

(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
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/034425 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071813
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 12 日(12.08.2013)
- (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 2012-191899 2012 年 8 月 31 日(31.08.2012) 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: 土屋 公亮(TSUCHIYA, Kohsuke); 〒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). ▲高▼橋 修平(TAKAHASHI, Shuhei); 〒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: 恩田 誠, 外(ONDA, Makoto et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目 1 2 番地 1 Gifu (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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 AND METHOD FOR PRODUCING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 研磨用組成物及び基板の製造方法

(57) Abstract: A polishing composition containing a water-soluble polymer having a weight average molecular weight of 1,000,000 or less and a molecular weight distribution represented by the weight average molecular weight (Mw)/the number average molecular weight (Mn) of less than 5.0. This polishing composition is used mainly for polishing substrates, preferably for the final polishing of substrates.

(57) 要約: 研磨用組成物は、重量平均分子量が1000000以下であり、かつ重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) で表される分子量分布が5.0未満である水溶性高分子を含有する。この研磨用組成物は、基板を研磨する用途で、好ましくは基板を最終研磨する用途で主に使用される。



WO 2014/034425 A1

明 細 書

発明の名称：研磨用組成物及び基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨用組成物及びそれを用いる基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 水溶性高分子を含有する研磨用組成物は、例えばシリコン基板等の基板の研磨に用いられる。水溶性高分子は、基板の表面の濡れ性を高める働きをし、これによって、基板の表面における異物の残留が低減する。特許文献1には、研磨速度を高め、ヘイズレベルを低減する水溶性高分子等を含有する研磨用組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2003/072669号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 研磨用組成物を用いて研磨された基板の表面には、LPD (Light Point Defect) と呼ばれる表面欠陥が生じることがある。本発明は、研磨用組成物に含有される水溶性高分子の重量平均分子量、及び、重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) で表される分子量分布が、LPDの低減レベルと相関があることを見出したことに基づくものである。なお、こうした相関性について特許文献1は何ら教示していない。

[0005] 本発明の目的は、研磨後の表面のLPDを低減することの容易な研磨用組成物及び基板の製造方法を提供することにある。ここで、「LPDを低減する」とは、LPDの数を削減すること又はサイズを縮小すること等を意味する。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の目的を達成するために、本発明の研磨用組成物は、重量平均分子量

が1000000以下であり、かつ重量平均分子量（M_w）／数平均分子量（M_n）で表される分子量分布が5.0未満である水溶性高分子を含有することを特徴とする。

[0007] 水溶性高分子は、セルロース誘導体、デンプン誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール構造を有する重合体、ポリオキシアルキレン構造を有する重合体、及び主鎖又は側鎖官能基に窒素原子を有する重合体から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0008] 水溶性高分子は、セルロース誘導体、デンプン誘導体、ポリビニルアルコール及びポリビニルアルコール構造を有する重合体から選ばれる少なくとも一種と、ポリオキシアルキレン構造を有する重合体及び主鎖又は側鎖官能基に窒素原子を有する重合体から選ばれる少なくとも一種とを含むことが好ましい。

[0009] 研磨用組成物は、基板を研磨する用途に用いられることが好ましい。

[0010] 研磨用組成物は、基板を最終研磨する用途に用いられることが好ましい。

[0011] 本発明の基板の製造方法は、上記研磨用組成物を用いて基板を研磨する研磨工程を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、研磨後の表面のLPDを低減することが容易となる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を具体化した実施形態を説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されず、発明の内容を損なわない程度に適宜設計変更が可能である。

[0014] 研磨用組成物は、重量平均分子量が1000000以下であり、かつ、重量平均分子量（M_w）／数平均分子量（M_n）で表される分子量分布が5.0未満である水溶性高分子を含有する。本実施形態の研磨用組成物は、例えばシリコン基板、化合物半導体基板等の基板を研磨する用途に用いられる。ここで、基板の研磨工程には、例えば、単結晶インゴットからスライスされた円盤状の基板の表面を平坦化する予備研磨工程（例えば、一次研磨又は二

次研磨)と、予備研磨工程後の基板の表面に存在する微細な凹凸を除去して鏡面化する最終研磨工程とが含まれる。研磨用組成物は基板を予備研磨する用途にも、最終研磨する用途にも好適に使用することができる。本実施形態の研磨用組成物は、基板を最終研磨する用途に一層好適に用いられる。

[0015] 本実施形態の研磨用組成物は、水溶性高分子以外の成分として、砥粒、塩基性化合物、及び水を含有することができる。

[0016] <水溶性高分子>

水溶性高分子は、研磨面の濡れ性を高める働きをする。分子量分布が小さい水溶性高分子を用いることで、LPDの低減が容易となる。上述したように、研磨用組成物に使用される水溶性高分子の分子量分布は5.0未満であり、好ましくは4.9以下であり、より好ましくは4.8以下であり、更に好ましくは4.7以下であり、最も好ましくは4.6以下である。水溶性高分子の分子量分布は、理論上、1.0以上である。使用される水溶性高分子の分子量分布が大きくなるにつれて、研磨された面の濡れ性が高まる。

[0017] 水溶性高分子の分子量分布は、多分散度 (Polydispersity Index, PDI) とも呼ばれる。重量平均分子量 (Mw) は、ポリエチレンオキサイド換算の重量平均分子量を示す。重量平均分子量及び数平均分子量、並びに分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography, GPC) によって測定される値を示す。

[0018] 水溶性高分子としては、分子中に、カチオン基、アニオン基及びノニオン基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有するものを使用することができる。水溶性高分子は、例えば、分子中に水酸基、カルボキシル基、アシルオキシ基、スルホ基、アミド構造、第四級窒素構造、複素環構造、ビニル構造、ポリオキシアルキレン構造等を有する。

[0019] 水溶性高分子としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、プルランまたはシクロデキストリン等のデンプン誘導体、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)等のイミン誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールを構造の一部に含む共重合体、ポリビニルピロリド

ン、ポリビニルピロリドンを構造の一部に含む共重合体、ポリビニルカプロラクタム、ポリビニルカプロラクタムを構造の一部に含む共重合体、ポリアルキルアクリルアミド、ポリアクリロイルモルホリン、ポリアクリロイルモルホリンを構造の一部に含む共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレン構造を有する重合体、これらのジブロック型やトリブロック型、ランダム型、交互型等の複数種の構造を有する重合体等が挙げられる。

[0020] 分子量分布 (M_w/M_n) の小さい水溶性高分子を得る方法として、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合及びリビングラジカル重合が挙げられる。多数の種類モノマーを重合可能であり、且つ工業的製法における制約が少ない点で、リビングラジカル重合が好適である。

[0021] リビングラジカル重合法としては、ニトロキシド化合物等を用いる重合法、原子移動ラジカル重合法、及びジチオエステル化合物等の連鎖移動剤 (RAFT 剤) を用いる重合法が挙げられる。

[0022] リビングラジカル重合法に適用可能なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体、環状アミドを含むアクリルアミド誘導体、酢酸ビニル、オレフィン類、及び、水酸基、アルコキシシリル基、アミノ基、エポキシ基等を含む各種官能性モノマー等が挙げられ、これらを一種以上用いて得られる水溶性 (親水性) ポリマーは、すべて本発明の対象となり得る。

[0023] 水溶性高分子は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] 水溶性高分子としてセルロース誘導体及びデンプン誘導体から選ばれる少なくとも一種の水溶性高分子 (以降 “水溶性高分子 A” という) を用いる場合、水溶性高分子 A の分子量分布は、好ましくは 4.7 以下であり、より好ましくは 4.5 以下である。水溶性高分子 A の分子量分布は、濡れ性向上の観点より、好ましくは 2.0 以上であり、より好ましくは 3.0 以上であり、更に好ましくは 4.0 以上である。

[0025] 水溶性高分子としてポリオキシアルキレン構造を有する重合体 (以降 “水

溶性高分子B”という)を用いる場合、水溶性高分子Bの分子量分布は、好ましくは2.0以下であり、より好ましくは1.5以下である。水溶性高分子Bの分子量分布は、好ましくは1.05以上である。

[0026] 水溶性高分子としてポリビニルアルコール及びポリビニルアルコール構造を有する重合体から選ばれる少なくとも一種の水溶性高分子(以降“水溶性高分子C”という)を用いる場合、水溶性高分子Cの分子量分布は、好ましくは3.0以下であり、より好ましくは2.5以下であり、更に好ましくは2.3以下である。水溶性高分子Cの分子量分布は、好ましくは1.05以上であり、濡れ性向上や合成容易性の観点より1.3以上が好ましい。

[0027] 水溶性高分子として主鎖又は側鎖官能基(ペンダント基)に窒素原子を有する重合体(以降“水溶性高分子D”という)を用いる場合、水溶性高分子Dの分子量分布は、好ましくは4.0以下であり、より好ましくは3.5以下であり、更に好ましくは3.0以下である。水溶性高分子Dの分子量分布は、好ましくは1.05以上であり、濡れ性向上や合成容易性の観点より1.3以上が好ましい。

[0028] 水溶性高分子の重量平均分子量は100000以下であるため、LPDがより低減され易くなる。水溶性高分子の重量平均分子量が小さくなるにつれて、研磨用組成物の安定性はより向上する。一方、研磨面の濡れ性は、水溶性高分子の重量平均分子量が大きくなるにつれて高まる。

[0029] 水溶性高分子Aの重量平均分子量は、好ましくは75000以下であり、より好ましくは70000以下であり、更に好ましくは50000以下であり、最も好ましくは30000以下である。水溶性高分子Aの重量平均分子量は、好ましくは50000以上であり、より好ましくは80000以上であり、更に好ましくは100000以上である。

[0030] 水溶性高分子Bの重量平均分子量は、好ましくは50000以下であり、より好ましくは30000以下であり、更に好ましくは25000以下(例えば、10000以下)である。水溶性高分子Bの重量平均分子量は、好ましくは1000以上であり、より好ましくは2000以上であり、

更に好ましくは5000以上（例えば10000以上）である。

[0031] 水溶性高分子Cの重量平均分子量は、好ましくは300000以下であり、より好ましくは250000以下であり、更に好ましくは200000以下であり、最も好ましくは100000以下（例えば、50000以下、更には20000以下）である。水溶性高分子Cの重量平均分子量は、好ましくは1000以上であり、より好ましくは2000以上であり、更に好ましくは5000以上（例えば7000以上）である。

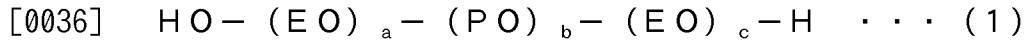
[0032] 水溶性高分子Dの重量平均分子量は、好ましくは300000以下であり、より好ましくは250000以下であり、更に好ましくは200000以下（例えば、100000以下、更には70000以下）である。水溶性高分子Dの重量平均分子量は、好ましくは1000以上であり、より好ましくは3000以上であり、更に好ましくは5000以上であり、最も好ましくは10000以上（例えば、20000以上、更には30000以上）である。

[0033] 研磨用組成物は、LPDの低減の観点から、水溶性高分子A及びCから選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましく、水溶性高分子A及びCから選ばれる少なくとも一種と、水溶性高分子B及びDから選ばれる少なくとも一種とを含有することがより好ましい。

[0034] 水溶性高分子Aとしては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、及びプルランまたはシクロデキストリン等のデンプン誘導体が挙げられる。セルロース誘導体及びデンプン誘導体の中では、研磨面に濡れ性を与える能力が高く、かつ研磨後の洗浄工程で除去されやすい（すなわち良好な洗浄性を有する）という観点から、ヒドロキシエチルセルロースが特に好ましい。

[0035] 水溶性高分子Bは、好ましくはオキシエチレンブロックとオキシプロピレ

ンブロックとを含むブロック構造を有する重合体であり、より好ましくはオキシエチレンブロックとオキシプロピレンブロックとオキシエチレンブロックとを含むトリブロック構造を有する重合体であり、更に好ましくは下記一般式（１）で表される重合体である。



一般式（１）中、EOはオキシエチレン基を示すとともにPOはオキシプロピレン基を示し、a、b及びcはそれぞれ１以上の整数を示す。

[0037] 一般式（１）において、a及びcはEOの重合度を示し、aとcとの合計は２～１０００の範囲であることが好ましく、より好ましくは５～５００の範囲であり、更に好ましくは１０～２００の範囲である。一般式（１）において、bはPOの重合度を示し、bは２～２００の範囲であることが好ましく、より好ましくは５～１００の範囲であり、更に好ましくは１０～５０の範囲である。

[0038] 水溶性高分子Cとしては、ポリビニルアルコール及び少なくともビニルアルコール単位を含むポリマーが挙げられる。少なくともビニルアルコール単位を含むポリマーとして、例えば、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位とを少なくとも含む重合体を用いることができる。水溶性高分子Cの一例として、酢酸ビニルの単独重合体または共重合体を部分的にけん化して形成される水溶性高分子が挙げられる。例えば、酢酸ビニルの単独重合体を部分的にけん化して形成される部分けん化ポリビニルアルコールを好ましく使用し得る。上記部分けん化ポリビニルアルコールは、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位とからなる水溶性高分子であり、そのけん化度は５０モル％以上が好ましく、より好ましくは６０モル％以上、例えば６５モル％以上であり、より好ましくは７０モル％以上であり、更に好ましくは８０モル％以上である。ポリビニルアルコールのけん化度は、理論上、１００モル％以下となる。また、水溶性高分子Cとしてポリビニルアルコール構造を有する共重合体を用いる場合、当該共重合体を構成するビニルアルコール単位の構成割合（モル比）は、６５モル％以上が好ましく、より好ましくは７５モル％で

ある。本明細書中において「共重合体」とは、特記しない場合、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等の各種の共重合体を含む包括的な用語である。

[0039] 水溶性高分子Dとしては、主鎖に窒素原子を含有するポリマーおよび側鎖官能基（ペンダント基）に窒素原子を有するポリマーのいずれも使用可能である。

[0040] 主鎖に窒素原子を含有するポリマーの例としては、N-アシルアルキレンイミン型モノマーの単独重合体および共重合体が挙げられる。N-アシルアルキレンイミン型モノマーの具体例としては、N-アセチルエチレンイミン、N-プロピオニルエチレンイミン、N-カプロイルエチレンイミン、N-ベンゾイルエチレンイミン、N-アセチルプロピレンイミン、N-ブチリルエチレンイミン等が挙げられる。N-アシルアルキレンイミン型モノマーの単独重合体としては、ポリ（N-アセチルエチレンイミン）、ポリ（N-プロピオニルエチレンイミン）、ポリ（N-カプロイルエチレンイミン）、ポリ（N-ベンゾイルエチレンイミン）、ポリ（N-アセチルプロピレンイミン）、ポリ（N-ブチリルエチレンイミン）等が挙げられる。N-アシルアルキレンイミン型モノマーの共重合体の例には、2種以上のN-アシルアルキレンイミン型モノマーの共重合体、及び1種または2種以上のN-アシルアルキレンイミン型モノマーと他のモノマーとの共重合体が含まれる。

[0041] ペンダント基に窒素原子を有するポリマーとしては、例えばN-（メタ）アクリロイル型のモノマー単位を含むポリマー、N-ビニル型のモノマー単位を含むポリマー等が挙げられる。ここで「（メタ）アクリロイル」とは、アクリルおよびメタクリルを意味する包括的な用語である。

[0042] N-（メタ）アクリロイル型のモノマー単位を含むポリマーの例には、N-（メタ）アクリロイル型モノマーの単独重合体および共重合体（典型的には、N-（メタ）アクリロイル型モノマーの割合が50質量%を超える共重合体）が含まれる。N-（メタ）アクリロイル型モノマーの例には、N-（メタ）アクリロイル基を有する鎖状アミドおよびN-（メタ）アクリロイル

基を有する環状アミドが含まれる。

[0043] N-（メタ）アクリロイル基を有する鎖状アミドの例としては、（メタ）アクリルアミド；N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-ブチル（メタ）アクリルアミド等のN-アルキル（メタ）アクリルアミド；N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジ（n-ブチル）（メタ）アクリルアミド等のN，N-ジアルキル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。N-（メタ）アクリロイル基を有する鎖状アミドをモノマー単位として含むポリマーの例として、N-イソプロピルアクリルアミドの単独重合体およびN-イソプロピルアクリルアミドの共重合体（例えば、N-イソプロピルアクリルアミドの割合が50質量%を超える共重合体）が挙げられる。

[0044] N-（メタ）アクリロイル基を有する環状アミドの例としては、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、N-（メタ）アクリロイルピロリジン等が挙げられる。N-（メタ）アクリロイル基を有する環状アミドをモノマー単位として含むポリマーの例として、N-アクリロイルモルホリンの単独重合体およびN-アクリロイルモルホリンの共重合体（例えば、N-アクリロイルモルホリンの割合が50質量%を超える共重合体）が挙げられる。

[0045] N-ビニル型のモノマー単位を含むポリマーの例には、N-ビニルラクタム型モノマーの単独重合体および共重合体（例えば、N-ビニルラクタム型モノマーの割合が50質量%を超える共重合体）、N-ビニル鎖状アミドの単独重合体および共重合体（例えば、N-ビニル鎖状アミドの割合が50質量%を超える共重合体）が含まれる。

[0046] N-ビニルラクタム型モノマーの具体例としては、N-ビニルピロリドン（VP）、N-ビニルピペリドン、N-ビニルモルホリノン、N-ビニルカプロラクタム（VC）、N-ビニル-1，3-オキサジン-2-オン、N-

ビニル-3, 5-モルホリンジオン等が挙げられる。N-ビニルラクタム型のモノマー単位を含むポリマーの具体例としては、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルカプロラクタム、VPとVCとのランダム共重合体、VPおよびVCの一方または両方と他のビニルモノマー（例えば、アクリル系モノマー、ビニルエステル系モノマー等）とのランダム共重合体、VPおよびVCの一方または両方を含むポリマーセグメントを含むブロック共重合体やグラフト共重合体（例えば、ポリビニルアルコールにポリビニルピロリドンがグラフトしたグラフト共重合体）等が挙げられる。

[0047] N-ビニル鎖状アミドの具体例としては、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルプロピオン酸アミド、N-ビニル酪酸アミド等が挙げられる。

[0048] ペンダント基に窒素原子を有するポリマーの他の例として、アミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等の、アミノ基を有するビニルモノマー（例えば、（メタ）アクリロイル基を有するモノマー）の単独重合体および共重合体が挙げられる。

[0049] 研磨用組成物が、水溶性高分子Aと、水溶性高分子B及びDから選ばれる少なくとも一種とを含有する場合には、LPDの低減の観点から、研磨用組成物はヒドロキシエチルセルロースと、上記一般式（1）で表される重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアルキルアクリルアミド、及びポリアクリロイルモルホリンから選ばれる少なくとも一種とを含有することが最も好ましい。

[0050] 研磨用組成物が、水溶性高分子Cと、水溶性高分子B及びDから選ばれる少なくとも一種とを含有する場合には、LPDの低減の観点から、研磨用組成物はポリビニルアルコール又は部分けん化ポリビニルアルコールと、上記一般式（1）で表される重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアルキルアクリルアミド、及びポリアクリロイルモルホリンから選ばれる少なくとも一種とを含有することが最も好ましい。

[0051] 研磨用組成物中における水溶性高分子の含有量は、0.002質量%以上

であることが好ましく、より好ましくは0.004質量%以上であり、更に好ましくは0.006質量%以上であり、最も好ましくは0.01質量%以上である。研磨用組成物中における水溶性高分子の含有量の増大につれて、研磨面の濡れ性がより向上する。研磨用組成物中における水溶性高分子の含有量は、0.5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.2質量%以下であり、更に好ましくは0.1質量%以下であり、最も好ましくは0.05質量%以下である。研磨用組成物中における水溶性高分子の含有量の減少につれて、研磨用組成物の安定性がより向上する。

[0052] <砥粒>

研磨用組成物は、砥粒を含有することができる。砥粒は、研磨面を物理的に研磨する働きをする。

[0053] 砥粒としては、例えば、無機粒子、有機粒子、及び有機無機複合粒子が挙げられる。無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア等の金属酸化物からなる粒子、並びに窒化ケイ素粒子、炭化ケイ素粒子及び窒化ホウ素粒子が挙げられる。有機粒子としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子が挙げられる。

[0054] 砥粒の平均一次粒子径は5 nm以上であることが好ましく、より好ましくは15 nm以上であり、更に好ましくは25 nm以上である。砥粒の平均一次粒子径の増大につれて、高い研磨速度が得られる。砥粒の平均一次粒子径は100 nm以下であることが好ましく、より好ましくは50 nm以下であり、更に好ましくは40 nm以下である。砥粒の平均一次粒子径の減少につれて、研磨用組成物の安定性が向上する。

[0055] 砥粒の平均一次粒子径の値は、例えば、BET法により測定される比表面積から算出される。砥粒の比表面積の測定は、例えば、マイクロメリテックス社製の“Flow SorbII 2300”を用いて行うことができる。

[0056] 砥粒の平均二次粒子径は10 nm以上であることが好ましく、より好ましくは30 nm以上であり、更に好ましくは40 nm以上である。砥粒の平均二次粒子径の増大につれて、高い研磨速度が得られる。砥粒の平均二次粒子

径は200nm以下であることが好ましく、より好ましくは100nm以下であり、更に好ましくは80nm以下である。砥粒の平均二次粒子径の減少につれて、研磨用組成物の安定性が向上する。砥粒の平均二次粒子径は、大塚電子株式会社製、FPAR-1000を用いて測定される値である。

[0057] 砥粒の長径／短径比の平均値は、理論上1.0以上であり、好ましくは1.05以上であり、より好ましくは1.1以上である。上記長径／短径比の平均値の増大につれて、高い研磨速度が得られる。砥粒の長径／短径比の平均値は3.0以下であることが好ましく、より好ましくは2.0以下であり、更に好ましくは1.5以下である。上記長径／短径比の平均値の減少につれて、研磨面に生じるスクラッチが減少する。

[0058] 研磨用組成物に含有される砥粒の総数に対し、上記長径／短径比が1.5以上の粒子の数は、10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上である。上記長径／短径比が1.5以上の粒子の割合の増大につれて、LPDを低減することが更に容易となる。また、上記長径／短径比が1.5以上の粒子の割合の増大につれて、高い研磨速度が得られる。上記長径／短径比が1.5以上の粒子の割合は、90%以下であることが好ましく、より好ましくは80%以下である。上記長径／短径比が1.5以上である砥粒の割合の減少につれて、研磨面のヘイズレベルが低減され易くなる。

[0059] 上記長径／短径比は、砥粒の形状に関する値であり、例えば、砥粒の電子顕微鏡画像を用いて求めることができる。具体的には、所定個数（例えば200個）の砥粒の走査型電子顕微鏡画像において、各々の砥粒に対し最小外接矩形を描く。次に、各最小外接矩形について、その長辺の長さ（長径の値）を短辺の長さ（短径の値）で除した値を長径／短径比として算出する。それらの平均値を算出することにより、長径／短径比の平均値を求めることができる。上記長径／短径比の算出は、例えば、日立製作所製の走査型電子顕微鏡“S-4700”を用いて得られた画像に基づいて行うことができる。

[0060] 研磨用組成物中における砥粒の含有量は、0.05質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.1質量%以上であり、更に好ましくは0.

2質量%以上である。砥粒の含有量の増大につれて、高い研磨速度が得られる。研磨用組成物中における砥粒の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは3質量%以下であり、更に好ましくは1質量%以下である。砥粒の含有量の減少につれて、研磨用組成物の安定性がより向上する。

[0061] 砥粒としてのシリカは、例えばシリコン基板の研磨に好適に用いられる。シリカの実例としては、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、及びゾルゲル法シリカが挙げられる。これらシリカの中でも、研磨面に生じるスクラッチを減少させるという観点において、コロイダルシリカ及びフュームドシリカが好ましく、特にコロイダルシリカが好ましい。これらのシリカは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0062] シリカの真比重は、1.5以上であることが好ましく、より好ましくは1.6以上であり、更に好ましくは1.7以上である。シリカの真比重の増大につれて、高い研磨速度が得られる。シリカの真比重は、2.2以下であることが好ましく、より好ましくは2.0以下であり、更に好ましくは1.9以下である。シリカの真比重の減少につれて、研磨面に生じるスクラッチが減少する。シリカの真比重は、乾燥させたシリカ粒子の重量と、このシリカ粒子を体積既知のエタノールに浸漬した際の総重量とから算出される。

[0063] <塩基性化合物>

研磨用組成物は塩基性化合物を含有することができる。塩基性化合物は、研磨面を化学的に研磨する働きをする（ケミカルエッチング）。これにより、研磨速度を向上させることが容易となる。

[0064] 塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、水酸化第四級アンモニウム又はその塩、アンモニア、及びアミンが挙げられる。アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化カリウム、及び水酸化ナトリウムが挙げられる。水酸化第四級アンモニウム又はその塩としては、例えば、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、及び水酸化テトラブチルアンモニウムが挙げられる。アミンとしては、例えば、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、トリエチレントトラミン、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、及びグアニジンが挙げられる。

[0065] 塩基性化合物は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0066] 塩基性化合物の中でも、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物、及び第四級アンモニウム水酸化物から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

[0067] 塩基性化合物の中でも、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、及び水酸化テトラエチルアンモニウムから選ばれる少なくとも一種がより好ましく、更に好ましくはアンモニア及び水酸化テトラメチルアンモニウムの少なくとも一方であり、最も好ましくはアンモニアである。

[0068] 研磨用組成物中における塩基性化合物の含有量は、0.001質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.002質量%以上であり、更に好ましくは0.003質量%以上であり、最も好ましくは0.005質量%以上である。研磨用組成物中における塩基性化合物の含有量の増大につれて、高い研磨速度が得られる。研磨用組成物中における塩基性化合物の含有量は、1.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下であり、更に好ましくは0.1質量%以下であり、最も好ましくは0.05質量%以下である。研磨用組成物中における塩基性化合物の含有量の減少につれて、研磨面の荒れが抑制され、基板の形状が維持され易くなる。

[0069] <水>

研磨用組成物中の水は、他の成分を溶解または分散させる働きをする。水は、研磨用組成物に含有される他の成分の働きを阻害しないことが好ましい。このような水の例として、例えば遷移金属イオンの合計含有量が100p

p b 以下の水が挙げられる。水の純度は、例えば、イオン交換樹脂を用いる不純物イオンの除去、フィルターによる異物の除去、蒸留等によって高めることができる。具体的には、例えば、イオン交換水、純水、超純水、蒸留水等を用いることが好ましい。

[0070] <p H>

研磨用組成物の p H は、8. 0 以上が好ましく、より好ましくは 8. 5 以上であり、更に好ましくは 9. 0 以上である。研磨用組成物の p H の増大につれて、高い研磨速度が得られる。研磨用組成物の p H は 12. 5 以下であることが好ましく、より好ましくは 11. 5 以下であり、最も好ましくは 11 以下である。研磨用組成物の p H の減少につれて、研磨面の荒れが抑制され、基板の形状が維持され易くなる。

[0071] <キレート剤>

研磨用組成物はキレート剤を含有することができる。キレート剤は、研磨系中の金属不純物を捕捉して錯体を形成することによって、基板における金属不純物の残留レベルを低減する。研磨系中の金属不純物には、例えば、研磨用組成物の原料に由来するもの、研磨中に研磨面や研磨装置から生じるもの、および外部からの混入物が含まれる。特に、基板が半導体基板である場合、金属不純物の残留レベルを低減することで半導体基板の金属汚染が防止され、半導体基板の品質低下が抑制される。

[0072] キレート剤としては、例えば、アミノカルボン酸系キレート剤、及び有機ホスホン酸系キレート剤が挙げられる。アミノカルボン酸系キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸アンモニウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、トリエチレントトラミン六酢酸、及びトリエチレントトラミン六酢酸ナトリウムが挙げられる。有機ホスホン酸系キレート剤としては、例えば、2-アミノエチルホスホン酸、1-ヒドロキシエチリ

デンー 1, 1-ジホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、エタンー 1, 1-ジホスホン酸、エタンー 1, 1, 2-トリホスホン酸、エタンー 1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸、エタンー 1-ヒドロキシ-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタンー 1, 2-ジカルボキシ-1, 2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、2-ホスホノブタンー 1, 2-ジカルボン酸、1-ホスホノブタンー 2, 3, 4-トリカルボン酸、及び α -メチルホスホノコハク酸が挙げられる。

[0073] <界面活性剤>

研磨用組成物は界面活性剤を含有することができる。界面活性剤は、研磨面の荒れを抑制する。これにより、研磨面のヘイズレベルを低減することが容易となる。特に、研磨用組成物が塩基性化合物を含有する場合には、塩基性化合物によるケミカルエッチングによって研磨面に荒れが生じ易くなる。このため、塩基性化合物と界面活性剤との併用は特に有効である。

[0074] 界面活性剤としては、重量平均分子量が 1000 未満のものが好ましく、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の中でも、ノニオン性界面活性剤が好適に用いられる。ノニオン性界面活性剤は、起泡性が低いため、研磨用組成物の調製時や使用時の取り扱いが容易となる。また、ノニオン性界面活性剤を用いた場合、研磨用組成物の pH 調整が容易となる。

[0075] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシアルキレン重合体や、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アルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセルエーテル脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のポリオキシアルキレン付加物や、複数種のオキシアルキレンの共重合体（ジブロック型、トリブロック型、ランダム型、交互型）が挙げられる。

[0076] 具体的には、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンプロピルエーテル、ポリオキシエチレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンペンチルエーテル、ポリオキシエチレンヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレン-2-エチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンイソデシルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンイソステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルアミン、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オレイルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミド、ポリオキシエチレンオレイルアミド、ポリオキシエチレンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジオレイン酸エステル、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、トリオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等が挙げられる。これらの界面活性剤の中でも、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、特にポリオキシエチレンデシルエーテルが好適に用いられる。

[0077] 界面活性剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0078] <上記成分以外の成分>

研磨用組成物は、必要に応じて研磨用組成物に一般に含有されている公知の添加剤、例えば有機酸、有機酸塩、無機酸、無機酸塩、防腐剤、防カビ剤等を更に含有してもよい。

[0079] 有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸、安息香酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸、クエン酸、シュウ酸、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、有機スルホン酸、及び有機ホスホン酸が挙げられる。有機酸塩としては、例えば、有機酸のナトリウム塩及びカリウム塩等のアルカリ金属塩、又はアンモニウム塩が挙げられる。

[0080] 無機酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、及び炭酸が挙げられる。無機酸塩としては、無機酸のナトリウム塩及びカリウム塩等のアルカリ金属塩、又はアンモニウム塩が挙げられる。

[0081] 有機酸及びその塩、並びに無機酸及びその塩は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0082] 防腐剤及び防カビ剤としては、例えば、イソチアゾリン系化合物、パラオキシ安息香酸エステル類、及びフェノキシエタノールが挙げられる。

[0083] <研磨用組成物の調製>

研磨用組成物は、例えばプロペラ攪拌機、超音波分散機、ホモミキサー等の周知の混合装置を用いて調製することができる。研磨用組成物の各原料は、同時に混合されてもよいし、任意の順序で混合されてもよい。

[0084] 研磨用組成物は、例えば輸送や保管を容易にするという観点から、研磨用組成物の原液を水で希釈する希釈工程を経て得られることが好ましい。すなわち、水溶性高分子を含有する原液を予め調製しておき、その原液を希釈して研磨用組成物を得ることが好ましい。

[0085] 本実施形態の研磨用組成物は、砥粒と、上記の重量平均分子量及び分子量分布を有する水溶性高分子とを含有する原液から得ることもできる。この場合であっても、水溶性高分子の重量平均分子量及び分子量分布に基づき、LPDの低減が容易となる。

[0086] 原液が砥粒と上記の重量平均分子量及び分子量分布を有する水溶性高分子とを含有する場合、希釈工程を経て調製された研磨用組成物中の粒子は好適な分散性を有する。本粒子には、砥粒単体から成るものや、砥粒と水溶性高分子との凝集体が含まれる。研磨用組成物中の粒子の分散性は、研磨用組成物に含有される粒子の体積平均粒子径の測定値に基づいて評価することができる。体積平均粒子径は、例えば、日機装株式会社製の粒度分布測定装置（型式「UPA-UT151」）を用いた動的光散乱法により測定することができる。研磨用組成物中の粒子の分散性は、LPDの低減においても重要であると考えられる。上述した水溶性高分子は、粒子の分散性を高めるという観点においても有利であり、上述した水溶性高分子を用いることで、LPDの低減が更に容易となる。

[0087] 原液を希釈して得られた研磨用組成物中の粒子の体積平均粒子径は10nm以上であることが好ましく、より好ましくは30nm以上であり、更に好ましくは40nm以上である。粒子の体積平均粒子径の増大につれて、高い研磨速度が得られる。原液を希釈して得られた研磨用組成物中の粒子の体積平均粒子径は200nm以下であることが好ましく、より好ましくは100nm以下であり、更に好ましくは80nm以下である。粒子の体積平均粒子径の減少につれて、LPDの低減が容易となる。

[0088] 希釈工程における希釈率Dは、体積換算において、2倍以上であることが好ましく、より好ましくは5倍以上、更に好ましくは10倍以上である。希釈工程における希釈率Dを高めることによって、研磨用組成物の原液の輸送コストを削減することができ、また、原液の保管に必要なスペースを減らすことができる。

[0089] 希釈工程における希釈率Dは、体積換算において、100倍以下であることが好ましく、より好ましくは50倍以下、更に好ましくは40倍以下である。希釈工程における希釈率Dを低めることによって、原液や研磨用組成物の安定性を確保することが容易となる。

[0090] 研磨用組成物の原液は、例えばプロペラ攪拌機、超音波分散機、ホモミキ

サー等の周知の混合装置を用いて調製することができる。研磨用組成物の原液の各原料は、同時に混合されてもよいし、任意の順序で混合されてもよい。

[0091] 希釈工程において、研磨用組成物の原液は、好ましくは上述した混合装置で原液を攪拌しながら水を徐々に添加する方法によって希釈されることが好ましい。なお、希釈工程において、研磨用組成物の原液は、原液に水を添加した後に、上述した混合装置で攪拌する方法によって希釈されてもよい。

[0092] 次に、基板の製造方法について研磨用組成物の作用とともに説明する。

[0093] 基板は、研磨用組成物を用いた研磨工程を含む製造方法により製造される。研磨工程では、基板の表面に研磨用組成物を供給しながら、基板の表面に研磨パッドを押し付けて基板及び研磨パッドを回転させる。このとき、研磨用組成物は、重量平均分子量が1000000以下であり、かつ分子量分布が5.0未満である水溶性高分子を含有するため、水溶性高分子の溶解性又は分散性が高まると推測される。これにより、半導体基板の研磨後の表面で検出されるLPDが低減され易くなると推測される。研磨工程を完了した基板は、続いて基板の表面を洗浄する洗浄工程に供される。

[0094] 以上詳述した実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

[0095] (1) 研磨用組成物は、重量平均分子量が1000000以下であり、かつ分子量分布が5.0未満である水溶性高分子を含有することで、研磨面のLPDを低減することが容易となる。

[0096] (2) 研磨用組成物は、砥粒及び上記水溶性高分子を含有する原液の形態で調製されることにより、保管や輸送が容易となる。

[0097] (3) 研磨用組成物は、基板を研磨する用途に用いられることで、研磨後の表面のLPDが低減された基板を提供することが容易となる。

[0098] (4) 研磨用組成物は、基板の最終研磨に用いられることで、高い品質が要求される最終研磨後の基板において、LPDを低減する点で品質向上に貢献する。

[0099] (5) 基板の製造方法は、分子量分布が5.0未満の水溶性高分子を含有

する研磨用組成物を用いて基板を研磨する研磨工程を含むため、LPDが低減された基板を製造することが容易となる。

[0100] 前記実施形態は次のように変更されてもよい。

[0101] ・研磨用組成物中の水溶性高分子の分子量分布 (M_w/M_n) は、例えば重量平均分子量の異なる複数種の水溶性高分子を混合することで調整されてもよい。すなわち、研磨用組成物中の水溶性高分子が複数種の水溶性高分子から構成される場合、その水溶性高分子全体の重量平均分子量 M_w における分子量分布 (M_w/M_n) が5.0未満であればよい。

[0102] ・研磨用組成物は、一剤型であってもよいし、二剤以上の多剤型であってもよい。

[0103] ・研磨用組成物又はその原液に含有される各成分は、製造の直前にフィルターによりろ過処理されたものであってもよい。また、研磨用組成物は、使用の直前にフィルターによりろ過処理して使用されるものであってもよい。ろ過処理が施されることによって、研磨用組成物中の粗大異物が取り除かれて品質が向上する。研磨用組成物は、分子量分布が5.0未満の水溶性高分子を含有するため、ろ過処理においてフィルターの目詰まりが抑制され、良好なろ過性が得られ易い。

[0104] 上記ろ過処理に用いるフィルターの材質及び構造は特に限定されるものではない。フィルターの材質としては、例えば、セルロース、ナイロン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリカーボネート、ガラス等が挙げられる。フィルターの構造としては、例えばデプスフィルター、プリーツフィルター、メンブレンフィルター等が挙げられる。

[0105] ・研磨用組成物を用いた研磨工程で使用される研磨パッドは、特に限定されない。例えば、不織布タイプ、スウェードタイプ、砥粒を含むもの、砥粒を含まないもののいずれを用いてもよい。

[0106] ・研磨用組成物を用いて基板を研磨する際に、一度研磨に使用された研磨用組成物を回収して、基板の研磨に再び使用してもよい。研磨用組成物を再

使用する方法としては、例えば、研磨装置から排出される使用済みの研磨用組成物をタンク内にいったん回収し、タンク内から再び研磨装置内へ循環させて使用する方法が挙げられる。研磨用組成物を再使用することで、廃液となる研磨用組成物の排出量を削減し、研磨用組成物の使用量を減らすことができる。このことは、環境負荷を低減できる点、及び基板の研磨にかかるコストを抑制できる点において有用である。

[0107] 研磨用組成物を再使用すると、砥粒等の成分が研磨により消費され又は損失する。このため、砥粒等の各成分の減少分を研磨用組成物に補充することが好ましい。補充する成分は、個別に研磨用組成物に添加されてもよいし、タンクの大きさや研磨条件等に応じて、二以上の成分を任意の濃度で含んだ混合物として研磨用組成物に添加されてもよい。再使用される研磨用組成物に対して各成分の減少分を補充することにより、研磨用組成物の組成が維持されて、研磨用組成物の機能を持続的に発揮させることができる。

[0108] ・研磨用組成物の研磨対象となる化合物半導体基板の材料としては、炭化ケイ素、窒化ガリウム、ヒ化ガリウム等が挙げられる。研磨用組成物は、半導体基板に限らず、ステンレス鋼等の金属、プラスチック、ガラス、サファイア等からなる基板を研磨する用途、及びそのような基板の製造方法に用いられてもよい。この場合も、研磨面のLPDを容易に低減することができる。更に、研磨用組成物は、基板に限らず、各種材料からなる研磨製品を得るために用いることもできる。

[0109] 上記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

[0110] (a) 希釈することで研磨用組成物を得るための原液であって、砥粒と、重量平均分子量が1000000以下であり、かつ重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n)で表される分子量分布が5.0未満である水溶性高分子とを含有する原液。

[0111] (b) 前記原液を水で希釈する希釈工程を通じて研磨用組成物を製造する研磨用組成物の製造方法。

[0112] (c) 研磨用組成物を用いて基板を研磨する研磨方法。

実施例

[0113] 次に、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態を更に具体的に説明する。

[0114] (実施例 1 ～ 10 及び比較例 1 ～ 6)

砥粒としてのコロイダルシリカ、1 種または 2 種の水溶性高分子、及び塩基性化合物をイオン交換水に混合することで研磨用組成物の原液を調製した。その後、原液に含まれる粗大異物を取り除くために原液をろ過した。砥粒としては平均一次粒子径 35 nm のコロイダルシリカ、塩基性化合物としてはアンモニアを用いた。次に、原液を純水で 20 倍に希釈し、表 1 に示す水溶性高分子を含有する研磨用組成物を得た。希釈工程では、ホモジナイザーを用いて攪拌及び分散を行った後に、研磨用組成物中に含まれる粗大異物を取り除くために、研磨用組成物をろ過した。

[0115] 各実施例及び比較例の研磨用組成物中の砥粒の含有量は 0.5 質量%であり、塩基性化合物の含有量は 0.01 質量%であった。

[0116] 表 1 中の“水溶性高分子”欄において、“Mw”は重量平均分子量、“Mn”は数平均分子量、“Mw/Mn”は分子量分布を示し、分子量分布を測定するゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) の条件は以下のとおりである。

[0117] <GPC の条件>

カラム：東ソー株式会社製の商品名 TSK gel GMPW_{XL} × 2 + G2500PW_{XL} (φ 7.8 mm × 300 mm × 3 本)

カラム温度：40℃

溶離液：200 mM 硝酸ナトリウム水溶液

試料濃度：0.05 質量%

流速：1.0 mL/min

注入量：200 μL

検出器：RI (示差屈折計)

標準物質：ポリエチレンオキサイド

表 1 中の“水溶性高分子”欄において“種類”欄に記載された“HEC”

はヒドロキシエチルセルロースを示し、“PVP”はポリビニルピロリドンを示し、“PEO-PPO-PEO”はポリエチレンオキサイドポリプロピレンオキサイドポリエチレンオキサイドトリブロック共重合体を示す。なお、“PEO-PPO-PEO”は、一般式(1)で表されるものであり、一般式(1)中のaとcとの合計が164であり、bが31のものである。また“PVA1”はけん化度80mol%のポリビニルアルコールを示し、“PVA2”はけん化度98mol%以上のポリビニルアルコールを示す。

[0118] <研磨工程>

得られた研磨用組成物を用いて、表2に示す条件でシリコン基板を最終研磨した。この最終研磨に供されたシリコン基板は、市販の研磨剤（商品名：GLANZOX-1103、株式会社フジミインコーポレーテッド製）を用いて予備研磨されたものであった。シリコン基板は、直径が300mm、伝導型がP型、結晶方位が<100>、抵抗率が $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $100\Omega\cdot\text{cm}$ 未満であった。

[0119] <洗浄工程>

研磨後のシリコン基板を、 NH_4OH (29%) : H_2O_2 (31%) : 脱イオン水 (DIW) = 1 : 3 : 30 (体積比) の洗浄液を用いて洗浄した (SC-1 洗浄)。より具体的には、それぞれ周波数300kHzの超音波発振器を取り付けた第1の洗浄槽、第2の洗浄槽、およびリンス槽を用意した。第1および第2の洗浄槽の各々に上記洗浄液を入れ、60℃に保持した。リンス槽には超純水を入れた。研磨後のシリコン基板を第1の洗浄槽内の洗浄液に浸漬し、6分間超音波を適用した。続いてリンス槽内の超純水にシリコン基板を浸漬し、超音波を適用しながらリンスした。その後、シリコン基板を第2の洗浄槽内の洗浄液に浸漬し、6分間超音波を適用した。

[0120] <LPDの測定>

LPDは、ウエハ検査装置（商品名：Surfscan SP2、ケーエルエー・テンコール社製）を用いて、研磨後のシリコン基板の表面に存在す

る0.037 μm 以上の大きさのパーティクルの個数をカウントすることにより測定した。表1の“LPD”欄において、“A”はパーティクルの個数が100個未満、“B”は100個以上150個未満、“C”は150個以上200個未満、“D”は200個以上300個未満、“E”は300個以上であったことを表す。

[0121] <ヘイズレベルの判定>

ウエハ検査装置（商品名：Surfscan SP2、ケーエルエー・テコンコール社製）を用いて、同装置のDWOモードで研磨工程後の研磨面を測定して得た測定値に基づき、シリコン基板のヘイズレベルの判定を行った。その測定値が0.110 ppm未満の場合を“A”、0.110 ppm以上0.120 ppm未満の場合を“B”、0.120 ppm以上0.130 ppm未満の場合を“C”、0.130 ppm以上0.140 ppm未満の場合を“D”、0.140 ppm以上である場合を“E”と判定した。その判定結果を表1の“ヘイズ”欄に示す。

[0122] [表1]

	水溶性高分子					LPD	ヘイズ
	Mw	Mn	Mw/Mn	種類	含有量 [質量%]		
実施例1	250000	60000	4.2	HEC	0.01	B	A
実施例2	500000	120000	4.2	HEC	0.01	B	A
実施例3	750000	200000	3.8	HEC	0.01	B	B
実施例4	250000	60000	4.2	HEC	0.01	A	A
	22000	8000	2.8	PVP	0.004		
実施例5	250000	60000	4.2	HEC	0.01	A	A
	10000	9000	1.1	PEO-PPO-PEO	0.003		
実施例6	100000	67000	1.5	EOPD ランダム共重合体	0.005	B	A
実施例7	60000	22000	2.7	PVA1	0.017	A	A
実施例8	75000	22000	3.4	ポリイソプロピルアクリルアミド	0.008	A	B
実施例9	78000	28000	2.8	ポリアクリロイルモルホリン	0.008	A	B
実施例10	160000	47000	3.4	ポリアクリロイルモルホリン	0.007	A	A
	60000	20000	3.0	PVA2	0.007		
比較例1	670000	90000	7.4	HEC	0.01	E	B
比較例2	1050000	190000	5.5	HEC	0.01	D	B
比較例3	1200000	200000	6.0	HEC	0.01	D	D
比較例4	1100000	230000	4.8	HEC	0.01	C	D
比較例5	1200000	260000	4.6	HEC	0.01	C	D
比較例6	800000	90000	8.9	EOPD ランダム共重合体	0.005	E	B

[0123] [表2]

研磨条件	
研磨装置:	枚葉研磨機(PNX-332B(商品名)株式会社岡本工作機械製作所製)
研磨荷重:	15kPa
定盤の回転数:	30rpm
ヘッド回転数:	30rpm
研磨パッド:	POLYPAS(商品名)27NX(富士紡ホールディングス株式会社製)
研磨時間:	4min
研磨用組成物の温度:	20°C
研磨用組成物の供給速度:	500ml/min(掛け流し)

表1に示すように、各実施例では、LPDの測定結果がA又はBであった。比較例1及び6では、水溶性高分子の分子量分布が5.0以上であったため、LPDの測定結果が各実施例よりも劣っていた。比較例2及び3では、水溶性高分子の重量平均分子量が1000000を超え、かつ、分子量分布が5.0以上であったため、LPDの測定結果が各実施例よりも劣っていた。比較例4及び5では、水溶性高分子の分子量分布は5.0未満であったものの、重量平均分子量が1000000を超えたため、LPDの測定結果が各実施例よりも劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] 重量平均分子量が100000以下であり、かつ重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n)で表される分子量分布が5.0未満である水溶性高分子を含有することを特徴とする研磨用組成物。
- [請求項2] 前記水溶性高分子は、セルロース誘導体、デンプン誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール構造を有する重合体、ポリオキシアルキレン構造を有する重合体、及び主鎖又は側鎖官能基に窒素原子を有する重合体から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記水溶性高分子は、セルロース誘導体及びデンプン誘導体から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 前記水溶性高分子は、ポリビニルアルコール及びポリビニルアルコール構造を有する重合体から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項2に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] 前記水溶性高分子は、ポリオキシアルキレン構造を有する重合体から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項2に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] 前記水溶性高分子は、主鎖又は側鎖官能基に窒素原子を有する重合体から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項2に記載の研磨用組成物。
- [請求項7] 前記水溶性高分子は、セルロース誘導体、デンプン誘導体、ポリビニルアルコール及びポリビニルアルコール構造を有する重合体から選ばれる少なくとも一種と、ポリオキシアルキレン構造を有する重合体及び主鎖又は側鎖官能基に窒素原子を有する重合体から選ばれる少なくとも一種とを含む、請求項2に記載の研磨用組成物。
- [請求項8] 基板を研磨する用途に用いられる請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項9] 基板を最終研磨する用途に用いられる請求項8に記載の研磨用組成物。

[請求項10] 請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて基板を研磨する研磨工程を含むことを特徴とする基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	JP 2003-303792 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 October 2003 (24.10.2003), claims; examples (Family: none)	1, 2, 5-10 3, 4
X A	JP 2003-303791 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 October 2003 (24.10.2003), claims; examples (Family: none)	1, 2, 6-10 3-5
X A	JP 2005-123650 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims; examples & US 2004/0147206 A1 & EP 1148538 A1 & WO 2000/039843 A1	1, 2, 6-10 3-5

☒ 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
05 November, 2013 (05.11.13)

Date of mailing of the international search report
12 November, 2013 (12.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071813

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/096495 A1 (Fujimi Inc.), 06 August 2009 (06.08.2009), entire text & US 2010/0301014 A1 & EP 2237311 A1	1-10
A	JP 2012-79964 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2006-165541 A (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Holdings, Inc.), 22 June 2006 (22.06.2006), entire text & US 2006/0110924 A1 & KR 10-2006-0058009 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 A	JP 2003-303792 A（株式会社日本触媒）2003.10.24, 【特許請求の範囲】、【実施例】（ファミリーなし）	1, 2, 5-10 3, 4
X A	JP 2003-303791 A（株式会社日本触媒）2003.10.24, 【特許請求の範囲】、【実施例】（ファミリーなし）	1, 2, 6-10 3-5
X A	JP 2005-123650 A（日立化成工業株式会社）2005.05.12, 【特許請求の範囲】、【実施例】 & US 2004/0147206 A1 & EP 1148538 A1 & WO 2000/039843 A1	1, 2, 6-10 3-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤代 亮

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

4 V

3 8 5 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/096495 A1 (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2009.08.06, 全文 & US 2010/0301014 A1 & EP 2237311 A1	1-10
A	JP 2012-79964 A (日産化学工業株式会社) 2012.04.19, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-165541 A (ローム アンド ハース エレクトロニック マ テリアルズ シーエムピー ホウルディングス インコーポレイテ ッド) 2006.06.22, 全文 & US 2006/0110924 A1 & KR 10-2006-0058009 A	1-10