(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
2016 年 12 月 22 日(22.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/203586 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *B24B 37/013* (2012.01)
B24B 37/00 (2012.01) *C09K 3/14* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067508

(22) 国際出願日: 2015 年 6 月 17 日(17.06.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日立化成株式会社(**HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 水谷 真人 (**MIZUTANI Makoto**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 野村 理行 (**NOMURA Satoyuki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 桜井 治彰 (**SAKURAI Haruaki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 西山 雅也 (**NISHIYAMA Masaya**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 花野 真之 (**HANANO Masayuki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (**HASEGAWA Yoshiki** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/203586 A1

(54) **Title**: POLISHING AGENT, STORAGE SOLUTION FOR POLISHING AGENT AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称 : 研磨剤、研磨剤用貯蔵液及び研磨方法

(57) **Abstract**: A polishing agent for mechanochemically polishing a substrate, which comprises a carbon-based material containing 60-95 atm% of carbon when measured by X-ray photoelectron spectroscopy and an insulating material, and removing at least a part of the carbon-based material, said polishing agent comprising abrasive grains containing silica, an allylamine-based polymer and water, wherein the ratio by mass of the allylamine-based polymer content to the abrasive grain content is 0.002-0.400 and the abrasive grains are positively charged in the polishing agent.

(57) 要約: Ｘ線光電子分光法により測定される炭素量が６０～９５ａｔｍ％である炭素系材料と、絶縁材料と、を有する基体を化学機械研磨して、前記炭素系材料の少なくとも一部を除去するための研磨剤であって、前記研磨剤が、シリカを含む砥粒と、アリルアミン系重合体と、水と、を含有し、前記砥粒の含有量に対する前記アリルアミン系重合体の含有量の質量比が０．００２～０．４００であり、前記砥粒が前記研磨剤中で正の電荷を有する、研磨剤。

明　細　書

発明の名称 ： 研磨剤、研磨剤用貯蔵液及び研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、高炭素量の炭素系材料と、絶縁材料と、を有する基体を化学機械研磨（以下、場合により「ＣＭＰ」という）して炭素系材料の少なくとも一部を除去するための研磨剤、研磨剤用貯蔵液及び研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路（以下、「ＬＳＩ」という）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。ＣＭＰは、そのような技術の一つであり、ＬＳＩ製造工程（特に、多層配線形成工程における層間絶縁材料の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成等）において頻繁に利用される技術である。

[0003] また、ＬＳＩの高集積化又は高性能化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。最近注目を浴びているプロセスとして、ダブルパターニングプロセスが挙げられる（例えば、下記特許文献１参照）。ダブルパターニングプロセスでは、第一の露光及び現像で第一のパターンを形成した後に、第一のパターンのスペース部分等の上に第二の露光及び現像で第二のパターンを形成する。

[0004] ダブルパターニングの方法としてはいくつかのプロセスが提案されている（例えば、下記特許文献２参照）。図１を用いてダブルパターニングの一例を挙げる。まず、基板１と、所定のパターンを有すると共に基板１上に形成された酸化珪素２とを有する基体を用意する（図１（ａ））。次に、基板１及び酸化珪素２上にフォトレジスト３を形成する（図１（ｂ））。所定の厚みを有するフォトレジスト３が酸化珪素２上に残るように、フォトレジスト３の表層部全体をドライエッチングで除去する（図１（ｃ））。フォトレジスト３における酸化珪素２上の所定部分を露光及び現像工程で除去して、フォトレジスト３に溝部４を形成する（図１（ｄ））。酸化珪素２における溝

部４に露出した部分をドライエッチングで除去する（図１（ｅ））。フォトレジスト３を剥離処理して、所定のパターンを有する酸化珪素２を得る（図１（ｆ））。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００９－１６７８８号公報

特許文献2：特開２０１２－７３６０６号公報

特許文献3：特開２０１１－６０８８８号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、ドライエッチングを用いた従来の手法では、図１（ｃ）に示すように、フォトレジスト３の表面の僅かな凹凸（例えば１０ｎｍ以下の凹凸）を解消できず、フォトレジスト３の表層部（積層方向において酸化珪素２の表面よりも上部の部分）の厚みがばらつくことがある。

[0007] フォトレジストの表層部の厚みのばらつきは、従来は許容される程度であったが、近年のデザインルールの進展に伴って、その影響が無視できなくなっている。例えば、フォトレジストの塗布後に施されるリセス工程において、フォトレジストの表層部の厚みのばらつきが更に増大する。これにより、デバイス形状が悪化すること、焦点深度が低下すること、及び、歩留まりが低下することがある。

[0008] これに対し、本発明者は、ドライエッチングに代えてＣＭＰを用いる手法を着想した。具体的には、本発明者は、基板と、所定のパターンを有すると共に基板上に形成された絶縁材料（例えば酸化珪素）とを有する基体における基板及び絶縁材料上に高炭素量の炭素系材料を形成した後に炭素系材料の表層部をＣＭＰにより除去し、絶縁材料が露出した際に炭素系材料の研磨を停止することに着想した。

[0009] ＣＭＰ用研磨剤の組成は、一般的に、研磨対象（除去する物質、及び、除

去されずに残る物質）によって異なる。高炭素量の炭素系材料をＣＭＰするための研磨剤は、わずかに知られているに留まる（例えば、上記特許文献３参照）。他の用途（例えば、ガラス研磨用、ＳＴＩ形成用、金属材料研磨用）の研磨剤では、高炭素量の炭素系材料を研磨で除去することが困難である。

[0010] 従来の多くのＣＭＰ用研磨剤は、無機絶縁材料及び金属材料等の比較的硬い材料を研磨するための研磨剤であり、ＣＭＰ用研磨剤に含まれる砥粒の機械的作用で研磨を進行させている。しかしながら、高炭素量の炭素系材料は、有機化合物を主成分として含有しており、無機絶縁材料及び金属材料と比較して柔らかい材料である。そのため、従来のＣＭＰ用研磨剤を用いて高炭素量の炭素系材料を研磨すると、砥粒の機械的作用が分散されてしまう。そのため、ほとんど研磨が進行しないか、又は、高炭素量の炭素系材料にダメージを与えながら研磨が進行する。したがって、研磨後の表面を平坦化することが難しい。

[0011] また、絶縁材料が露出した際に炭素系材料の研磨を停止するプロセスでは、研磨剤の設計は困難である。なぜならば、炭素系材料を除去しつつ絶縁材料を除去しないことが必要であるためである。例えば、炭素系材料の研磨速度を高める目的で砥粒の粒子径を大きくすることにより砥粒の機械的作用を強めると、炭素系材料のみならず絶縁材料までもが除去されてしまう。

[0012] 本発明は、前記の課題を解決しようとするものであり、高炭素量の炭素系材料を良好な研磨速度で除去できると共に、高炭素量の炭素系材料を絶縁材料に対して選択的に除去できる研磨剤、研磨剤用貯蔵液及び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

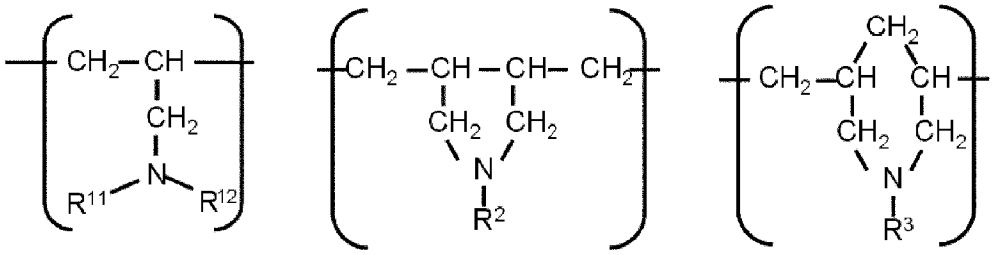
[0013] 本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、シリカを含むと共に研磨剤中で正の電荷を有する砥粒と、アリルアミン系重合体とを用いることにより、高炭素量の炭素系材料を良好な研磨速度で除去できると共に、高炭素量の炭素系材料を絶縁材料に対して選択的に除去できることを見出した。

[0014] すなわち、本発明に係る研磨剤は、Ｘ線光電子分光法により測定される炭素量が６０～９５ａｔｍ％である炭素系材料と、絶縁材料と、を有する基体を化学機械研磨して、炭素系材料の少なくとも一部を除去するための研磨剤であって、研磨剤が、シリカを含む砥粒と、アリルアミン系重合体と、水と、を含有し、砥粒の含有量に対するアリルアミン系重合体の含有量の質量比が０．００２～０．４００であり、砥粒が研磨剤中で正の電荷を有する。

[0015] 本発明に係る研磨剤によれば、高炭素量の炭素系材料を良好な研磨速度で除去できると共に、高炭素量の炭素系材料を絶縁材料に対して選択的に除去できる。

[0016] 前記アリルアミン系重合体は、下記一般式（Ｉ）で表される構造単位、下記一般式（ＩＩ）で表される構造単位、下記一般式（ＩＩＩ）で表される構造単位、下記一般式（ＩＶ）で表される構造単位、及び、下記一般式（Ｖ）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種を有することが好ましい。この場合、アリルアミン系重合体が絶縁材料と砥粒との接触頻度を低減することにより絶縁材料の研磨速度が更に抑制されるため、高炭素量の炭素系材料を絶縁材料に対して更に選択的に除去できる。

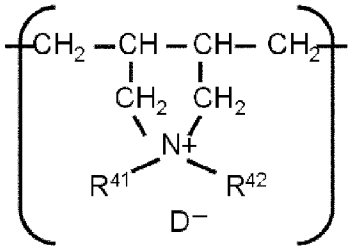
[化1]



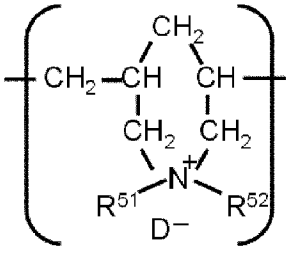
（Ｉ） （ＩＩ） （ＩＩＩ）

［式中、Ｒ１１、Ｒ１２、Ｒ２及びＲ３は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアラルキル基を示し、アミノ基及び含窒素環は、各々独立に酸付加塩を形成していてもよい。］

[化2]



（IV）



（V）

［式中、R^{41}及びR^{42}は、各々独立にアルキル基又はアラルキル基を示し、R^{51}及びR^{52}は、各々独立にアルキル基又はアラルキル基を示し、D^-は、一価の陰イオンを示す。］

[0017] 前記シリカはコロイダルシリカであることが好ましい。この場合、炭素系材料の高い研磨速度を保ちながら研磨傷（研磨後の被研磨面に現れる傷をいう。以下同じ）を低減できる。

[0018] 本発明に係る研磨剤は、有機溶媒を更に含有してもよい。この場合、高炭素量の炭素系材料に対する研磨剤の濡れ性を向上させて炭素系材料の研磨速度を更に向上させることができる。

[0019] 本発明に係る研磨剤のｐＨは、１．０～８．０であることが好ましい。この場合、炭素系材料の研磨速度を更に向上させることができると共に、砥粒の溶解を抑制できる。

[0020] 本発明に係る研磨剤は、酸成分を更に含有してもよい。この場合、研磨剤の液状安定性を高めることができると共に被研磨面を更に良好に平坦化できる。

[0021] 本発明に係る研磨剤において、絶縁材料に対する炭素系材料の研磨速度比は５０以上であることが好ましい。

[0022] 本発明に係る研磨剤は、砥粒及び水を含む第一の液と、アリルアミン系重合体及び水を含む第二の液と、を有する複数液式研磨剤として保存されてもよい。この場合、研磨剤の液状安定性を高めることができる。

[0023] 本発明に係る研磨剤用貯蔵液は、前記研磨剤を得るための研磨剤用貯蔵液

であって、水で希釈することにより前記研磨剤が得られる。この場合、研磨剤の輸送、保管等に必要なコスト、スペース等が低減できる。

[0024] 本発明に係る研磨方法の第一実施形態は、Ｘ線光電子分光法により測定される炭素量が６０～９５ａｔｍ％である炭素系材料と、絶縁材料と、を有する基体を用意する工程と、前記研磨剤を用いて基体を化学機械研磨して、炭素系材料の少なくとも一部を除去する研磨工程と、を備える。本発明に係る研磨方法の第二実施形態は、Ｘ線光電子分光法により測定される炭素量が６０～９５ａｔｍ％である炭素系材料と、絶縁材料と、を有する基体を用意する工程と、前記研磨剤用貯蔵液を水で希釈して研磨剤を得る工程と、前記研磨剤を用いて基体を化学機械研磨して、炭素系材料の少なくとも一部を除去する研磨工程と、を備える。これらの研磨方法によれば、高炭素量の炭素系材料を良好な研磨速度で除去できると共に、高炭素量の炭素系材料を絶縁材料に対して選択的に除去できる。

[0025] 本発明に係る研磨方法では、前記研磨工程において絶縁材料が露出したときに研磨を停止してもよい。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、高炭素量の炭素系材料を良好な研磨速度で除去できると共に、高炭素量の炭素系材料を絶縁材料に対して選択的に（優先的に）除去できる。

[0027] また、本発明によれば、炭素系材料及び絶縁材料を有する基体を化学機械研磨して、炭素系材料の少なくとも一部を除去する研磨への研磨剤又は研磨剤用貯蔵液の使用を提供できる。本発明によれば、ダブルパターニングへの研磨剤又は研磨剤用貯蔵液の使用を提供できる。本発明に係る研磨剤は、配線板における炭素系材料（高炭素量の炭素系材料）の少なくとも一部を除去する研磨への研磨剤又は研磨剤用貯蔵液の使用を提供できる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]従来のダブルパターニング工程の断面模式図である。

[図2]微細パターン形成工程の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0029] ＜定義＞

本明細書において「工程」との語には、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できないもののその工程の所期の作用が達成される工程が含まれる。

[0030] 本明細書において「～」は、そ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。

[0031] 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。

[0032] 本明細書において、「研磨速度（Ｐｏｌｉｓｈｉｎｇ　Ｒａｔｅ）」とは、単位時間当たりに被研磨材料が除去される速度（除去速度＝Ｒｅｍｏｖａｌ　Ｒａｔｅ）を意味する。

[0033] 本明細書において「材料Ａを材料Ｂに対して選択的に除去する」とは、材料Ａが材料Ｂよりも優先的に除去されることを意味する。より具体的には、材料Ａ及び材料Ｂが混在する基体において、材料Ａが材料Ｂよりも優先的に除去されることを意味する。

[0034] 本明細書において、「研磨剤用貯蔵液をＸ倍に希釈する」とは、研磨剤用貯蔵液に水等を加えることにより研磨剤を得るに際して、研磨剤の質量が研磨剤用貯蔵液の質量のＸ倍であるような希釈を意味する。例えば、研磨剤用貯蔵液の質量に対して同質量の水を加えて研磨剤を得ることは、研磨剤用貯蔵液を２倍に希釈することと定義される。

[0035] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0036] ＜研磨剤＞

本実施形態に係る研磨剤は、研磨時に被研磨面に触れる組成物であり、例えばＣＭＰ用研磨剤である。

[0037] 本実施形態に係る研磨剤は、Ｘ線光電子分光（ＸＰＳ）法により測定される炭素量が６０～９５ａｔｍ％である炭素系材料（高炭素材料、Ｈｉｇｈ

Ｃａｒｂｏｎ　Ｍａｔｅｒｉａｌ）と、絶縁材料（但し、前記炭素系材料を除く）と、を有する基体をＣＭＰして、炭素系材料の少なくとも一部を除去するための研磨剤である。本実施形態に係る研磨剤は、シリカを含む砥粒と、アリルアミン系重合体と、水と、を含有する。本実施形態において、砥粒の含有量に対するアリルアミン系重合体の含有量の質量比（アリルアミン系重合体の含有量／砥粒の含有量）は０．００２～０．４００であり、砥粒は研磨剤中で正の電荷（以下、特に断りが無い限り、表面の電荷を意味する）を有する。

[0038] 炭素系材料の炭素量が６０ａｔｍ％以上であることにより、炭素系材料（例えば、炭素系材料によって形成された炭素系材料膜）が適度な硬さを有するため、砥粒の機械的作用が分散されることが抑制できる。これにより、炭素系材料の研磨速度の低下を抑制できる。炭素系材料の炭素量が９５ａｔｍ％以下であることにより、炭素系材料（例えば炭素系材料膜）が過度に高い硬さを有することが抑制されるため、砥粒の機械的作用が充分に活かされる。これにより、炭素系材料の充分な研磨速度を得ることができる。

[0039] 以上の観点から、本実施形態に係る研磨剤においては、炭素系材料の炭素量が６０～９５ａｔｍ％であることにより、炭素系材料を高い研磨速度で除去できる。炭素系材料の炭素量は、炭素系材料を高い研磨速度で除去する効果を効果的に得る観点から、６５ａｔｍ％以上が好ましく、７０ａｔｍ％以上がより好ましく、７５ａｔｍ％以上が更に好ましく、８０ａｔｍ％以上が特に好ましく、８５ａｔｍ％以上が極めて好ましく、８７ａｔｍ％以上が非常に好ましい。炭素系材料の炭素量は、炭素系材料を高い研磨速度で除去する効果を効果的に得る観点から、９５ａｔｍ％以下が好ましく、９３ａｔｍ％以下がより好ましく、９１ａｔｍ％以下が更に好ましい。

[0040] 炭素系材料の炭素量は、Ｘ線光電子分光法により測定される。Ｘ線光電子分光法による分析は、例えば、アルバック・ファイ株式会社製の「ＰＨＩ－５０００－ＶｅｒｓａＰｒｏｂｅＩＩ」を用いて行うことができる。この場合、Ｘ線源としては、単色ＡＩ－Ｋα線（１４８６．６ｅＶ）を用いること

ができる。測定条件について、例えば、検出角度は４５度、分析面積は２００μｍΦ、電圧は１５ｋＶ、出力は５０Ｗである。炭素量は、Ｃ１ｓ（２８０～３００ｅＶ）のスペクトルを測定し、得られたＣ１ｓのピークトップを２８４．３ｅＶとして帯電補正し、Ｃ１ｓのピーク面積を求めることにより得られる。

[0041] 炭素系材料としては、前記炭素量を満たすものであれば特に制限はない。炭素系材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ノボラック樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂（不飽和ポリエステル樹脂を除く）、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール（ＰＢＯ）、ポリアリルエーテル樹脂、複素環含有樹脂（前記で例示した樹脂を除く）、シリコーン含有樹脂等の樹脂材料などが挙げられる。炭素系材料の形成方法としては、特に制限はないが、蒸着法、スピーンコート法等が挙げられる。炭素系材料の形状は、特に制限はないが、例えば膜状（炭素系材料膜）である。

[0042] 絶縁材料としては、特に制限はなく公知のものを広く使用できる。具体的には、シリコン系絶縁材料等が挙げられる。シリコン系絶縁材料としては、酸化珪素、フルオロシリケートグラス、オルガノシリケートグラス、シリコンオキシナイトライド、水素化シルセスキオキサン等のシリカ系材料；シリコンカーバイド；シリコンナイトライドなどが挙げられる。前記絶縁材料は、リン、ホウ素等の元素がドープされていてもよい。

[0043] ＣＭＰで炭素系材料を除去する場合、研磨剤中で正の電荷を有する砥粒を用いることにより、炭素系材料の研磨速度が高くなり易いと考えられる。また、シリカを含む砥粒は他の種類の砥粒と比較して炭素系材料との親和性が高いため、砥粒と炭素系材料との接触頻度が増加すると考えられる。したがって、シリカを含むと共に研磨剤中で正の電荷を有する砥粒を用いることにより、炭素系材料の研磨速度が高くなると考えられる。

[0044] 一方、シリカを含む砥粒は、絶縁材料に対しても親和性が高い。また、絶縁材料の表面は幅広いｐＨ領域において負の電荷を有するため、研磨剤中で

正の電荷を有する砥粒は、絶縁材料に静電的に吸着する。そのため、シリカを含むと共に研磨剤中で正の電荷を有する砥粒を用いると、炭素系材料のみならず絶縁材料の研磨速度までもが高くなる傾向がある。

[0045] しかしながら、本発明者は、本実施形態に係る研磨剤がアリルアミン系重合体を含有することにより、絶縁材料の研磨速度を大幅に低下できると共に、炭素系材料の研磨速度が若干低下するに留まる、又は、ほとんど変化しないことを見出した。

[0046] 前記の効果は、次のような理由により得られると考えられる。すなわち、アリルアミン系重合体は、炭素系材料よりも優先的に絶縁材料の表面に吸着すると考えられる。そのため、アリルアミン系重合体に起因して生じる保護膜が、炭素系材料よりも絶縁材料の表面に優先的に形成される。これにより、砥粒と絶縁材料との接触頻度が低下することから、絶縁材料の研磨速度が低下すると考えられる。

[0047] 以上より、本実施形態に係る研磨剤によれば、炭素系材料を良好な研磨速度で除去できると共に、炭素系材料を絶縁材料に対して選択的に除去できる。言い換えれば、本実施形態に係る研磨剤によれば、炭素系材料の高い研磨速度が得られると共に、絶縁材料に対する炭素系材料の高い研磨選択比（炭素系材料の研磨速度／絶縁材料の研磨速度）が得られる。

[0048] 以下、本実施形態に係る研磨剤に含まれる成分等について詳細に説明する。

[0049] （砥粒）

本実施形態に係る研磨剤は、シリカを含む砥粒を含有する。砥粒は、研磨剤中で正の電荷を有している。他の種類の砥粒と比較してシリカの炭素系材料への親和性が高いことから、砥粒と炭素系材料との接触頻度が増加すると考えられる。

[0050] 砥粒が研磨剤中で正の電荷を有しているか否かは、研磨剤における砥粒のゼータ電位を測定することにより判断できる。研磨剤における砥粒のゼータ電位を測定し、数値が０ｍＶを超える場合、砥粒が正の電荷を有していると

判断することができる。

[0051] ゼータ電位は、例えば、ベックマンコールター社製の商品名：ＤＥＬＳＡＮＡＮＯ　Ｃで測定できる。ゼータ電位（ζ［ｍＶ］）は、下記の手順により測定できる。まず、ゼータ電位測定装置において測定サンプルの散乱強度が１．０×10^4～５．０×10^4ｃｐｓ（ここで、「ｃｐｓ」とは、「ｃｏｕｎｔｓ　ｐｅｒ　ｓｅｃｏｎｄ」、すなわち、カウント毎秒を意味し、粒子の計数の単位である）となるように研磨剤を純水で希釈してサンプルを得る。そして、サンプルをゼータ電位測定用セルに入れてゼータ電位を測定する。散乱強度を前記範囲に調整するためには、例えば、砥粒が１．７～１．８質量％となるように研磨剤を希釈する。

[0052] 砥粒が研磨剤中で正の電荷を有するように調整する手法としては、砥粒の製造方法を制御する手法、研磨剤のｐＨを調整する手法、砥粒に表面処理を行う手法等が挙げられる。砥粒としてシリカを用いる場合を例に挙げて説明する。一般的なシリカは、液中で負の電荷を有するが、ｐＨを下げることによって正の電荷を有する傾向がある。また、カチオン性基を有するカップリング剤を用いてシリカを表面処理することもできる。

[0053] 前記ゼータ電位は、更に良好な研磨速度及び保存安定性が得られる観点から、１０ｍＶ以上が好ましく、１５ｍＶ以上がより好ましく、１８ｍＶ以上が更に好ましい。前記ゼータ電位の上限は、特に制限はないが、例えば１００ｍＶである。

[0054] シリカとしては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等が挙げられ、中でも、炭素系材料の研磨速度が更に高くなる観点、研磨傷が少ない観点、及び、粒子径の選択が容易である観点から、コロイダルシリカが好ましい。

[0055] 砥粒は、シリカ以外を含むことができる。例えば、砥粒は、アルミナ、セリア、ジルコニア、セリウムの水酸化物、樹脂等の粒子を含んでいてもよい。また、砥粒は、シリカ粒子の表面にシリカ粒子以外の粒子を付着させた複合粒子を含んでいてもよく、シリカ粒子以外の粒子の表面にシリカ粒子を付着させた複合粒子を含んでいてもよい。砥粒は、一種類単独で又は二種類以

上を組み合わせて使用できる。

[0056] シリカの含有量は、炭素系材料の研磨速度が更に高くなる観点から、砥粒の全質量基準で、５０質量％を超えることが好ましく、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く、９５質量％以上が非常に好ましい。

[0057] シリカの含有量は、充分な機械的研磨力が得られ易く、炭素系材料の研磨速度が更に高くなる観点から、研磨剤１００質量部に対し、０．００５質量部以上が好ましく、０．０５質量部以上がより好ましく、０．１０質量部以上が更に好ましく、０．１５質量部以上が特に好ましい。シリカの含有量は、研磨剤の粘度上昇を避け易い観点、砥粒の凝集を避け易い観点、研磨傷が低減され易い観点、研磨剤の取り扱いが容易である観点等から、研磨剤１００質量部に対し、１５質量部以下が好ましく、１０質量部以下がより好ましく、５質量部以下が更に好ましく、３質量部以下が特に好ましい。

[0058] 砥粒の含有量は、砥粒を含まない場合の炭素系材料の研磨速度と比較して充分有意な炭素系材料の研磨速度が得られ易い観点から、研磨剤１００質量部に対し、０．０１質量部以上が好ましく、０．０５質量部以上がより好ましく、０．１質量部以上が更に好ましい。砥粒の含有量は、炭素系材料の研磨速度を向上させつつ、砥粒の分散安定性が良好である観点から、研磨剤１００質量部に対し、１０質量部以下が好ましく、６質量部以下がより好ましく、４質量部以下が更に好ましく、３質量部以下が特に好ましい。

[0059] 砥粒の平均粒子径は、充分な機械的研磨力が得られ易く、炭素系材料の研磨速度が更に高くなる観点から、１０ｎｍ以上が好ましく、３０ｎｍ以上がより好ましく、４０ｎｍ以上が更に好ましい。砥粒の平均粒子径は、砥粒の分散安定性が良好である観点から、２００ｎｍ以下が好ましく、１２０ｎｍ以下がより好ましく、１００ｎｍ以下が更に好ましく、９０ｎｍ以下が特に好ましい。

[0060] 砥粒の平均粒子径は、光子相関法で測定できる。具体的には例えば、マルバーンインスツルメンツ社製の装置名：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等で平均粒子径を測定できる。Ｎ５を用いた測定方法は、以下のとおりである。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（Ｌは「リットル」を示す。以下同じ）入れた後、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に設定し、２５℃において測定を行うことにより得られる値を砥粒の平均粒子径として採用できる。

[0061] （重合体）

本実施形態に係る研磨剤は、アリルアミン系重合体を含有する。本明細書において「アリルアミン系重合体」とは、アリルアミン系化合物を含む単量体を重合して得られる構造単位を有する重合体として定義される。本明細書において「アリルアミン系化合物」とは、アリル基及びアミノ基を有する化合物として定義される。アリルアミン系重合体は、アリルアミン系化合物のみを重合して得られる構造単位を有していてもよく、アリルアミン系化合物と、アリルアミン系化合物以外の化合物とを共重合して得られる構造単位を有していてもよい。アリルアミン系化合物は、一種類又は二種類以上を組み合わせて使用できる。

[0062] アリルアミン系重合体の重量平均分子量は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、５００以上が好ましく、８００以上がより好ましく、１０００以上が更に好ましい。アリルアミン系重合体の重量平均分子量は、粘度が過剰に高くなることが抑制されて良好な保存安定性が得られる観点から、３００００以下が好ましく、２００００以下がより好ましく、１５０００以下が更に好ましい。

[0063] アリルアミン系重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ：Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）を用いて、以下の条件で測定できる。

[0064] ［条件］

試料：２０μＬ

標準ポリエチレングリコール：ポリマー・ラボラトリー社製標準ポリエチレングリコール（分子量：１０６、１９４、４４０、６００、１４７０、４１００、７１００、１０３００、１２６００、２３０００）

検出器：昭和電工株式会社製、ＲＩ－モニター、商品名「Ｓｙｏｄｅｘ－ＲＩ　ＳＥ－６１」

ポンプ：株式会社日立製作所製、商品名「Ｌ－６０００」

カラム：昭和電工株式会社製、商品名「ＧＳ－２２０ＨＱ」、「ＧＳ－６２０ＨＱ」をこの順番で連結して使用

溶離液：０．４ｍｏｌ／Ｌの塩化ナトリウム水溶液

測定温度：３０℃

流速：１．００ｍＬ／ｍｉｎ

測定時間：４５ｍｉｎ

[0065] アリルアミン系重合体の含有量は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、研磨剤１００質量部に対し、０．００１質量部以上が好ましく、０．００３質量部以上がより好ましく、０．００４質量部以上が更に好ましく、０．００５質量部以上が特に好ましい。アリルアミン系重合体の含有量は、炭素系材料の研磨速度が低下することを抑制し、絶縁材料に対する炭素系材料の研磨速度比を高く保持し易い観点から、研磨剤１００質量部に対し、０．４００質量部以下が好ましく、０．３００質量部以下がより好ましく、０．２００質量部以下が更に好ましく、０．１００質量部以下が特に好ましい。

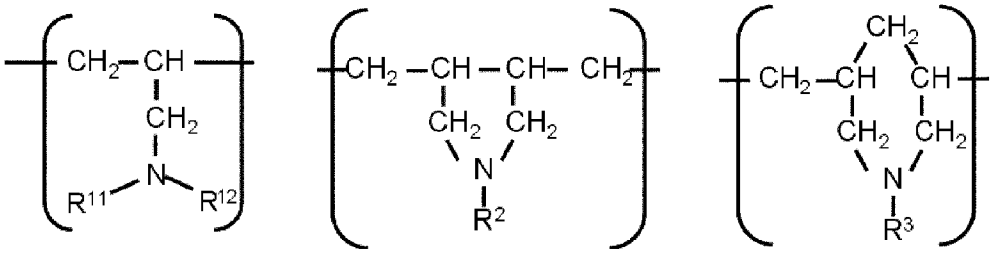
[0066] 砥粒の含有量に対するアリルアミン系重合体の含有量の質量比は、炭素系材料を絶縁材料に対して選択的に除去する観点から、０．００２以上である。前記質量比は、炭素系材料を絶縁材料に対して選択的に除去し易い観点から、０．００３以上が好ましく、０．００５以上がより好ましい。

[0067] 砥粒の含有量に対するアリルアミン系重合体の含有量の質量比は、炭素系材料を良好な研磨速度で除去する観点から、０．４００以下である。前記質量比は、炭素系材料を良好な研磨速度で除去し易い観点から、０．３００以

下が好ましく、０．２００以下がより好ましい。

[0068] アリルアミン系重合体は、炭素系材料を絶縁材料に対して更に選択的に除去する観点から、当該重合体の分子中に、下記一般式（Ｉ）で表される構造単位、下記一般式（ＩＩ）で表される構造単位、下記一般式（ＩＩＩ）で表される構造単位、下記一般式（ＩＶ）で表される構造単位、及び、下記一般式（Ｖ）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種を有することが好ましい。

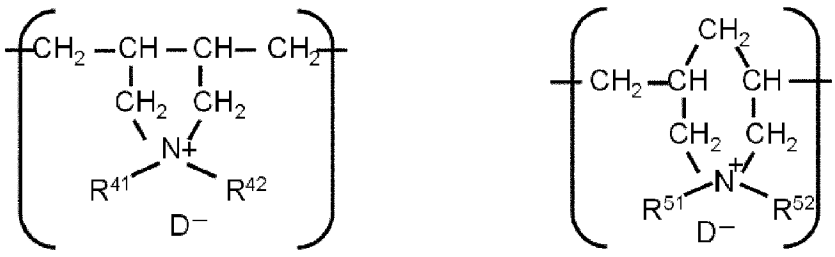
[化3]



（Ｉ） （ＩＩ） （ＩＩＩ）

［式中、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアラルキル基を示し、当該アルキル基及びアラルキル基は、水酸基を有していてもよく、アミノ基及び含窒素環は、各々独立に酸付加塩を形成していてもよく、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。］

[化4]



（ＩＶ） （Ｖ）

［式中、Ｒ^{41}及びＲ^{42}は、各々独立にアルキル基又はアラルキル基を示し、当該アルキル基及びアラルキル基は、水酸基を有していてもよく、Ｒ^{51}及びＲ^{52}は、各々独立にアルキル基又はアラルキル基を示し、Ｄ$^{-}$は、一価の陰イ

オンを示す。R^{41}及びR^{42}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。R^{51}及びR^{52}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。]

[0069] アリルアミン系重合体は、構造単位（Ｉ）～（Ｖ）として、一種類を単独で有していてもよく、二種類以上を有していてもよい。分子中における構造単位（Ｉ）～（Ｖ）の総数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、５以上が好ましく、７以上がより好ましく、１０以上が更に好ましい。ここで、分子中における構造単位（Ｉ）～（Ｖ）の総数は、研磨剤に含まれるアリルアミン系重合体の平均値である。

[0070] 一般式（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）におけるR^{11}、R^{12}、R^{2}及びR^{3}のアルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、１以上が好ましい。アルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、１０以下が好ましく、７以下がより好ましく、５以下が更に好ましく、４以下が特に好ましい。

[0071] R^{11}、R^{12}、R^{2}及びR^{3}のアルキル基は、水酸基を有していてもよい。R^{11}、R^{12}、R^{2}及びR^{3}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、シクロヘキシル基、これらの水酸基付加物（３－ヒドロキシプロピル基等）などが挙げられる。

[0072] アラルキル基とは、アルキル基の水素原子の１つがアリール基で置換されている基をいう。ここで、一般式（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）において、R^{11}、R^{12}、R^{2}及びR^{3}のアラルキル基を構成するアルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。アラルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、７～１０が好ましい。

[0073] R^{11}、R^{12}、R^{2}及びR^{3}のアラルキル基は、水酸基を有していてもよい。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルヘキシル基、これらの水酸基付加物等が挙げられる。

[0074] 一般式（Ｉ）中のアミノ基、並びに、一般式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）中の含窒素環は酸付加塩を形成していてもよい。酸付加塩としては、塩酸塩、臭化水素酸塩、酢酸塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、アミド硫酸塩、メタンスルホン酸塩等が挙げられる。これらの中でも、絶縁材料に対する炭素系材料の更に高い研磨速度比が得られる観点から、塩酸塩、酢酸塩及びアミド硫酸塩が好ましい。

[0075] R^{11}、R^{12}、R^{2}及びR^{3}は、前記の中でも、絶縁材料（例えば酸化珪素）との濡れ性が良好である観点から、水素原子、メチル基及びエチル基が好ましい。

[0076] 一般式（Ｉ）、（ＩＩ）又は（ＩＩＩ）で表される構造単位を有するアリルアミン系重合体の中でも、絶縁材料に対する炭素系材料の更に高い研磨選択比が得られる観点から、アリルアミン重合体及びジアリルアミン重合体が好ましい。同様の観点から、酸付加塩を含む構造単位としては、ジアリルアミン塩酸塩、メチルジアリルアミン塩酸塩、エチルジアリルアミン塩酸塩、メチルジアリルアミン酢酸塩及びメチルジアリルアミンアミド硫酸塩が好ましい。

[0077] 一般式（ＩＶ）及び（Ｖ）におけるR^{41}、R^{42}、R^{51}及びR^{52}のアルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。R^{41}及びR^{42}のアルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、１以上が好ましい。R^{41}及びR^{42}のアルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、１０以下が好ましく、７以下がより好ましく、４以下が更に好ましい。R^{51}及びR^{52}のアルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、１以上が好ましい。R^{51}及びR^{52}のアルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、１０以下が好ましく、７以下がより好ましく、４以下が更に好ましい。

[0078] R^{41}及びR^{42}のアルキル基は、水酸基を有していてもよい。R^{41}及びR^{42}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、シクロヘキ

シル基、これらの水酸基付加物（３－ヒドロキシプロピル基等）などが挙げられる。

[0079] R^{51}及びR^{52}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0080] 一般式（ＩＶ）及び（Ｖ）におけるR^{41}、R^{42}、R^{51}及びR^{52}のアラルキル基を構成するアルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。アラルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、７～１０が好ましい。

[0081] R^{41}及びR^{42}のアラルキル基は、水酸基を有していてもよい。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、これらの水酸基付加物等が挙げられる。

[0082] R^{51}及びR^{52}のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等が挙げられる。

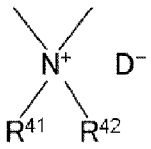
[0083] R^{41}、R^{42}、R^{51}及びR^{52}は、前記の中でも、絶縁材料（例えば酸化珪素）との濡れ性が良好である観点から、メチル基、ベンジル基及びフェネチル基が好ましい。

[0084] 一般式（ＩＶ）及び（Ｖ）におけるD^-としては、Cl^-、Br^-、I^-等のハロゲンイオン；メチルサルフェートイオン、エチルサルフェートイオン、ジメチルサルフェートイオン等のアルキルサルフェートイオンなどが挙げられる。

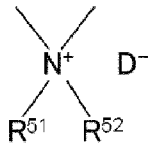
[0085] 一般式（ＩＶ）において下記一般式（ＩＶａ）で表される部分構造、及び、一般式（Ｖ）において下記一般式（Ｖａ）で表される部分構造としては、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアンモニウム塩、Ｎ－アルキル－Ｎ－ベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。Ｎ，Ｎ－ジアルキルアンモニウム塩としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムハライド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアンモニウムハライド、Ｎ，Ｎ－ジプロピルアンモニウムハライド、Ｎ，Ｎ－ジブチルアンモニウムハライド等のＮ，Ｎ－ジアルキルアンモニウムハライド；Ｎ，Ｎ－ジメ

チルアンモニウムメチルサルフェート、Ｎ，Ｎ－メチルエチルアンモニウムエチルサルフェート等のＮ，Ｎ－ジアルキルアンモニウムアルキルサルフェートなどが挙げられる。Ｎ－アルキル－Ｎ－ベンジルアンモニウム塩としては、Ｎ－メチル－Ｎ－ベンジルアンモニウムハライド、Ｎ－エチル－Ｎ－ベンジルアンモニウムハライド等のＮ－アルキル－Ｎ－ベンジルアンモニウムハライドなどが挙げられる。前記部分構造のハライドとしては、クロリド、ブロミド、ヨージド等が挙げられる。これらの部分構造を有する構造単位の中でも、絶縁材料に対する炭素系材料の更に高い研磨速度比が得られる観点から、Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムクロリド及びＮ，Ｎ－メチルエチルアンモニウムエチルサルフェートが好ましい。

[化5]



（IVa）



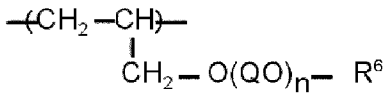
（Va）

[0086] アリルアミン系重合体は、アリルアミン系化合物と、アリルアミン系化合物以外の化合物とを共重合して得られる構造を有していてもよい。アリルアミン系重合体は、例えば、一般式（Ｉ）で表される構造単位、一般式（ＩＩ）で表される構造単位、及び、一般式（ＩＩＩ）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種の構造単位を与える単量体と、アリルアミン系化合物以外の単量体とを共重合して得られる構造を有していてもよい。

[0087] アリルアミン系重合体は、下記一般式（ＶＩ）で表される構造単位、下記式（ＶＩＩ）で表される構造単位、下記一般式（ＶＩＩＩ）で表される構造単位、及び、下記一般式（ＩＸ）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種を更に有していてもよい。例えば、アリルアミン系重合

体は、一般式（Ｉ）で表される構造単位、一般式（ＩＩ）で表される構造単位、一般式（ＩＩＩ）で表される構造単位、一般式（ＩＶ）で表される構造単位、及び、一般式（Ｖ）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種の構造単位と、下記一般式（ＶＩ）で表される構造単位、下記式（ＶＩＩ）で表される構造単位、下記一般式（ＶＩＩＩ）で表される構造単位、及び、下記一般式（ＩＸ）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種の構造単位とを有していてもよい。

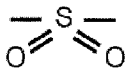
[0088] [化6]



（ＶＩ）

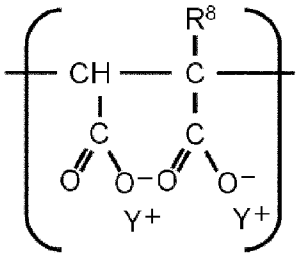
［式（ＶＩ）において、Ｑは、アルキレン基を示し、Ｒ^{6}は、水素原子又はアルキル基を示し、ｎは、０～３０の平均付加モル数を示す。］

[0089] [化7]



（ＶＩＩ）

[0090] [化8]

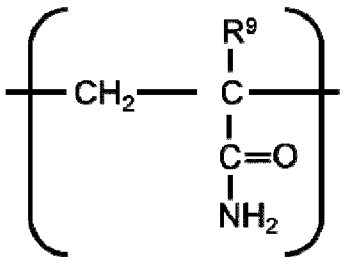


（ＶＩＩＩ）

［式（ＶＩＩＩ）において、Ｒ^{8}は、水素原子又はアルキル基を示し、Ｙ$^{+}$は、陽イオンを示す。］

[0091]

[化9]



（IX）

［式（ＩＸ）において、Ｒ[9]は、水素原子又はアルキル基を示す。］

[0092] ｎが０のとき、一般式（ＶＩ）で表される構造単位を与える単量体としては、アリルアルコール等が挙げられる。ｎが１～３０のとき、一般式（ＶＩ）で表される構造単位を与える単量体としては、（ポリ）オキシアルキレンモノアリルエーテル、（ポリ）オキシアルキレンモノアリルモノメチルエーテル等が挙げられる。この場合、前記Ｑで示されるアルキレン基としては、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、炭素数２～３の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基が好ましく、エチレン基、トリメチレン基及びプロピレン基がより好ましい。アルキレン基は、一種類単独で又は二種類以上を組み合わせて導入されてもよい。Ｒ[6]としては、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、水素原子及びメチル基が好ましい。

[0093] 一般式（ＶＩ）で表される構造単位を有するアリルアミン系重合体としては、絶縁材料に対する炭素系材料の研磨速度比が更に高くなる観点から、ジアリルメチルアミン塩酸塩アリルアルコール共重合体が好ましい。

[0094] 式（ＶＩＩ）で表される構造単位を与える単量体としては、二酸化硫黄等が挙げられる。式（ＶＩＩ）で表される構造単位を有するアリルアミン系重合体としては、絶縁材料に対する炭素系材料の更に高い研磨速度比が得られる観点から、ジアリルアミン塩酸塩二酸化硫黄共重合体が好ましい。

[0095] 一般式（ＶＩＩＩ）におけるＲ[8]としては、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、水素原子及びメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。Ｙ[+]としては、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン；水素イオン；アンモニウムイオンなどが挙げられる。

[0096] 一般式（ＶＩＩＩ）で表される構造単位を与える単量体としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸、２－アリルマロン酸等が挙げられ、中でも、絶縁材料の研磨速度を低減し易い観点、及び、研磨剤中におけるアリルアミン系重合体の分散性が良好である観点から、マレイン酸が好ましい。

[0097] 一般式（ＶＩＩＩ）で表される構造単位を有するアリルアミン系重合体としては、絶縁材料に対する炭素系材料の更に高い研磨速度比が得られる観点から、ジアリルアミン塩酸塩マレイン酸共重合体、及び、ジアリルアミンアミド硫酸塩マレイン酸共重合体が好ましい。

[0098] 一般式（ＩＸ）におけるR^9としては、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、水素原子及びメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。一般式（ＩＸ）で表される構造単位を与える単量体としては、アクリルアミド等が挙げられる。

[0099] 一般式（ＩＸ）で表される構造単位を有するアリルアミン系重合体としては、絶縁材料に対する炭素系材料の更に高い研磨速度比が得られる観点から、ジアリルメチルアンモニウムクロリドアクリルアミド共重合体、及び、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドアクリルアミド共重合体が好ましい。

[0100] アリルアミン系重合体としては、絶縁材料に対する炭素系材料の更に高い研磨速度比が得られる観点から、メチルジアリルアミンアミド硫酸塩重合体、アリルアミン重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドアクリルアミド共重合体、及び、ジアリルアミン塩酸塩二酸化硫黄共重合体が好ましい。

[0101] （水）

本実施形態に係る研磨剤は水を含有する。水は、他の成分の分散媒、又は、溶媒として用いられる。水としては、他の成分の作用を阻害することを防止するために不純物を可能な限り含有しないものが好ましい。具体的には、水としては、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルタを通して異物を除去した純水及び超純水、並びに、蒸留水が好ましい。

[0102] （添加剤）

本実施形態に係る研磨剤は、研磨剤中の砥粒の分散性の向上、研磨剤の化学的安定性の向上、研磨速度の向上等の目的で、砥粒、アリルアミン系重合体及び水以外の成分を更に含有してもよい。このような成分としては、有機溶媒、酸成分、腐食防止剤、消泡剤等の添加剤が挙げられる。添加剤の研磨剤中の含有量は、研磨剤の特性を損なわない範囲で任意に決定できる。

[0103] ［有機溶媒］

本実施形態に係る研磨剤は、有機溶媒を含有してもよい。研磨剤が有機溶媒を含有することにより、研磨速度比を調整できると共に研磨剤の濡れ性を向上させることができる。有機溶媒としては、特に制限はないが、２０℃で液状の溶媒が好ましい。１００ｇの水（２０℃）に対する有機溶媒の溶解度は、研磨剤を高濃縮化する観点から、３０ｇ以上が好ましく、５０ｇ以上がより好ましく、１００ｇ以上が更に好ましい。有機溶媒は、一種類又は二種類以上を組み合わせて使用できる。

[0104] 有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の炭酸エステル類；ブチロラクトン、プロピロラクトン等のラクトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモ

ノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル等のグリコールジエーテル類などの、グリコール類の誘導体などが挙げられる。中でも、表面張力が低い観点から、グリコール類、及び、グリコール類の誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、表面張力が更に低い観点から、グリコールモノエーテル類がより好ましい。

[0105] 本実施形態に係る研磨剤が有機溶媒を含有する場合、有機溶媒の含有量は、炭素系材料に対する研磨剤の濡れ性が低下することを抑制する観点から、研磨剤１００質量部に対して、０．１００質量部以上が好ましく、０．５０

０質量部以上がより好ましく、１．０００質量部以上が更に好ましい。有機溶媒の含有量は、分散安定性に優れる観点から、研磨剤１００質量部に対して、１５．０００質量部以下が好ましく、１０．０００質量部以下がより好ましく、５．０００質量部以下が更に好ましい。

[0106] ［酸成分］

本実施形態に係る研磨剤は、酸成分を含有してもよい。本実施形態に係る研磨剤が酸成分を含有してｐＨが制御されることにより、研磨剤の液状安定性を高めることができると共に被研磨面を更に良好に平坦化できる。酸成分は、水系分散体の分散性、安定性及び研磨速度を更に向上させることができる観点から、有機酸及び無機酸からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。有機酸としては、特に制限はないが、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、２－メチル酪酸、ｎ－ヘキサン酸、３，３－ジメチル酪酸、２－エチル酪酸、４－メチルペンタン酸、ｎ－ヘプタン酸、２－メチルヘキサン酸、ｎ－オクタン酸、２－エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等が挙げられる。無機酸としては、特に制限はないが、塩酸、硫酸、硝酸、クロム酸等が挙げられる。

[0107] （研磨剤のｐＨ）

本実施形態に係る研磨剤のｐＨは、充分な機械的研磨力が得られ易く炭素系材料の研磨速度が更に向上する観点から、１．０以上が好ましく、１．５以上がより好ましく、２．０以上が更に好ましく、２．３以上が特に好ましい。研磨剤のｐＨは、砥粒の良好な分散安定性が得られる観点から、８．０以下が好ましく、５．０以下がより好ましく、４．０以下が更に好ましく、３．５以下が特に好ましく、３．０以下が極めて好ましい。研磨剤のｐＨは、例えば、前記酸成分；アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムヒドリド）等の塩基成分などにより調整してもよい。ｐＨは液温２５℃におけるｐＨと定義する。

[0108] 研磨剤のｐＨは、一般的なガラス電極を用いたｐＨメータによって測定できる。具体的には、例えば、株式会社堀場製作所の商品名：Ｍｏｄｅｌ（Ｆ－５１）を使用できる。フタル酸塩ｐＨ標準液（４．０１）と、中性リン酸塩ｐＨ標準液（ｐＨ６．８６）と、ホウ酸塩ｐＨ標準液（ｐＨ９．１８）とをｐＨ標準液として用い、ｐＨメータを３点校正した後、ｐＨメータの電極を研磨剤に入れて、２ｍｉｎ以上経過して安定した後の値を測定することにより得られる。このとき、標準緩衝液及び研磨剤の液温は、例えば、２５℃である。

[0109] 研磨剤の配合方法及び希釈方法は、特に制限はなく、例えば、翼式攪拌機による攪拌、又は、超音波分散等で各成分を分散又は溶解させることができる。水に対する各成分の混合順序は限定されない。

[0110] 本実施形態に係る研磨剤は、砥粒と、アリルアミン系重合体と、水とを少なくとも含む一液式研磨剤として保存してもよく、スラリ（第一の液）と、添加液（第二の液）とを有する複数液式研磨剤として保存してもよい。複数液式研磨剤では、スラリと添加液とを混合して前記研磨剤となるように前記研磨剤の構成成分がスラリと添加液とに分けられる。スラリは、例えば、砥粒及び水を少なくとも含む。添加液は、例えば、アリルアミン系重合体及び水を少なくとも含む。有機溶媒、酸成分、腐食防止剤、消泡剤等の添加剤は、スラリ及び添加液のうち添加液に含まれることが好ましい。なお、研磨剤の構成成分は、三液以上に分けて保存してもよい。

[0111] 複数液式研磨剤においては、研磨直前又は研磨時にスラリ及び添加液が混合されて研磨剤が調製されてもよい。複数液式研磨剤におけるスラリと添加液とをそれぞれ研磨定盤上へ供給し、研磨定盤上においてスラリ及び添加液が混合されて得られる研磨剤を用いて被研磨面を研磨してもよい。

[0112] ＜研磨剤用貯蔵液＞

本実施形態に係る研磨剤用貯蔵液は、前記研磨剤を得るための貯蔵液であり、研磨剤用貯蔵液を水で希釈することにより前記研磨剤が得られる。研磨剤用貯蔵液は、水の量を使用時よりも減じて保管されており、使用前又は使

用時に水で希釈されて前記研磨剤として用いられる。研磨剤用貯蔵液は、水の含有量が前記研磨剤よりも少ない点で前記研磨剤と異なっている。希釈倍率は、例えば１．５倍以上である。

[0113] ＜研磨方法＞

次に、本実施形態に係る研磨方法について説明する。

[0114] 本実施形態に係る研磨方法では、炭素系材料及び絶縁材料を有する基体をＣＭＰして、炭素系材料を絶縁材料に対して選択的に研磨する。基体は、例えば、表面に凹部及び凸部を有する絶縁材料（例えば絶縁膜）と、絶縁材料の形状に沿って絶縁材料上に形成された炭素系材料とを有する。本実施形態に係る研磨方法の研磨は、配線板における炭素系材料の少なくとも一部を除去する研磨であってもよい。

[0115] 本実施形態に係る研磨方法は、例えば、研磨工程として、一液式研磨剤を用いて基体をＣＭＰして、炭素系材料の少なくとも一部を除去するＣＭＰ工程を備えていてもよく、複数液式研磨剤におけるスラリと添加液を混合して得られる研磨剤を用いて基体をＣＭＰして、炭素系材料の少なくとも一部を除去するＣＭＰ工程を備えていてもよく、研磨剤用貯蔵液を水で希釈して得られる研磨剤を用いて基体をＣＭＰして、炭素系材料の少なくとも一部を除去するＣＭＰ工程を備えていてもよい。ＣＭＰ工程では、例えば、炭素系材料を研磨して絶縁材料が露出したときに研磨が停止されてもよい。

[0116] 本実施形態に係る研磨方法は、ＣＭＰ工程の前に、Ｘ線光電子分光法により測定される炭素量が６０～９５ａｔｍ％である炭素系材料と、絶縁材料と、を有する基体を用意する工程を備えていてもよい。

[0117] 複数液式研磨剤を用いる場合、本実施形態に係る研磨方法は、ＣＭＰ工程の前に、複数液式研磨剤におけるスラリと添加液とを混合して研磨剤を得る研磨剤調製工程を備えていてもよい。研磨剤用貯蔵液を用いる場合、本実施形態に係る研磨方法は、ＣＭＰ工程の前に、研磨剤用貯蔵液を水で希釈して研磨剤を得る研磨剤調製工程を備えていてもよい。

[0118] ＣＭＰ工程では、例えば、基体の被研磨面を研磨定盤の研磨布（研磨パッ

ド）に押しあて、被研磨面と研磨布との間に研磨剤を供給して、基体の裏面（被研磨面と反対の面）に所定の圧力を加えた状態で、基体を研磨定盤に対して相対的に動かすことにより被研磨面を研磨する。

[0119] 研磨装置としては、例えば、回転数を変更可能なモータ等が取り付けてあると共に研磨布を貼り付け可能な定盤と、基体を保持するホルダーとを有する一般的な研磨装置を使用できる。研磨布としては、特に制限はないが、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂等が使用できる。研磨条件には、特に制限はないが、基体が飛び出さないように定盤の回転速度は２００ｒｐｍ（＝ｍｉｎ$^{-1}$）以下の低回転が好ましい。例えば、研磨している間、研磨布には研磨剤をポンプ等で連続的に供給する。供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨剤で覆われると共に、研磨の進行により生じる生成物が連続的に排出されることが好ましい。

[0120] 研磨布の表面状態を常に同一にしてＣＭＰを行うために、本実施形態に係る研磨方法は、ＣＭＰ工程の前に研磨布のコンディショニング工程を備えることが好ましい。例えば、ダイヤモンド粒子のついたドレッサを用いて、少なくとも水を含む液で研磨布のコンディショニングを行う。本実施形態に係る研磨方法は、ＣＭＰ工程後に、基体洗浄工程を備えることが好ましい。研磨終了後の基体は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて、基体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。また、市販の洗浄液を基体表面に流しつつ、ポリウレタンでできたブラシを回転させながら当該ブラシを基体に一定の圧力で押し付けて基体上の付着物を除去する、公知の洗浄方法により洗浄した後に乾燥させることがより好ましい。

[0121] 本実施形態に係る研磨剤によれば、Ｘ線光電子分光法により測定される炭素量が６０～９５ａｔｍ％である炭素系材料と、絶縁材料と、を有する基体をＣＭＰして、炭素系材料の少なくとも一部を除去できる。また、本実施形態に係る研磨剤は、絶縁材料の研磨速度を充分に小さくできる。そのため、炭素系材料及び絶縁材料を有する基体をＣＭＰして、炭素系材料の少なくとも一部を除去し、絶縁材料の一部が露出した後には研磨がほとんど進行しな

い研磨を行うことができる。このような研磨剤は、当業者が理解できる用語として、「炭素系材料を除去し、絶縁材料が露出した段階で研磨を停止できる研磨剤」と言い換えることができる。

[0122] 本実施形態に係る研磨剤は、前記のような特長を利用して、絶縁材料に対する炭素系材料の高い研磨速度比を必要とする研磨方法に用いることができる。具体的には、ダブルパターニング用途が挙げられる。図２を用いて本実施形態に係る研磨方法を説明する。

[0123] まず、基板１１と、所定のパターンを有すると共に基板１１上に形成された酸化珪素１２と、を有する基体を用意する（図２（ａ））。基板１１及び酸化珪素１２上に炭素系材料１３を塗布及び硬化して形成する（図２（ｂ））。炭素系材料１３の表面には、酸化珪素１２のパターンと同様のパターンが形成される。このような炭素系材料１３は、一般に犠牲膜と称されることもある。

[0124] 次に、酸化珪素１２が露出するまで炭素系材料１３の表層部をＣＭＰして、酸化珪素１２の表面及び炭素系材料１３の表面により構成される表面を平坦化する（図２（ｃ））。ＣＭＰプロセスにより充分に平坦化された基体の表面は、フォトレジスト塗布時に形成される凹凸が少なく、焦点深度が低下し難いと共に歩留まりが低下し難い。また、酸化珪素１２が露出した後に酸化珪素１２が研磨されることが抑えられるため、基体の表面を均一に仕上げることができる。なお、図２（ｃ）の工程の後、フォトレジスト塗布前に反射防止膜（ＢＡＲＣ膜）を形成してもよい。

[0125] 続いて、フォトレジスト１４を酸化珪素１２及び炭素系材料１３の表面に均一に塗布する（図２（ｄ））。そして、露光装置を用いてマスクパターンをフォトレジスト１４に転写する。パターン転写後の基体を熱処理した後、フォトレジスト１４の不要な部分を除去するために現像処理する（図２（ｅ））。

[0126] 次に、プラズマ化したガス等を用いたドライエッチングにより、酸化珪素１２におけるフォトレジスト１４間に露出した部分を除去する（図２（ｆ）

）。そして、エタノールアミン類及び有機溶媒を組合せた溶液等を用いてフォトレジスト１４を剥離処理する（図２（ｇ））。さらに、ウエットエッチングにより炭素系材料１３を除去する（図２（ｈ））。以上により、酸化珪素１２の初期パターン（図２（ａ））のピッチの半分のラインアンドスペースのパターンが形成される。

[0127] 炭素系材料及び絶縁材料の研磨速度は、ダブルパターニング用途に好適である観点から下記の研磨速度が好ましい。炭素系材料の研磨速度は、研磨時間を短縮する観点から、１００ｎｍ／ｍｉｎ以上が好ましく、１５０ｎｍ／ｍｉｎ以上がより好ましい。炭素系材料の研磨速度は、炭素系材料の凹部の過剰な研磨が進むことが抑制されて平坦性が更に向上する観点、及び、研磨時間を調整することが容易である観点から、１０００ｎｍ／ｍｉｎ以下が好ましく、６００ｎｍ／ｍｉｎ以下がより好ましく、５００ｎｍ／ｍｉｎ以下が更に好ましい。絶縁材料の研磨速度は、研磨時間を調整することが容易である観点から、４ｎｍ／ｍｉｎ以下が好ましく、３ｎｍ／ｍｉｎ以下がより好ましい。

[0128] 絶縁材料に対する炭素系材料の研磨速度比は、絶縁材料の研磨が進むことが抑制されて基体の表面を均一に仕上げることが容易である観点から、５０以上が好ましく、７０以上がより好ましい。前記研磨速度比は、例えば、基板上に形成された炭素系材料を有するブランケットウエハと、基板上に形成された絶縁材料を有するブランケットウエハとを研磨したときの研磨速度比である。また、前記研磨速度比は、例えば、基板上に平坦に形成された炭素系材料を有するブランケットウエハ、及び、基板上に平坦に形成された絶縁材料を有するブランケットウエハのそれぞれを同一の研磨布、同一の回転数及び同一の荷重で研磨することにより評価できる。

実施例

[0129] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0130] ＜研磨剤の調製＞

（実施例１）

リンゴ酸（酸成分）０．５００質量部と、メチルジアリルアミンアミド硫酸塩重合体（ニットーボーメディカル株式会社製、ＰＡＳ－２２ＳＡ－４０、重量平均分子量：１７０００。式（ＩＩ）の構造単位を有する。以下、「アリルアミン系重合体１」という）０．００５質量部とを容器に入れた。さらに、超純水Ｘ質量部を注いだ後に攪拌して各成分を溶解させた。次に、平均粒子径が７０ｎｍであるコロイダルシリカ１を１．０００質量部添加して研磨剤１００質量部を得た。砥粒の表面は、研磨剤中において正に帯電していた。なお、超純水の配合量Ｘ質量部は、研磨剤が１００質量部になるよう計算して調整した。実施例１の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、５９．４ｍＶであった。

[0131] （実施例２）

有機溶媒としてプロピレングリコールモノプロピルエーテル４．０００質量部を加えた以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。実施例２の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、２９．７ｍＶであった。

[0132] （実施例３）

アリルアミン系重合体として、アリルアミン系重合体１に代えて、アリルアミン重合体（ニットーボーメディカル株式会社製、ＰＡＡ－０１、重量平均分子量：１６００。式（Ｉ）の構造単位を有する。以下、「アリルアミン系重合体２」という）０．００５質量部を用いたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。実施例３の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、１８．９ｍＶであった。

[0133] （実施例４）

アリルアミン系重合体として、アリルアミン系重合体１に代えて、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドアクリルアミド共重合体（ニットーボーメディカル株式会社製、ＰＡＳ－Ｊ－８１、重量平均分子量：２００００。式（ＩＶ）及び式（ＩＸ）の構造単位を有する。以下、「アリルアミン系重合体３」という）０．００５質量部を用いたこと以外は実施例１と同様にし

て研磨剤を得た。実施例４の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、３５．７ｍＶであった。

[0134] （実施例５）

アリルアミン系重合体として、アリルアミン系重合体１に代えて、ジアリルアミン塩酸塩二酸化硫黄共重合体（ニットーボーメディカル株式会社製、ＰＡＳ－９２、重量平均分子量：２００００。式（ＩＩ）及び式（ＶＩＩ）の構造単位を有する。以下、「アリルアミン系重合体４」という）０．００５質量部を用いたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。実施例５の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、２７．７ｍＶであった。

[0135] （実施例６）

砥粒の含有量を１．０００質量部から０．２００質量部に変えたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。実施例６の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、５４．３ｍＶであった。

[0136] （実施例７）

アリルアミン系重合体１の含有量を０．００５質量部から０．０５０質量部に変えたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。実施例７の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、５５．３ｍＶであった。

[0137] （実施例８）

砥粒の含有量を１．０００質量部から２．０００質量部に変えたこと、及び、アリルアミン系重合体１の含有量を０．００５質量部から０．４５０質量部に変えたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。実施例８の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、５４．８ｍＶであった。

[0138] （比較例１）

アリルアミン系重合体を用いないこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。比較例１の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、１４．１ｍＶであった。

[0139] （比較例２）

砥粒としてシリカに代えてアルミナを用いたこと以外は実施例１と同様に

して研磨剤を得た。比較例２の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、３７．２ｍＶであった。

[0140] （比較例３）

砥粒としてシリカに代えてセリア（酸化セリウム）を用いたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。比較例３の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、４７．８ｍＶであった。

[0141] （比較例４）

アリルアミン系重合体１に代えて、ポリビニルピロリドン０．００５質量部を用いたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。比較例４の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、４．６ｍＶであった。

[0142] （比較例５）

アリルアミン系重合体１に代えて、ポリアクリルアミド０．００５質量部を用いたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。比較例５の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、３．９ｍＶであった。

[0143] （比較例６）

アリルアミン系重合体の含有量を０．００５質量部から０．４５０質量部に変えたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。比較例６の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、５０．０ｍＶであった。

[0144] （比較例７）

アリルアミン系重合体の含有量を０．００５質量部から０．００１質量部に変えたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。比較例７の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、３９．６ｍＶであった。

[0145] （比較例８）

コロイダルシリカ１に代えて、表面がスルホン酸修飾されたコロイダルシリカ２（平均粒子径：７０ｎｍ）を１．０００質量部用いたこと以外は実施例１と同様にして研磨剤を得た。比較例８の研磨剤中におけるシリカのゼータ電位は、－０．４ｍＶであった。

[0146] ＜研磨剤のｐＨ測定＞

研磨剤のｐＨを下記の条件で評価した。結果を表１及び表２に示す。

測定温度：２５±５℃

測定装置：株式会社堀場製作所の商品名：Ｍｏｄｅｌ（Ｆ－５１）

測定方法：フタル酸塩ｐＨ標準液（４．０１）と、中性リン酸塩ｐＨ標準液（ｐＨ６．８６）と、ホウ酸塩ｐＨ標準液（ｐＨ９．１８）とをｐＨ標準液として用い、ｐＨメータを３点校正した後、ｐＨメータの電極を研磨剤に入れて、２ｍｉｎ以上経過して安定した後のｐＨを前記測定装置により測定した。

[0147] ＜研磨特性の評価＞

被研磨対象の基体として、Ｘ線光電子分光（ＸＰＳ）法により測定される炭素量が８９ａｔｍ％である厚み２００ｎｍのスピンオンカーボン膜（炭素系材料膜）をシリコン基板上に形成して得られる基体と、厚み１０００ｎｍの二酸化珪素膜（絶縁膜）をシリコン基板上にＣＶＤ法で形成して得られる基体とを用いた。研磨装置（株式会社ナノファクター製、ＦＡＣＴ－２００）の基体取り付け用吸着パッドを貼り付けたホルダーに、２ｃｍ角に切断した前記各基体を固定した。発泡ポリウレタンの研磨布を貼り付けた定盤上に、炭素系材料面を下にしてホルダーを載せた。加工荷重が２００ｇ／ｃｍ^{2}になるように重しを載せた。定盤上に研磨剤を１０ｍＬ／ｍｉｎで滴下しながら、定盤回転数を８０ｍｉｎ$^{-1}$に設定し、炭素系材料膜及び絶縁膜を６０秒間研磨した。

[0148] 研磨速度は、研磨前後における膜厚を測定して得られる膜厚差から算出した。膜厚の測定には、膜厚測定装置ＲＥ－３０００（大日本スクリーン製造株式会社製）を用いた。また、炭素系材料膜の研磨速度を絶縁膜の研磨速度で除することにより研磨速度比を算出した。結果を表１及び表２に示す。

[0149]

[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	実施例8
砥粒	シリカ1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.200	1.000	2.000
重合体	アリルアミン系重合体1	0.005	0.005	–	–	–	0.005	0.05	0.450
	アリルアミン系重合体2	–	–	0.005	–	–	–	–	–
	アリルアミン系重合体3	–	–	–	0.005	–	–	–	–
	アリルアミン系重合体4	–	–	–	–	0.005	–	–	–
添加剤	酸成分	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	有機溶媒	–	4.000	–	–	–	–	–	–
アリルアミン系重合体/シリカ質量比		0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.025	0.050	0.225
研磨剤のpH		2.6	2.6	2.6	2.6	2.5	2.6	2.6	2.4
ゼータ電位(mV)		59.4	29.7	18.9	35.7	27.7	54.3	55.3	54.8
評価	炭素系材料膜の研磨速度(nm/min)	564	421	517	542	482	214	324	207
	絶縁膜の研磨速度(nm/min)	3	3	4	4	3	1	2	2
	研磨速度比(炭素系材料膜/絶縁膜)	188	140	129	136	161	214	162	104

[0150] [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	比較例7	比較例8
砥粒	シリカ1	1.000	–	–	1.000	1.000	1.000	1.000	–
	シリカ2	–	–	–	–	–	–	–	1.000
	アルミナ	–	1.000	–	–	–	–	–	–
	セリア	–	–	1.000	–	–	–	–	–
重合体	アリルアミン系重合体1	–	0.005	0.005	–	–	0.450	0.001	0.005
	アリルアミン系重合体2	–	–	–	–	–	–	–	–
	アリルアミン系重合体3	–	–	–	–	–	–	–	–
	アリルアミン系重合体4	–	–	–	–	–	–	–	–
	ポリビニルピロリドン	–	–	–	0.005	–	–	–	–
	ポリアクリルアミド	–	–	–	–	0.005	–	–	–
添加剤	酸成分	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	有機溶媒	–	–	–	–	–	–	–	–
アリルアミン系重合体/シリカ質量比		0	–	–	0	0	0.450	0.001	0.005
研磨剤のpH		2.6	2.7	2.6	2.6	2.6	2.3	2.7	2.6
ゼータ電位(mV)		14.1	37.2	47.8	4.6	3.9	50.0	39.6	-0.4
評価	炭素系材料膜の研磨速度(nm/min)	776	3	18	217	269	75	681	81.1
	絶縁膜の研磨速度(nm/min)	29	1	21	8	6	2	17	4
	研磨速度比(炭素系材料膜/絶縁膜)	27	3	1	27	45	38	40	20

[0151] 表１に示されるとおり、実施例では、比較例と比較して、炭素系材料膜の研磨速度が速く、絶縁膜の研磨速度が遅いため、絶縁膜に対する炭素系材料膜の研磨速度比は高い。

[0152] 実施例１及び実施例３を比較すると、実施例１では、実施例３と比較して

、炭素系材料膜の研磨速度が特に速く、研磨速度比が特に高い。これは、実施例１のアリルアミン系重合体が実施例３のアリルアミン系重合体よりもかさ高く、立体障害効果が生じて砥粒と絶縁膜との接触頻度が低下し易いためと考えられる。

[0153] また、実施例４及び実施例５のアリルアミン系重合体では、アリルアミン系化合物が、アリルアミン系化合物以外の化合物と共重合体を形成している。すなわち、実施例１におけるアリルアミン系重合体と比較して、アリルアミン系重合体におけるアリルアミン系化合物に由来する構造単位の量が減少している。これより、実施例１における炭素系材料膜の研磨速度が実施例４及び実施例５よりも速いのは、アリルアミン系化合物に由来する構造単位の量が多いためと考えられる。また、実施例１では、実施例２、６及び７よりも速い炭素系材料膜の研磨速度が得られている。

[0154] アリルアミン系重合体の含有量と砥粒の含有量が共に多く、砥粒の含有量に対するアリルアミン系重合体の含有量の質量比が０．００２～０．４００の範囲内である実施例８は、実施例１よりも炭素系材料膜の研磨速度は遅いが、絶縁膜に対する炭素系材料膜の研磨速度比は比較例よりも高い。

[0155] 表２に示されるとおり、研磨剤がアリルアミン系重合体を含有していない比較例１、４及び５では、絶縁膜の研磨速度が速く、研磨速度比が小さくなっている。これは、これらの比較例において、絶縁膜の研磨速度を低減させる保護膜が、絶縁膜上に相対的に形成され難いためと考えられる。

[0156] シリカとは異なる材質の砥粒を使用した比較例２及び３では、炭素系材料膜の研磨速度が遅く、研磨速度比が小さい。

[0157] 砥粒の含有量に対するアリルアミン系重合体の含有量の質量比が大きい比較例６では、炭素系材料膜の研磨速度が遅く、研磨速度比が小さい。これは、炭素系材料膜に対するアリルアミン系重合体の吸着量が多いためと考えられる。

[0158] 砥粒の含有量に対するアリルアミン系重合体の含有量の質量比が小さい比較例７では、炭素系材料膜の研磨速度が速いものの、研磨速度比は低い。こ

れは、絶縁膜に対するアリルアミン系重合体の吸着量が少ないためと考えられる。

[0159] 研磨剤中におけるシリカのゼータ電位の絶対値が非常に小さい比較例８では、炭素系材料膜の研磨速度が遅い。

符号の説明

[0160] １、１１…基板、２、１２…酸化珪素、３、１４…フォトレジスト、４…溝部、１３…炭素系材料。

請求の範囲

[請求項1] Ｘ線光電子分光法により測定される炭素量が６０～９５ａｔｍ％である炭素系材料と、絶縁材料と、を有する基体を化学機械研磨して、前記炭素系材料の少なくとも一部を除去するための研磨剤であって、

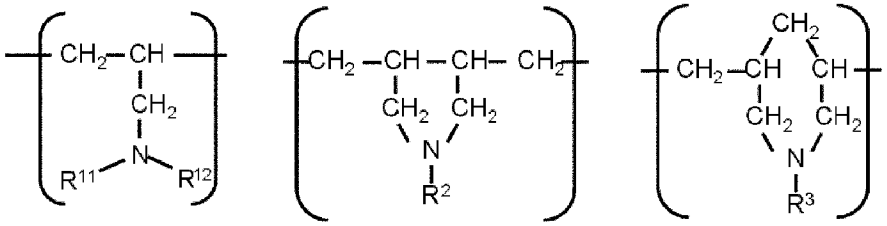
前記研磨剤が、シリカを含む砥粒と、アリルアミン系重合体と、水と、を含有し、

前記砥粒の含有量に対する前記アリルアミン系重合体の含有量の質量比が０．００２～０．４００であり、

前記砥粒が前記研磨剤中で正の電荷を有する、研磨剤。

[請求項2] 前記アリルアミン系重合体が、下記一般式（Ｉ）で表される構造単位、下記一般式（ＩＩ）で表される構造単位、下記一般式（ＩＩＩ）で表される構造単位、下記一般式（ＩＶ）で表される構造単位、及び、下記一般式（Ｖ）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種を有する、請求項１に記載の研磨剤。

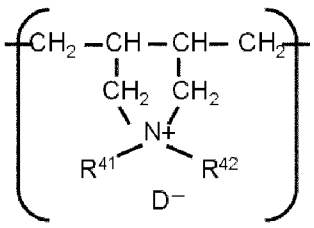
[化1]



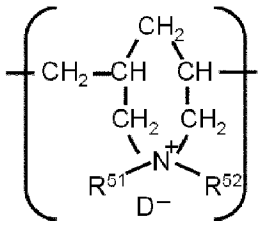
（Ｉ） （ＩＩ） （ＩＩＩ）

［式中、Ｒ１１、Ｒ１２、Ｒ２及びＲ３は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアラルキル基を示し、アミノ基及び含窒素環は、各々独立に酸付加塩を形成していてもよい。］

[化2]



（Ⅳ）



（Ⅴ）

［式中、Ｒ^{41}及びＲ^{42}は、各々独立にアルキル基又はアラルキル基を示し、Ｒ^{51}及びＲ^{52}は、各々独立にアルキル基又はアラルキル基を示し、Ｄ$^{-}$は、一価の陰イオンを示す。］

［請求項3］ 前記シリカがコロイダルシリカである、請求項１又は２に記載の研磨剤。

［請求項4］ 有機溶媒を更に含有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の研磨剤。

［請求項5］ ｐＨが１．０～８．０である、請求項１～４のいずれか一項に記載の研磨剤。

［請求項6］ 酸成分を更に含有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の研磨剤。

［請求項7］ 前記絶縁材料に対する前記炭素系材料の研磨速度比が５０以上である、請求項１～６のいずれか一項に記載の研磨剤。

［請求項8］ 前記砥粒及び水を含む第一の液と、

前記アリルアミン系重合体及び水を含む第二の液と、を有する複数液式研磨剤として保存される、請求項１～７のいずれか一項に記載の研磨剤。

［請求項9］ 請求項１～８のいずれか一項に記載の研磨剤を得るための研磨剤用貯蔵液であって、

水で希釈することにより前記研磨剤が得られる、研磨剤用貯蔵液。

［請求項10］ Ｘ線光電子分光法により測定される炭素量が６０～９５ａｔｍ％である炭素系材料と、絶縁材料と、を有する基体を用意する工程と、

請求項１～８のいずれか一項に記載の研磨剤を用いて前記基体を化学機械研磨して、前記炭素系材料の少なくとも一部を除去する研磨工程と、を備える、研磨方法。

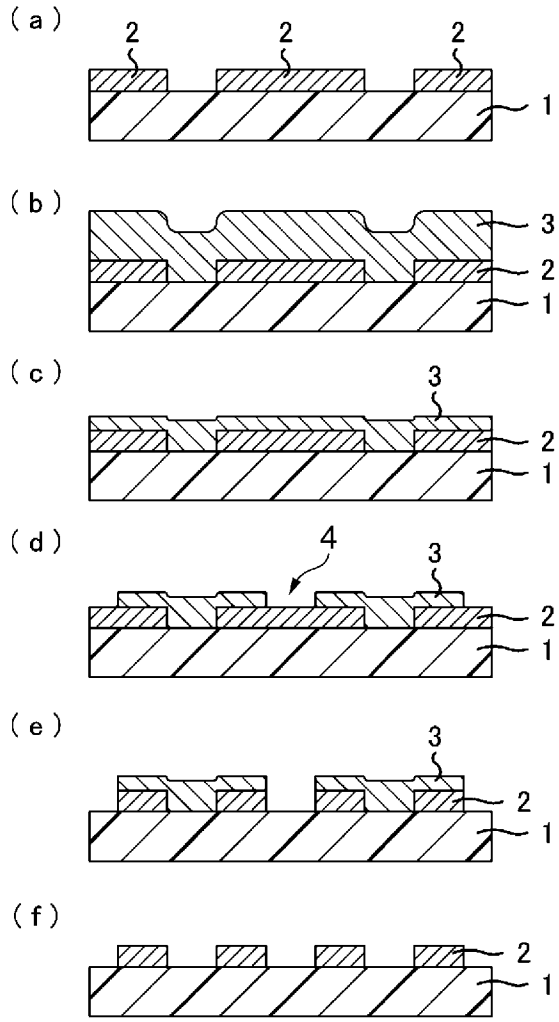
[請求項11] Ｘ線光電子分光法により測定される炭素量が６０～９５ａｔｍ％である炭素系材料と、絶縁材料と、を有する基体を用意する工程と、

請求項９に記載の研磨剤用貯蔵液を水で希釈して前記研磨剤を得る工程と、

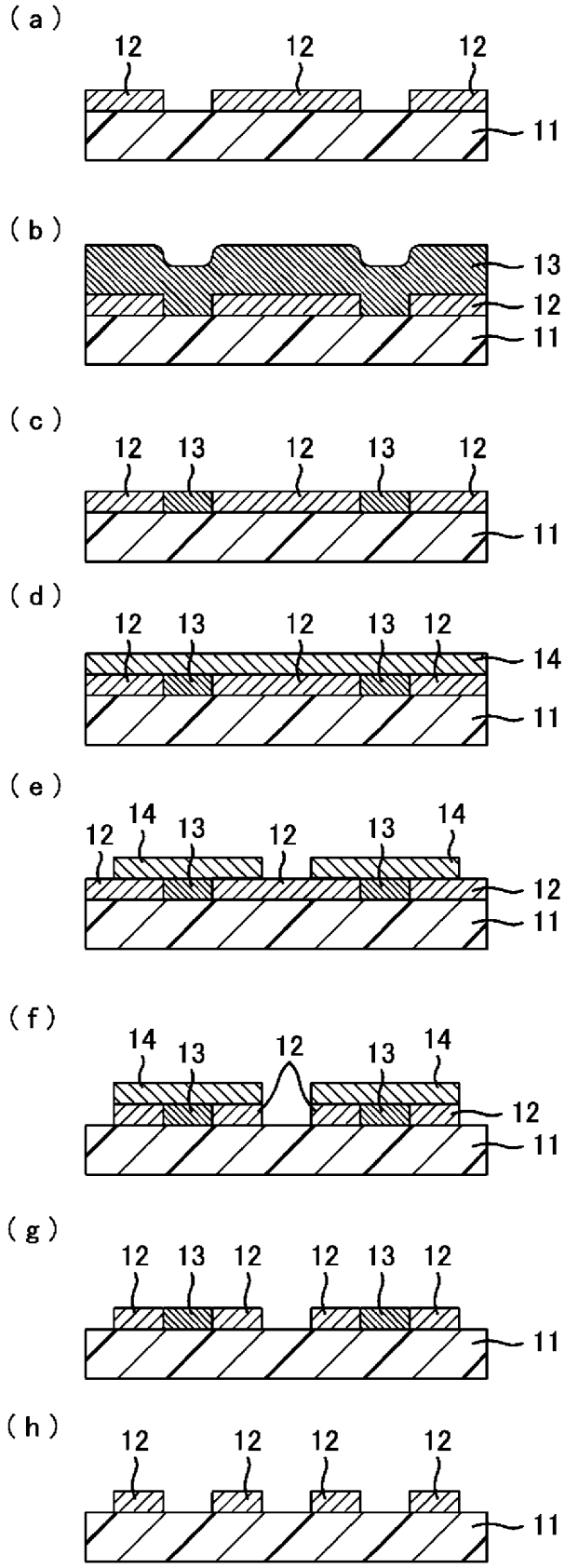
前記研磨剤を用いて前記基体を化学機械研磨して、前記炭素系材料の少なくとも一部を除去する研磨工程と、を備える、研磨方法。

[請求項12] 前記研磨工程において前記絶縁材料が露出したときに研磨を停止する、請求項１０又は１１に記載の研磨方法。

[図1]



[図2]


(a)
12
12
12
11
(b)
13
12
11
(c)
12
13
12
13
12
11
(d)
12
13
12
13
12
14
11
(e)
12
14
13
12
13
14
12
11
(f)
14
13
12
13
14
12
11
(g)
12
13
12
12
13
12
11
(h)
12
12
12
12
11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/304(2006.01)i, *B24B37/00*(2012.01)i, *B24B37/013*(2012.01)i, *C09K3/14*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L21/304, B24B37/00, B24B37/013, C09K3/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-144613 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), paragraphs [0018] to [0129] (Family: none)	1-12
A	JP 2015-21132 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 02 February 2015 (02.02.2015), paragraphs [0033] to [0050] & US 2015/0021513 A1 & KR 10-2015-0010570 A & KR 10-2015-0009914 A	1-12
A	JP 2010-56199 A (Fujifilm Corp.), 11 March 2010 (11.03.2010), paragraphs [0013] to [0080] (Family: none)	1-12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
17 August 2015 (17.08.15)	25 August 2015 (25.08.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067508

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-60888 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), paragraphs [0020] to [0031] (Family: none)	1-12
A	JP 2008-541158 A (Anji Microelectronics (Shanghai) Co., Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), paragraphs [0004] to [0030] & US 2009/0100764 A1 & WO 2006/119709 A1 & CN 1862391 A & KR 10-2008-0016629 A	1-12
A	WO 2012/161202 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 29 November 2012 (29.11.2012), paragraphs [0016] to [0043] & US 2014/0154884 A1 & EP 2717297 A1 & KR 10-2014-0034231 A & TW 201302998 A1	1-12
A	JP 2012-142064 A (Kao Corp.), 26 July 2012 (26.07.2012), paragraphs [0014] to [0084] & US 2012/0156968 A1 & CN 102533220 A & TW 201241163 A1	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６７５０８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, B24B37/013(2012.01)i, C09K3/14(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/304, B24B37/00, B24B37/013, C09K3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2007-144613 A (日立化成工業株式会社) 2007.06.14, 段落[0018]-[0129] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2015-21132 A (サムスン　エレクトロニクス　カンパニー　リミテッド) 2015.02.02, 段落[0033]-[0050] & US 2015/0021513 A1 & KR 10-2015-0010570 A & KR 10-2015-0009914 A	1-12
A	JP 2010-56199 A (富士フイルム株式会社) 2010.03.11, 段落[0013]-[0080] (ファミリーなし)	1-12

☑　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	国際調査報告の発送日
１７．０８．２０１５	２５．０８．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　５Ｆ　４０５４
竹口　泰裕
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１６

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	JP 2011-60888 A (日立化成工業株式会社) 2011.03.24, 段落[0020]-[0031] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-541158 A (アンジ　マイクロエレクトロニクス（シャンハイ）カンパニー,　リミテッド) 2008.11.20, 段落[0004]-[0030] & US 2009/0100764 A1 & WO 2006/119709 A1 & CN 1862391 A & KR 10-2008-0016629 A	1-12
A	WO 2012/161202 A1 (株式会社クラレ) 2012.11.29, 段落[0016]-[0043] & US 2014/0154884 A1 & EP 2717297 A1 & KR 10-2014-0034231 A & TW 201302998 A1	1-12
A	JP 2012-142064 A (花王株式会社) 2012.07.26, 段落[0014]-[0084] & US 2012/0156968 A1 & CN 102533220 A & TW 201241163 A1	1-12