zからなる態様（化合物Zの含有量が、研磨液に含まれる界面活性剤の全質量を基準として実質的に100質量%である態様）であってよい。

[0075] 化合物Zの含有量の下限は、研磨液の全質量を基準として下記の範囲であってよい。化合物Zの含有量の下限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、0.01質量%以上、0.02質量%以上、0.03質量%以上、0.04質量%以上、又は、0.05質量%以上であってよい。化合物Z

の含有量の上限は、絶縁材料の適度な研磨速度を得やすい観点、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、5.0質量%以下、2.0質量%以下、1.0質量%以下、0.8質量%以下、0.5質量%以下、0.3質量%以下、0.2質量%以下、0.1質量%以下、0.08質量%以下、又は、0.05質量%以下であってよい。これらの観点から、化合物Zの含有量は、0.01～5.0質量%、又は、0.01～2.0質量%であってよい。

[0076] 化合物Zの含有量は、砥粒100質量部に対して下記の範囲であってよい。化合物Zの含有量の下限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、1質量部以上、5質量部以上、10質量部以上、20質量部以上、25質量部以上、30質量部以上、35質量部以上、又は、40質量部以上であってよい。化合物Zの含有量の上限は、絶縁材料の適度な研磨速度を得やすい観点、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、100質量部以下、80質量部以下、60質量部以下、55質量部以下、50質量部以下、45質量部以下、又は、40質量部以下であってよい。これらの観点から、化合物Zの含有量は、1～100質量部、又は、10～50質量部であってよい。

[0077] 化合物Zの含有量は、ヒドロキシ酸成分100質量部に対して下記の範囲であってよい。化合物Zの含有量の下限は、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、1質量部以上、3質量部以上、5質量部以上、8質量部以上、10質量部以上、12質量部以上、又は、12.5質量部以上であってよい。化合物Zの含有量の上限は、絶縁材料の適度な研磨速度を得やすい観点、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、100質量部以下、80質量部以下、60質量部以下、50質量部以下、30質量部以下、20質量部以下、15質量部以下、又は、12.5質量部以下であってよい。これらの

観点から、化合物Zの含有量は、1～100質量部、又は、5～50質量部であってよい。

[0078] [任意の添加剤]

本実施形態に係る研磨液は、ヒドロキシ酸成分及び化合物Z以外の任意の添加剤を含有してよい。任意の添加剤としては、pH調整剤；化合物Zに該当しない界面活性剤；水溶性高分子；酸化剤（例えば過酸化水素）；分散剤（例えばリン酸系無機塩）等が挙げられる。

[0079] 本実施形態に係る研磨液では、pH調整剤を用いて所望のpHに調整することができる。pH調整剤としては、酸成分、アルカリ成分等が挙げられる。酸成分としては、グリシン、セリン、システイン、グルタミン、アラニン等のアミノ酸；無機酸；有機酸などが挙げられる。アルカリ成分としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、イミダゾール、アルカノールアミン等が挙げられる。pHを安定化させるため、緩衝剤を用いてよい。緩衝液（緩衝剤を含む液）により緩衝剤を供給してよい。緩衝液としては、酢酸塩緩衝液、フタル酸塩緩衝液等が挙げられる。

[0080] 化合物Zに該当しない界面活性剤としては、ポリオキシエチレン（7）ラウリルアミン、ポリオキシエチレン（11）クミルフェニルエーテル等が挙げられる。「水溶性高分子」とは、水100gに対して0.1g以上溶解する高分子として定義する。水溶性高分子としては、ポリグリセリン、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール等のポリオール；4級アンモニウム塩基を有するアクリレート、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリエチレンジアミン等のカチオン性ポリマなどが挙げられる。

[0081] 本実施形態に係る研磨液は、実質的に酸化剤を含有しない態様（酸化剤の含有量が、研磨液の全質量を基準として実質的に0質量%である態様）であってよい。酸化剤の含有量の上限は、研磨液の全質量を基準として、0.01質量%以下、0.001質量%以下、又は、0.0001質量%以下であってよい。本実施形態に係る研磨液は、3つ以上に枝分れした分子構造を有

する分岐分子であり、中心原子が窒素原子又は炭素原子であり、且つ、一分子内に3つ以上のエチレンオキシド基を含む化合物及びその塩、並びに、水溶液中でイオン化される1つ以上の官能基と共に3つ以上のエチレンオキシド基を含む化合物及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物aを含有しない態様であってよい。化合物aの含有量の上限は、研磨液の全質量を基準として、0.00001質量%以下（0.1ppm以下）、又は、0.00001質量%未満であってよい。

[0082]（液状媒体）

本実施形態に係る研磨液は、液状媒体を含有してよい。液状媒体は、特に制限はないが、脱イオン水、超純水等の水であってよい。液状媒体の含有量は、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。

[0083]（pH）

本実施形態に係る研磨液のpHの下限は、優れた砥粒の分散安定性を得やすい観点、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、2.0以上、2.2以上、2.5以上、3.0以上、3.1以上、3.3以上、3.5以上、3.8以上、又は、4.0以上であってよい。pHの上限は、優れた砥粒の分散安定性を得やすい観点、過剰なディッシングを抑制しやすい観点、及び、オーバー研磨時におけるストッパの過剰な研磨を抑制しやすい観点から、6.0以下、5.5以下、5.0以下、5.0未満、4.5以下、4.2以下、又は、4.0以下であってよい。これらの観点から、研磨液のpHは、2.0～6.0、又は、2.5～4.5であってよい。研磨液のpHは、液温25℃におけるpHと定義する。

[0084] 研磨液のpHは、pHメータ（例えば、横河電機株式会社製のModel PH81（商品名））を用いて測定することができる。例えば、標準緩衝液（フタル酸塩pH緩衝液pH：4.21（25℃）、中性リン酸塩pH緩衝液pH6.86（25℃））を用いて2点校正した後、電極を研磨液に入

れて、25℃で2分以上経過して安定した後の値を測定する。

[0085] (保存方法)

本実施形態に係る研磨液は、砥粒と、ヒドロキシ酸成分と、化合物Zと、を少なくとも含む一液式研磨液として保存してもよく、当該研磨液の構成成分がスラリー（第1の液）と添加液（第2の液）とに分けて保存される複数液式（例えば二液式）の研磨液セットとして保存してもよい。スラリーは、例えば、少なくとも砥粒を含む。添加液は、例えば、少なくともヒドロキシ酸成分及び化合物Zを含む。ヒドロキシ酸成分、化合物Z及び任意の添加剤は、スラリー及び添加液のうち添加液に含まれてよい。研磨液の構成成分は、三液以上に分けた研磨液セットとして保存してもよい。

[0086] 研磨液セットにおいては、研磨直前又は研磨時に、スラリー及び添加液が混合されて研磨液が作製される。一液式研磨液は、液状媒体の含有量を減じた研磨液用貯蔵液として保存されると共に、研磨時に液状媒体で希釈して用いられてもよい。研磨液セットは、液状媒体の含有量を減じたスラリー用貯蔵液及び添加液用貯蔵液として保存されると共に、研磨時に液状媒体で希釈して用いられてもよい。

[0087] <研磨方法>

本実施形態に係る研磨方法は、本実施形態に係る研磨液（一液式研磨液）、又は、本実施形態に係る研磨液セットにおけるスラリーと添加液とを混合して得られる研磨液を用いて被研磨面を研磨する研磨工程を備えてよい。被研磨面は、酸化珪素を含んでよく、酸化珪素及び窒化珪素を含んでよい。

[0088] 本実施形態に係る研磨方法は、絶縁材料及び窒化珪素を有する基体の研磨方法であってもよく、例えば、本実施形態に係る研磨液（一液式研磨液）、又は、本実施形態に係る研磨液セットにおけるスラリーと添加液とを混合して得られる研磨液を用いて、絶縁材料を窒化珪素に対して選択的に研磨する研磨工程を備えてよい。基体は、例えば、絶縁材料を含む部材と、窒化珪素を含む部材とを有してよい。「材料Aを材料Bに対して選択的に研磨する」とは、同一研磨条件において、材料Aの研磨速度が、材料Bの研磨速度よりも

高いことをいう。

[0089] 本実施形態に係る研磨方法は、窒化珪素を含む第1部材と、絶縁材料を含むと共に第1部材上に配置された第2部材と、を有する基体の研磨方法であってよい。研磨工程は、本実施形態に係る研磨液（一液式研磨液）、又は、本実施形態に係る研磨液セットにおけるスラリと添加液とを混合して得られる研磨液を用いて、第1部材が露出するまで第2部材を研磨する工程を有してよい。研磨工程は、第1部材が露出した後に、本実施形態に係る研磨液（一液式研磨液）、又は、本実施形態に係る研磨液セットにおけるスラリと添加液とを混合して得られる研磨液を用いて、第1部材及び第2部材を研磨する工程を有してよい。

[0090] 研磨工程では、例えば、被研磨材料を有する基体の当該被研磨材料を研磨定盤の研磨パッド（研磨布）に押圧した状態で、研磨液を被研磨材料と研磨パッドとの間に供給し、基体と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨材料の被研磨面を研磨することができる。研磨工程では、例えば、被研磨材料の少なくとも一部を研磨により除去することができる。

[0091] 研磨対象である基体としては、被研磨基板等が挙げられる。被研磨基板としては、例えば、半導体素子製造に係る基板（例えば、STIパターン、ゲートパターン、配線パターン等が形成された半導体基板）上に被研磨材料が形成された基体が挙げられる。被研磨材料としては、酸化珪素等の絶縁材料（ストッパ材料に該当する材料を除く）；窒化珪素等のストッパ材料などが挙げられる。被研磨材料は、単一の材料であってもよく、複数の材料であってもよい。複数の材料が被研磨面に露出している場合、それらを被研磨材料と見なすことができる。被研磨材料は、膜状（被研磨膜）であってもよく、酸化珪素膜、窒化珪素膜等であってもよい。

[0092] このような基板上に形成された被研磨材料（例えば、酸化珪素等の絶縁材料）を研磨液で研磨し、余分な部分を除去することによって、被研磨材料の表面の凹凸を解消し、被研磨材料の表面全体にわたって平滑な面を得ることができる。本実施形態に係る研磨液は、酸化珪素を含む被研磨面を研磨する

ために使用されてよく、酸化珪素及び窒化珪素を含む被研磨面を研磨するために使用されてよい。

[0093] 本実施形態では、少なくとも表面に酸化珪素を含む絶縁材料と、絶縁材料の下層に配置されたストッパ（研磨停止層）と、ストッパの下に配置された基板（半導体基板等）とを有する基体における絶縁材料を研磨することができる。ストッパを構成するストッパ材料は、絶縁材料よりも研磨速度が低い材料として窒化珪素であってよい。

[0094] 本実施形態に係る研磨液により研磨される被研磨材料の作製方法としては、低圧CVD法、準常圧CVD法、プラズマCVD法等のCVD法；回転する基板に液体原料を塗布する回転塗布法などが挙げられる。

[0095] 以下、基体（例えば、半導体基板上に形成された絶縁材料を有する基体）の研磨方法を一例に挙げて、本実施形態に係る研磨方法を説明する。本実施形態に係る研磨方法において、研磨装置としては、被研磨面を有する基体を保持可能なホルダーと、研磨パッドを貼り付け可能な研磨定盤とを有する一般的な研磨装置を使用できる。ホルダー及び研磨定盤のそれぞれには、回転数が変更可能なモータ等が取り付けられている。研磨装置としては、例えば、APPLIED MATERIALS社製の研磨装置：MIRRAを使用できる。

[0096] 研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡体、非発泡体等が使用できる。研磨パッドの材質としては、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリエステル、アクリル-エステル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ4-メチルペンテン、セルロース、セルロースエステル、ポリアミド（例えば、ナイロン（商標名）及びアラミド）、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリシロキサン共重合体、オキシラン化合物、フェノール樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂等の樹脂などが挙げられる。研磨パッドの材質としては、優れた研磨速度及び平坦性が得られやすい観点から、発泡ポリウレタン及び非発泡ポリウレタンからなる群より選択される少なくとも一種であってよい。研磨パッドには、研磨液が

たまるような溝加工が施されていてよい。

- [0097] 研磨条件に制限はないが、研磨定盤の回転速度の上限は、基体が飛び出さないように 200 rpm ($\text{rpm} = \text{min}^{-1}$) 以下であってよく、基体にかける研磨圧力（加工荷重）の上限は、研磨傷が発生することを十分に抑制しやすい観点から、 15 psi (103 kPa) 以下であってよい。研磨している間、ポンプ等で連続的に研磨液を研磨パッドに供給してよい。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていてよい。
- [0098] 研磨終了後の基体は、流水中でよく洗浄して、基体に付着した粒子を除去してよい。洗浄には、純水以外に希フッ酸又はアンモニア水を併用してもよく、洗浄効率を高めるためにブラシを用いてよい。洗浄後は、スピンドライヤ等を用いて、基体に付着した水滴を払い落としてから基体を乾燥させてよい。
- [0099] 本実施形態は、プリメタル絶縁材料の研磨にも使用できる。プリメタル絶縁材料としては、酸化珪素、リンーシリケートガラス、ボロンーリンーシリケートガラス、シリコンオキシフロリド、フッ化アモルファスカーボン等が挙げられる。
- [0100] 本実施形態は、酸化珪素等の絶縁材料以外の材料にも適用できる。このような材料としては、Hf系、Ti系、Ta系酸化物等の高誘電率材料；シリコン、アモルファスシリコン、SiC、SiGe、Ge、GaN、GaP、GaAs、有機半導体等の半導体材料；GeSbTe等の相変化材料；ITO等の無機導電材料；ポリイミド系、ポリベンゾオキサゾール系、アクリル系、エポキシ系、フェノール系等のポリマ樹脂材料などが挙げられる。
- [0101] 本実施形態は、膜状の研磨対象だけでなく、ガラス、シリコン、SiC、SiGe、Ge、GaN、GaP、GaAs、サファイヤ、プラスチック等から構成される各種基板にも適用できる。
- [0102] 本実施形態は、半導体素子の製造だけでなく、TFE、有機EL等の画像表示装置；フォトマスク、レンズ、プリズム、光ファイバー、単結晶シンチレータ等の光学部品；光スイッチング素子、光導波路等の光学素子；固体レ

ーザ、青色レーザーLED等の発光素子；磁気ディスク、磁気ヘッド等の磁気記憶装置などの製造に用いることができる。

- [0103] 本実施形態に係る部品の製造方法は、本実施形態に係る研磨方法により研磨された基体を個片化する個片化工程を備える。個片化工程は、例えば、本実施形態に係る研磨方法により研磨されたウエハ（例えば半導体ウエハ）をダイシングしてチップ（例えば半導体チップ）を得る工程であってよい。本実施形態に係る部品の製造方法は、個片化工程の前に、本実施形態に係る研磨方法により基体を研磨する工程を備えてよい。本実施形態に係る部品は、例えばチップ（例えば半導体チップ）である。本実施形態に係る部品は、本実施形態に係る部品の製造方法により得られる部品である。本実施形態に係る電子デバイスは、本実施形態に係る部品を備える。

実施例

- [0104] 以下、実施例により本開示を具体的に説明する。但し、本開示は下記の実施例に限定されるものではない。

- [0105] <砥粒を含有するスラリの準備>

（スラリーA）

〔セリウム酸化物スラリの調製〕

セリウム酸化物粒子と、和光純薬工業株式会社製の商品名：リン酸二水素アンモニウム（分子量：97.99）とを混合することにより、セリウム酸化物粒子（第1の粒子）を5.0質量%（固形分含量）含有するセリウム酸化物スラリー（pH：7）を調製した。リン酸二水素アンモニウムの配合量は、セリウム酸化物粒子の全量を基準として1質量%に調整した。

- [0106] マイクロトラック・ベル株式会社製の商品名：マイクロトラックMT3300EXII内にセリウム酸化物スラリーを適量投入し、セリウム酸化物粒子の平均粒径を測定した。表示された平均粒径値を平均粒径（平均二次粒径）として得た。セリウム酸化物スラリーにおけるセリウム酸化物粒子の平均粒径は145nmであった。

- [0107] ベックマン・コールター株式会社製の商品名：DelsaNanoC内

に適量のセリウム酸化物スラリを投入し、25℃において測定を2回行った。表示されたゼータ電位の平均値をゼータ電位として得た。セリウム酸化物スラリにおけるセリウム酸化物粒子のゼータ電位は-55 mVであった。

[0108] [セリウム水酸化物スラリの調製]

{セリウム水酸化物の合成}

480 gの $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 50質量%水溶液（日本化学産業株式会社製、商品名：CAN50液）を7450 gの純水と混合することにより溶液を得た。次いで、この溶液を攪拌しながら、750 gのイミダゾール水溶液（10質量%水溶液、1.47 mol/L）を5 mL/minの混合速度で滴下することにより、セリウム水酸化物を含む沈殿物を得た。セリウム水酸化物の合成は、温度20℃、攪拌速度500 min⁻¹で行った。攪拌は、羽根部全長5 cmの3枚羽根ピッチパドルを用いて行った。

[0109] 上述の沈殿物（セリウム水酸化物を含む沈殿物）を遠心分離（4000 min⁻¹、5分間）した後にデカンテーションで液相を除去することによって固液分離を施した。固液分離により得られた粒子10 gと、水990 gと、を混合した後、超音波洗浄機を用いて粒子を水に分散させることにより、セリウム水酸化物粒子（第2の粒子）を含有するセリウム水酸化物スラリ（粒子の含有量：1.0質量%）を調製した。

[0110] {平均粒径の測定}

ベックマン・コールター株式会社製、商品名：N5を用いてセリウム水酸化物スラリにおけるセリウム水酸化物粒子の平均粒径（平均二次粒径）を次の手順で測定したところ、10 nmであった。まず、1.0質量%のセリウム水酸化物粒子を含む測定サンプル（セリウム水酸化物スラリ。水分散液）を1 cm角のセルに約1 mL入れた後、N5内にセルを設置した。N5のソフトの測定サンプル情報として、屈折率を1.333に設定すると共に粘度を0.887 mPa·sに設定した後、25℃において測定を行い、Uni modal Size Meanとして表示される値を読み取った。

[0111] {ゼータ電位の測定}

ベックマン・コールター株式会社製の商品名：DelsaNano C内に適量のセリウム水酸化物スラリを投入した後、25℃において測定を2回行った。表示されたゼータ電位の平均値をゼータ電位として得た。セリウム水酸化物スラリにおけるセリウム水酸化物粒子のゼータ電位は+50mVであった。

[0112] {セリウム水酸化物粒子の構造分析}

セリウム水酸化物スラリを適量採取し、真空乾燥してセリウム水酸化物粒子を単離した後に純水で十分に洗浄して試料を得た。得られた試料について、FT-IR ATR法による測定を行ったところ、水酸化物イオン(OH^-)に基づくピークの他に、硝酸イオン(NO_3^-)に基づくピークが観測された。また、同試料について、窒素に対するXPS(N-XPS)測定を行ったところ、 NH_4^+ に基づくピークは観測されず、硝酸イオンに基づくピークが観測された。これらの結果より、セリウム水酸化物粒子は、セリウム元素に結合した硝酸イオンを有する粒子を少なくとも一部含有することが確認された。また、セリウム元素に結合した水酸化物イオンを有する粒子がセリウム水酸化物粒子の少なくとも一部に含有されることから、セリウム水酸化物粒子がセリウム水酸化物を含有することが確認された。これらの結果より、セリウムの水酸化物が、セリウム元素に結合した水酸化物イオンを含むことが確認された。

[0113] [スラリAの調製]

2枚羽根の攪拌羽根を用いて300rpmの回転数で攪拌しながら、上述のセリウム水酸化物スラリ20gと、脱イオン水1940gとを混合することにより混合液を得た。続いて、この混合液を攪拌しながら上述のセリウム水酸化物スラリ40gを混合した後、株式会社エスエヌディ製の超音波洗浄機(装置名：US-105)を用いて超音波を照射しながら攪拌することにより、セリウム水酸化物粒子と、当該セリウム水酸化物粒子に接触したセリウム水酸化物粒子と、を含む複合粒子を含有するスラリAを調製した。

[0114] (スラリB)

セリウム酸化物粒子と酢酸（分子量：60.05）とを混合することにより、セリウム酸化物粒子を5.0質量%（固形分含量）含有するスラリーB（pH：4）を調製した。酢酸の配合量は、セリウム酸化物粒子の全量を基準として1質量%に調整した。

[0115] マイクロトラック・ベル株式会社製の商品名：マイクロトラックMT3300EXII内にスラリーBを適量投入し、セリウム酸化物粒子の平均粒径を測定した。表示された平均粒径値を平均粒径（平均二次粒径）として得た。スラリーBにおけるセリウム酸化物粒子の平均粒径は140nmであった。

[0116] <CMP用研磨液の調製>

（実施例1）

上述のスラリーAと、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸（ヒドロキシ酸成分）と、ポリオキシエチレンステアリルアミン（日油株式会社製、商品名：ナイミーンS-220、炭化水素基の炭素数a：18、オキシアルキレン基の総数：20、HLB値：15.4）と、アラニン（pH調整剤、pI＝6.00）と、脱イオン水とを混合することにより、CMP用研磨液の全質量を基準として、砥粒0.10質量%、ヒドロキシ酸成分0.40質量%、ポリオキシエチレンステアリルアミン0.05質量%、及び、アラニン0.09質量%を含有するCMP用研磨液（pH：4.0）を得た。CMP用研磨液は、砥粒として、セリウム酸化物粒子と、当該セリウム酸化物粒子に接触したセリウム水酸化物粒子と、を含む複合粒子を含有しており、セリウム酸化物粒子とセリウム水酸化物粒子との質量比は10：1（セリウム酸化物：セリウム水酸化物）であった。CMP用研磨液は、砥粒として、上述の複合粒子に加えて、セリウム酸化物粒子に接触していないセリウム水酸化物粒子（遊離粒子）を含有していた。

[0117] （実施例2）

ポリオキシエチレンステアリルアミンをポリオキシエチレン多環フェニルエーテル（日本乳化剤株式会社製、商品名：N-714、炭化水素基の炭素数a：30、オキシアルキレン基の総数：14、HLB値：15.0）に変

更したことを除くは実施例 1 と同様にして、複合粒子及び遊離粒子を含有する CMP 用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0118]（実施例 3）

ポリオキシエチレンステアリルアミンをポリオキシエチレン多環フェニルエーテル（日本乳化剤株式会社製、商品名：N-723、炭化水素基の炭素数 a：30、オキシアルキレン基の総数：23、HLB 値：16.6）に変更したことを除くは実施例 1 と同様にして、複合粒子及び遊離粒子を含有する CMP 用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0119]（実施例 4）

ポリオキシエチレンステアリルアミンをポリオキシエチレン多環フェニルエーテル（日本乳化剤株式会社製、商品名：N-780、炭化水素基の炭素数 a：30、オキシアルキレン基の総数：80、HLB 値：18.9）に変更したことを除くは実施例 1 と同様にして、複合粒子及び遊離粒子を含有する CMP 用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0120]（実施例 5）

2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸をトリシンに変更し、ポリオキシエチレンステアリルアミンをポリオキシエチレン多環フェニルエーテル（日本乳化剤株式会社製、商品名：N-780）に変更したことを除くは実施例 1 と同様にして、複合粒子及び遊離粒子を含有する CMP 用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0121]（実施例 6）

2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸を乳酸に変更し、ポリオキシエチレンステアリルアミンをポリオキシエチレン多環フェニルエーテル（日本乳化剤株式会社製、商品名：N-780）に変更したことを除くは実施例 1 と同様にして、複合粒子及び遊離粒子を含有する CMP 用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0122]（実施例 7）

スラリー A をスラリー B に変更し、ポリオキシエチレンステアリルアミンをポ

リオキシエチレン多環フェニルエーテル（日本乳化剤株式会社製、商品名：N-780）に変更したこと以外は実施例1と同様にしてCMP用研磨液（砥粒（セリウム酸化物粒子）の含有量：0.10質量%、pH：4.0）を調製した。

[0123]（比較例1）

ポリオキシエチレンステアリルアミンをポリオキシエチレンモノフェニルエーテル（竹本油脂株式会社製、商品名：パイオニン6140、炭化水素基の炭素数a：6、オキシアルキレン基の総数：10、HLB値：16.4）に変更したこと以外は実施例1と同様にしてCMP用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0124]（比較例2）

ポリオキシエチレンステアリルアミンをポリオキシエチレンクミルフェニルエーテル（日本乳化剤株式会社製、商品名：CMP-11、炭化水素基の炭素数a：15、オキシアルキレン基の総数：11、HLB値：13.6）に変更したこと以外は実施例1と同様にしてCMP用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0125]（比較例3）

ポリオキシエチレンステアリルアミンをポリオキシエチレンラウリルアミン（日油株式会社製、商品名：ナイミーンL-207、炭化水素基の炭素数a：12、オキシアルキレン基の総数：7、HLB値：12.5）に変更したこと以外は実施例1と同様にしてCMP用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0126]（比較例4）

ポリオキシエチレンステアリルアミンをポリオキシエチレンアルキルエーテル（日本乳化剤株式会社製、商品名：N-2308、炭化水素基の炭素数a：12、オキシアルキレン基の総数：8、HLB値：13.2）に変更したこと以外は実施例1と同様にしてCMP用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0127] (比較例5)

ポリオキシエチレンステアリルアミンをポリオキシエチレントリメチロールプロパンエーテル（日本乳化剤株式会社製、商品名：TMP-60、炭化水素基の炭素数a：0、オキシアルキレン基の総数：24、HLB値：15.2）に変更したこと以外は実施例1と同様にしてCMP用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0128] (比較例6)

2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸を添加することなく脱イオン水の配合量を増量したこと以外は実施例1と同様にしてCMP用研磨液（pH：4.0）を調製した。

[0129] <ゼータ電位の測定>

ベックマン・コールター株式会社製の商品名：DelsaNano C内に適量のCMP用研磨液を投入した後、25℃において測定を2回行った。表示されたゼータ電位の平均値をゼータ電位として得た。全ての実施例及び比較例においてCMP用研磨液における砥粒のゼータ電位は正であった。

[0130] <CMP評価>

上述のCMP用研磨液を用いて下記研磨条件で被研磨基板を研磨した。

[0131] 研磨装置：MIRRA-3400（APPLIED MATERIALS社製）

CMP用研磨液流量：200mL/min

被研磨基板：下記ブランケットウエハ及びパターンウエハ

研磨パッド：独立気泡を有する発泡ポリウレタン樹脂（ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP INC. 製、型番IC1010）

研磨圧力：3.0psi

被研磨基板と研磨定盤との回転数：被研磨基板/研磨定盤=90/87rpm

研磨時間：

(ブランケットウエハ) 1 m i n

(パターンウエハ) 窒化珪素膜が露出するまで研磨を行った後述のウエハを、上述のCMP用研磨液を用いて、研磨量が20 nm及び40 nmである分だけ追加研磨（オーバー研磨）した。この時の残段差量（ディッシング）及び窒化珪素膜の研磨量の確認を行った。

ウエハの洗浄：CMP処理後、超音波を印加しながら水で洗浄した後、スピンドライヤで乾燥させた。

[0132] [ブランケットウエハ]

ブランケットウエハとして、プラズマCVD法で形成された厚さ2 μ mの酸化珪素膜をシリコン基板上に有する被研磨基板を用いた。

[0133] [パターンウエハ]

模擬パターンが形成されたパターンウエハとして、SEMATECH社製、864ウエハ（商品名、直径：200 mm）を用いた。当該パターンウエハは、ストッパ（ストッパ膜）として窒化珪素膜をシリコン基板上に積層後、露光工程においてトレンチを形成し、ストッパ及びトレンチを埋めるように、シリコン基板及び窒化珪素膜の上に絶縁膜として酸化珪素膜（SiO₂膜）を積層することにより得られたウエハであった。酸化珪素膜は、HDP（High Density Plasma）法により成膜されたものであった。

[0134] パターンウエハとしては、ライン（凸部）＆スペース（凹部）が50 μ mピッチであり且つ凸部パターン密度が50%である部分を有するウエハを使用した。ライン＆スペースとは、模擬的なパターンであり、凸部であるストッパ膜でマスクされたActive部と、凹部である溝が形成されたTrench部とが交互に並んだパターンである。例えば、「ライン＆スペースが50 μ mピッチ」とは、ライン部とスペース部との幅の合計が50 μ mであることを意味する。また、例えば、「ライン＆スペースが50 μ mピッチであり且つ凸部パターン密度が50%」とは、凸部幅：25 μ mと、凹部幅：25 μ mとが交互に並んだパターンを意味する。

[0135] パターンウエハの研磨評価に際しては、セルフストップ性（模擬パターンの残段差量が小さくなると研磨速度が低下する特性）を有する公知のCMP用研磨液を用いて上述のウエハを研磨することにより残段差量が30nm程度の状態となったウエハを用いた。具体的には、日立化成株式会社製のHS-8005-D4（商品名）と、日立化成株式会社製のHS-7303GP（商品名）と、水とを1：1，2：7，8の比率で配合した研磨液を用いて、50μmピッチ50%密度パターンにおける凸部の窒化珪素膜が露出するまで研磨した状態のウエハを用いた。

[0136] [ブランケットウエハの評価（研磨速度）]

上述の条件で研磨及び洗浄した被研磨基板について、被研磨膜（酸化珪素膜）の研磨速度を下記式より求めた。なお、研磨前後での被研磨膜の膜厚差は、光干渉式膜厚測定装置（フィルメトリクス社製、商品名：F80）を用いて求めた。測定結果を表1及び表2に示す。

研磨速度（RR）＝（研磨前後での被研磨膜の膜厚差 [nm]）／（研磨時間 [min]）

[0137] [パターンウエハの評価]

上述の条件で研磨及び洗浄したパターンウエハの凸部（50μmピッチ50%密度パターンにおける凸部）の窒化珪素膜の残膜厚、並びに、凹部の酸化珪素膜の残膜厚を測定して残段差量を下記式より求めた。式中、「350nm＋窒化珪素膜の残膜厚 [nm]」は凸部の膜厚を表す。残段差量が12nm以下である場合を良好であると判断した。また、窒化珪素膜の初期の膜厚と研磨後の膜厚との差分（残膜厚）を用いて下記式より窒化珪素膜の研磨量を求めた。研磨前後での各被研磨膜の膜厚は、光干渉式膜厚測定装置（ナノメトリクス社製、商品名：Nanospec AFT-5100）を用いて求めた。測定結果を表1及び表2に示す。

残段差量＝（350nm＋窒化珪素膜の残膜厚 [nm]）－（凹部の酸化珪素膜の残膜厚 [nm]）

窒化珪素膜の研磨量＝1500nm－凸部の窒化珪素膜の残膜厚 [nm]

[0138] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	
総量	総量	スチレン						スチレン	
	含有率 [質量%]	0.10						0.10	
ヒドロキシ酸成分	種類	2,2-ビス(4-ヒドロキシメチル)酸				トリリン	乳酸	2,2-ビス(4-ヒドロキシメチル)酸	
	カルボキシ基数	1				1	1	1	
	水酸基数	2				3	1	2	
	含有率 [質量%]	0.40				0.40	0.40	0.40	
界面活性剤	種類	ポリオキシエチレン ステアarylアミン	ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル						
	炭化水素基の 炭素数 : a	18	30	30	30				
	オキシアルキレン基の 総数 : b	20	14	23	80				
	HLB値 : c	15.4	15.0	16.6	18.9				
	Z値	42	84	125	381				
	含有率 [質量%]	0.05	0.05						
評価	ブランクウエハ	研磨速度 [nm/min]	120	326	296	238	282	72	351
	パターンウエハ	残段差 [nm]	8	7	7	3	5	5	3
		酸化珪素膜厚 [nm]	3	2	3	6	17	8	6

[0139] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
珪粒	種類	スチリア						
	含有量 [質量%]	0.10						
ヒドロキシ酸成分	種類	2,2-ビス(4-ヒドロキシメチル)酸					...	
	カルボキシ基数	1						
	水酸基数	2						
	含有量 [質量%]	0.40						
界面活性剤	種類	ポリオキシエチレン ミノフェニルエーテル	ポリオキシエチレン フェニルエーテル	ポリオキシエチレン ラuryルアミン	ポリオキシエチレン アルキルエーテル	ポリオキシエチレン トリメチロールプロパン エーテル	ポリオキシエチレン ステアarylアミン	
	炭化水素基の 炭素数 : a	6	15	12	12	0	18	
	オキシアルキレン基の 総数 : b	10	11	7	8	24	20	
	HLB値 : c	16.4	13.6	12.5	13.2	15.2	14.5	
	Z値	2	18	8	9	0	45	
	含有量 [質量%]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
評価	ブランクウエハ	研磨速度 [nm/min]	368	374	384	18	292	111
	パターンウエハ	残段差 [nm]	17	15	16	14	18	26
		酸化珪素膜研磨量 [nm]	3	3	4	3	4	28