

(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
2017年1月5日(05.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/002433 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062425
- (22) 国際出願日: 2016年4月19日(19.04.2016)
- (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 2015-132367 2015年7月1日(01.07.2015) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目1番4号 Tokyo (JP). 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: 竹本 貴之(TAKEMOTO Takayuki); 〒4550026 愛知県名古屋市中区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 斎藤 直彦(SAITO Naohiko); 〒4550026 愛知県名古屋市中区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 柴田 晃嗣(SHIBATA Akitsugu); 〒4550026 愛知県名古屋市中区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 河合 道弘(KAAI Michihiro); 〒4550026 愛知県名古屋市中区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 快友国際特許事務所 (KAI-U PATENT LAW FIRM); 〒4516009 愛知県名古屋市中区牛島町6番1号 名古屋ルーセントタワー9階 Aichi (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), ユーロパ (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: WETTING AGENT FOR POLISHING AND POLISHING LIQUID COMPOSITION

(54) 発明の名称: 研磨用濡れ剤及び研磨液組成物

(57) Abstract: Provided is a wetting agent for polishing, containing a water soluble polymer of which the main chain portion is formed of a repeating unit consisting of a carbon-carbon bond and of which the polydispersity index (PDI) represented by weight average molecular weight (Mw) / number average molecular weight (Mn) is not higher than 2.0. The water soluble polymer optionally includes, in an amount of 10-100 mol%, a structural unit derived from a monomer having a nitrogen atom within the molecule.

(57) 要約: 主鎖部分が炭素-炭素結合のみからなる繰り返し単位により構成され、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) で表される分散度 (PDI) が2.0以下である水溶性重合体を含む研磨用濡れ剤。上記水溶性重合体は、分子内に窒素原子を有する単量体に由来する構造単位を10mol%以上100mol%以下含むものであってもよい。



WO 2017/002433 A1

明 細 書

発明の名称： 研磨用濡れ剤及び研磨液組成物

技術分野

[0001] 関連出願の相互参照

本出願は、2015年7月1日に出願された日本国特許出願である特願2015-132367の関連出願であり、この日本出願に基づく優先権を主張するものであり、この日本出願に記載された全ての内容を参照により本明細書に組み込まれたものとする。

本発明は、研磨用濡れ剤及び研磨液組成物に関し、さらに詳しくは、シリコンウェーハの仕上げ研磨等に用いられる半導体研磨用濡れ剤及び半導体研磨液組成物に関する。

背景技術

[0002] パソコン及び携帯電話等の情報通信機器、並びに、デジタルカメラ及びテレビ等のデジタル家電製品では、シリコンウェーハを基板とする半導体デバイスが広く用いられている。近年の半導体チップの高集積化、大容量化に伴い、半導体デバイスの加工精度は微細化の一途をたどっており、デバイス形成前のウェーハに対しては、その平滑性、及びキズ等の欠陥を有さないいわゆる無傷性の要求がますます厳しいものとなっている。

[0003] ウェーハの平滑化技術としては、CMP（ケミカルメカニカルポリッシング：化学機械研磨）と呼ばれる研磨プロセスがよく用いられている。CMPによる平滑化処理では、微細な砥粒と塩基性化合物を含有した研磨液組成物が使用される。この研磨液組成物を研磨パッド表面に供給しながら、圧接した研磨パッドと被研磨物であるウェーハとを相対移動させて表面を研磨する。このとき、砥粒によるメカニカル研磨と、塩基性化合物によるケミカル研磨とが同時に進行することにより、広範囲にわたりウェーハ表面を高精度に平滑化することができる。

一般に、CMPによるウェーハ研磨では、3～4段階の研磨を行うことに

より、高精度の平滑化を実現している。第1段階および第2段階に行う1次研磨および2次研磨では、シリコンインゴットからスライスされた後の荒れたウェーハ表面の粗研磨を主な目的としていることから、研磨速度が重要視される傾向がある。これに対し、第3段階または第4段階の仕上げ研磨では、研磨速度だけではなく、ウェーハ表面の無傷性や高度な平滑性も要求される。

[0004] 無傷性や平滑性のパラメータとしては、ヘイズ、LPD (Light Point Defect)、スクラッチ傷等の各種表面欠陥が挙げられる。上記のCMPプロセスにより製造されたウェーハ表面上に各種表面欠陥が存在すると、後のデバイス形成工程においてパターン欠陥、絶縁物耐圧不良、イオン打ち込み不良およびその他デバイス特性の劣化を招き、歩留まり低下の要因となるため、出来る限り表面欠陥の少ないウェーハを製造する必要がある。

表面欠陥の少ないウェーハを得るために、一般的には研磨液組成物中に水溶性高分子化合物を加える方法が採用されている。水溶性高分子化合物は、濡れ剤として機能し、砥粒やウェーハの表面に吸着することによって応力緩和効果を発揮し、砥粒や異物によるウェーハへのダメージを低下させる。また、ウェーハ表面に親水性を付与し、砥粒や異物の付着を防止する効果も期待できる。結果として、水溶性高分子化合物を加えない場合に比べてウェーハ表面の高度な平滑化を可能にする。

このような状況の下、水溶性高分子化合物を含む研磨液組成物が提案されている。特許文献1には、水溶性高分子としてヒドロキシエチルセルロース (HEC) を含有する研磨液組成物が開示されている。また、特許文献2には、分子量10万以上の水溶解性の高分子化合物及び水溶解性の塩類等を含有してなる研磨液組成物が記載されている。特許文献3には、重量平均分子量100000以下かつ分子量分布が5.0未満である各種水溶性高分子を含有する研磨液組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-128089号公報

特許文献2：特開平2-158684号公報

特許文献3：国際公開第2014/034425号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1に記載されたHECは、天然物に由来するポリマーであるため、化学構造の制御が制限され、品質のばらつきが大きいという問題があった。また、HECの原料である天然セルロース中にはセルロース由来の水不溶物が含まれており、当該水不溶物自体や、当該水不溶物が核となって凝集したシリカ粒子などが、研磨後の表面欠陥数を増大させることがあった。

また、特許文献2には各種の合成系水溶性性高分子化合物が記載されているものの、構造単位の差異に基づく効果の違いや、分子量分布に関する記載がなく、被研磨体の種類や使用条件によっては十分な研磨性能が得られない虞があった。

特許文献3には、水溶性高分子の分子量分布がLPDの低減と相関がある旨の記載があるが、上述した半導体デバイス精度向上等の背景から、ウェーハ等の被研磨体表面への吸着性および表面平滑性等についてはさらなる改善が求められるものであった。

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものである。すなわち、シリコンウェーハ等の表面研磨に有用な合成系の水溶性重合体を含む研磨用濡れ剤であって、被研磨体表面等への吸着力及び濡れ性に優れるとともに、砥粒の分散安定性に悪影響を及ぼさない研磨用濡れ剤、及び研磨液組成物を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明者らは、主鎖部分が

炭素－炭素結合のみからなる分散度の小さい水溶性重合体を含む研磨液組成物が、研磨後のウェーハ表面の平滑化及びLPD抑制に効果を奏することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明は以下の通りである。

〔1〕主鎖部分が炭素－炭素結合のみからなる繰り返し単位により構成され、重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）で表される分散度（PDI）が2.0以下である水溶性重合体を含む研磨用濡れ剤。

〔2〕上記水溶性重合体を濃度10質量%、pH10の水溶液に調製した際に、60℃条件下で1ヶ月経過後の当該水溶性重合体の加水分解率が5.0%以下である、上記〔1〕に記載の研磨用濡れ剤。

〔3〕上記水溶性重合体の重量平均分子量（Mw）が、10,000以上1,000,000以下の範囲である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の研磨用濡れ剤。

〔4〕上記水溶性重合体が、分子内に窒素原子を有する単量体に由来する構造単位を10mol%以上100mol%以下含む、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の研磨用濡れ剤。

〔5〕上記分子内に窒素原子を有する単量体は、N－（メタ）アクリロイルモルホリン、N－アルキル（メタ）アクリルアミド化合物、（ジ）アルキルアミノアルキルアミド化合物、及びN－ビニルラクタム化合物からなる群から選択される1又は2以上である、上記〔4〕に記載の研磨用濡れ剤。

〔6〕上記分子内に窒素原子を有する単量体は、N－（メタ）アクリロイルモルホリンである、上記〔4〕に記載の研磨用濡れ剤。

〔7〕上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の研磨用濡れ剤、水、砥粒及びアルカリ化合物を含んでなる研磨液組成物。

〔8〕シリコンウェーハの仕上げ研磨用である、上記〔7〕に記載の研磨液組成物。

〔9〕主鎖部分が炭素－炭素結合のみからなる繰り返し単位により構成され、重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）で表される分散度（PDI）

1) が 2.0 以下である水溶性重合体の存在下で、シリコンウェーハを研磨する工程、

を備える、シリコンウェーハの研磨物の生産方法。

発明の効果

[0010] 本発明の研磨用濡れ剤に含まれる水溶性重合体は、十分に狭い分子量分布を有する。このため、ウェーハ等の被研磨体表面への吸脱着、及び研磨液組成物中の砥粒の分散安定性等の観点から望ましい分子量を有する重合体からなる研磨用濡れ剤を得ることができる。これにより、研磨後のウェーハ表面の平滑性を高め、LPD等の表面欠陥の抑制力をさらに高めることが可能となる。さらに、シリカの分散性も良好であることから、凝集したシリカ砥粒による擦傷や表面荒れも少なく、無傷性に優れたウェーハ表面を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示の代表的かつ非限定的な具体例について、詳細に説明する。この詳細な説明は、本発明の好ましい例を実施するための詳細を当業者に示すことを単純に意図しており、本開示の範囲を限定することを意図したものではない。また、以下に開示される追加的な特徴ならびに発明は、さらに改善された研磨用濡れ剤及び研磨液組成物を提供するために、他の特徴や発明とは別に、又は共に用いることができる。

[0012] また、以下の詳細な説明で開示される特徴や工程の組み合わせは、最も広い範囲において本開示を実施する際に必須のものではなく、特に本開示の代表的な具体例を説明するためにのみ記載されるものである。さらに、上記及び下記の代表的な具体例の様々な特徴、ならびに、独立及び従属クレームに記載されるものの様々な特徴は、本開示の追加的かつ有用な実施形態を提供するにあたって、ここに記載される具体例のとおり、あるいは列挙された順番のとおり組み合わせなければならないものではない。

[0013] 本明細書及び／又はクレームに記載された全ての特徴は、実施例及び／又はクレームに記載された特徴の構成とは別に、出願当初の開示ならびにクレ

ームされた特定事項に対する限定として、個別に、かつ互いに独立して開示されることを意図するものである。さらに、全ての数値範囲及びグループ又は集団に関する記載は、出願当初の開示ならびにクレームされた特定事項に対する限定として、それらの中間の構成を開示する意図を持ってなされている。

[0014] 以下、本発明を詳しく説明する。尚、本明細書において、「(メタ) アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味し、「(メタ) アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートを意味する。また、「(メタ) アクリロイル基」とは、アクリロイル基及びメタクリロイル基を意味する。

[0015] <水溶性重合体>

本発明の研磨用濡れ剤は、主鎖部分が炭素－炭素結合のみからなる繰り返し単位により構成され、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) で表される分散度 (PDI) が 2.0 以下である水溶性重合体を含む。ここで、「主鎖部分が炭素－炭素結合のみからなる」とは、ポリエーテル、ポリエステル及びポリアミド等のように主鎖自身に炭素－酸素結合、炭素－窒素結合等を含むものを除くという意味で用いられる。従って、例えばアクリル系単量体を重合した場合に導入されるアクリロイル基由来の炭素－水素結合やペンダント基等、構成単量体の重合性官能基が有する置換基に由来する結合種類については考慮しない。また、主鎖部分に炭素－炭素不飽和結合を有する水溶性重合体を含む研磨用濡れ剤は、本発明の範囲に含まれる。

[0016] 主鎖部分が炭素－炭素結合のみからなる繰り返し単位により構成される水溶性重合体は、例えば、ビニル系単量体を重合することにより得ることができる。

ビニル系単量体は特に限定されるものではないが、具体的には(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル及び(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル等の(メタ) アクリル酸アルキルエステル化合物；(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸及びフマル酸等の不飽和酸並びにこれらの塩類；無水マレイン酸等の不飽

和酸無水物；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩類等のスルホン酸基含有単量体；（メタ）アクリルアミド；N-（メタ）アクリロイルモルホリン；メチル（メタ）アクリルアミド、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、イソプロピル（メタ）アクリルアミド、n-ブチル（メタ）アクリルアミド及び2-エチルヘキシル（メタ）アクリルアミド等のN-アルキル（メタ）アクリルアミド化合物；メチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、エチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド及びジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等の（ジ）アルキルアミノアルキルアミド化合物；メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、エチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の（ジ）アルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート化合物；N-ビニルピロリドン、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム等のN-ビニルラクタム化合物；スチレン、ビニルトルエン及びビニルキシレン等の芳香族ビニル化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル及びn-デシルビニルエーテル等の炭素数1～10のアルキル基を有するアルキルビニルエーテル類；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピパリン酸ビニル及びバーサチック酸ビニル等のビニルエステル化合物；エチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィン類等が例示され、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。

上記の内でも、ウェーハや研磨砥粒に対して適度な吸着性を有し、アルカリ条件下における耐加水分解性に優れる点から、N-（メタ）アクリロイル

モルホリン、N-アルキル（メタ）アクリルアミド化合物、（ジ）アルキルアミノアルキルアミド化合物、N-ビニルラクタム化合物等の分子内に窒素原子を有する単量体が好ましく、さらにはN-（メタ）アクリロイルモルホリンが特に好ましい。

[0017] 本発明の水溶性重合体は、上記の分子内に窒素原子を有する単量体由来する構造単位を水溶性重合体の全構造単位に対して10mol%以上100mol%以下の範囲有することが好ましく、30mol%以上100mol%以下の範囲有することがより好ましく、50mol%以上100mol%以下の範囲有することがさらに好ましく、70mol%以上100mol%以下の範囲有することが一層好ましい。分子内に窒素原子を有する単量体由来する構造単位が10mol%以上100mol%以下の範囲である場合、水に対する溶解性を悪化させることなく、前述したウェーハや研磨砥粒に対する吸着性を適度に付与できるため、好ましい。

[0018] 本発明では、主鎖部分が炭素-炭素結合のみからなる繰り返し単位により構成される水溶性重合体を用いるため、安定性に優れた研磨用濡れ剤を得ることができる。これに対し、主鎖部分に、炭素-酸素結合又は炭素-窒素結合を有する水溶性重合体は、アルカリ加水分解又は自動酸化等に起因する主鎖切断を生じる場合があり、研磨条件及び保存条件等によっては濡れ剤としての性能が安定的に発揮されない虞がある。

[0019] また、研磨液組成物はアルカリ化合物が配合された条件で調製され、保管及び使用されるのが一般的である。このため、研磨用濡れ剤に含まれる水溶性重合体としては、耐アルカリ加水分解性の良好なものが好ましい。

上記アルカリ加水分解の評価は、例えば、水溶性重合体を濃度10質量%、pH10の水溶液に調製し、60℃条件下で1ヶ月静置し、水溶性重合体の加水分解により生成する、当該水溶性重合体を構成する単量体単位の側鎖に由来する化合物の量をGC（例えば、ガスクロマトグラフィー GC-2014、島津製作所製又は当該装置と同程度の精度や正確性を確保できるガスクロマトグラフィー装置）で測定した後、理論量に対する百分率を算出し

て得られる加水分解率により評価することができる。本発明では、水溶性重合体の上記加水分解率の好ましい範囲は5.0%以下であり、より好ましくは3.0%以下であり、さらに好ましくは1.0%以下である。

[0020] 本発明の水溶性重合体の重量平均分子量 (M_w) は、10,000~1,000,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは30,000~800,000の範囲であり、さらに好ましくは50,000~600,000の範囲である。重量平均分子量 (M_w) が10,000以上であれば、ウェーハ等への濡れ性が良好となる点で好ましく、1,000,000以下であれば、研磨砥粒の分散性安定性の点で好ましい。

尚、本発明では、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるポリメタクリル酸メチル換算値として上記重量平均分子量 (M_w) を得た。また、数平均分子量 (M_n) も同様の方法により得られるものである。

[0021] 研磨液組成物における水溶性重合体の分子量の大小は、ウェーハ等の被研磨体への吸脱着速度に影響を与える。一般に、ウェーハ等に対する吸脱着速度は、低分子量体であるほど高いと考えられる。そのため、常に研磨液組成物が供給されている研磨工程においては、低分子量の水溶性重合体ほど素早くウェーハ等に吸着して研磨を阻害し、研磨レートの低下（生産性の低下）をもたらす。一方で研磨後の洗浄工程においては、ウェーハ等の表面から素早く脱着するために、ウェーハ等の表面の親水性が低下して濡れ性が低下する。この場合、最終的にパーティクル等がむき出しのウェーハ表面等に付着することで表面欠陥の悪化に繋がる虞がある。

一方、水溶性重合体の分子量が高すぎる場合は、研磨液組成物中に含まれるシリカ等の砥粒の分散性を悪化させ、砥粒の凝集を引き起こすことがある。この場合、凝集した砥粒によるスクラッチ傷や砥粒凝集物自体の付着などに起因するウェーハ上の表面欠陥数を増大させることがある。また、上記水溶性重合体の水溶液粘度が高くなるためそのろ過性が悪化し、研磨液組成物を製造する際の生産性が低下する虞がある。

[0022] このため、水溶性重合体には用途等に応じて好適な分子量が存在し、目標とする分子量領域に対して大きく異なる低分子量体または高分子量体を含まないことが好ましい。すなわち、水溶性重合体の分子量分布は狭い方が好ましく、本発明においては、水溶性重合体の重量平均分子量 (M_w) を数平均分子量 (M_n) で除した値により表される分散度 (PDI) は 2.0 以下である。 PDI は、1.8 以下であることが好ましく、1.5 以下であることがより好ましく、1.3 以下であることがさらに好ましい。 PDI の下限は通常 1.0 である。

PDI が 2.0 以下であれば、研磨工程における良好な吸着性および研磨後の被研磨体表面への濡れ性の確保、並びに、良好な砥粒分散安定性をバランス良く発揮することが可能となる。このため、ウェーハの研磨工程に用いた場合にはウェーハ全体をムラなく均一に研磨することが可能となる。また、著しく分子量の高い重合体を含まないために良好な砥粒分散性を示し、凝集した研磨砥粒によるスクラッチや表面荒れ、並びに、砥粒凝集体そのものがパーティクルとしてウェーハ表面に付着する表面汚染等が抑制される。その結果、ウェーハ表面の仕上げ研磨における、表面平滑性と無傷性のさらなる向上が期待される。

[0023] <水溶性重合体の製造方法>

本発明における水溶性重合体の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の重合方法を採用することができるが、分子量分布を制御し易く PDI の小さな重合体を得られ易い点でリビングラジカル重合法やリビングアニオン重合法が好ましく、適用可能な単量体の範囲が広い点でリビングラジカル重合がより好ましい。

本発明に用いるリビングラジカル重合は、バッチプロセス、セミバッチプロセス、乾式連続重合プロセス、連続攪拌槽型プロセス (CSTR) 等のいずれのプロセスを採用してもよい。また、重合形式は、溶剤を用いないバルク重合、溶剤系の溶液重合、水系の乳化重合、ミニエマルジョン重合又は懸濁重合等の各種態様に適用することができる。

リビングラジカル重合法の種類についても特段の制限はなく、原子移動ラジカル重合法（A T R P法）、可逆的付加－開裂連鎖移動重合法（R A F T法）、ニトロキシラジカル法（N M P法）、有機テルル化合物を用いる重合法（T E R P法）、有機アンチモン化合物を用いる重合法（S B R P法）、有機ビスマス化合物を用いる重合法（B I R P法）及びヨウ素移動重合法等の各種重合方法を採用することができる。これらの内でも、金属又は半金属化合物の混入によるウェーハ汚染の虞がない点から、R A F T法及びN M P法が好ましい。

[0024] 例えば、シリコンウェーハ等の表面研磨においてウェーハ表面が金属により汚染された場合には、該金属とシリコン又はシリコン酸化膜との化学反応により、ウェーハ上に隆起、陥没、ピット形成、樹枝状異物形成などの平坦性異常を生じる結果、トランジスタの配線パターンを阻害する虞がある。また、トランジスタのシリコン酸化膜（絶縁膜）の絶縁耐性を劣化させてトランジスタの電氣的な破壊を誘発したり、シリコン酸化膜中の余分な電荷単体となってトランジスタの動作不良を起こす場合がある。

このため、研磨用濡れ剤に含まれる水溶性重合体への金属混入を防止することが好ましい。尚、本発明において上記水溶性重合体への混入を防止する金属とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及びその他の金属等の金属のみならず、T e等の半金属も含まれるものとする。上記アルカリ金属としては、N a、K等が挙げられる。上記アルカリ土類金属としては、C a等が挙げられる。上記遷移金属としては、N i、C u、F e、C r、Z n、T i、W、C o等が挙げられる。上記その他の金属としては、A l等が挙げられる。本発明では、水溶性重合体に対する上記の各金属（半金属を含む）の含有量を1 0 0 p p m以下とすることが好ましい。

[0025] R A F T法では、特定の連鎖移動剤（R A F T剤）及び一般的なフリーラジカル重合開始剤の存在下、可逆的な連鎖移動反応を介して制御された重合が進行し、一般的にはポリマーの分子量は単量体とR A F T剤の仕込み比により調整することが可能である。

本発明では、ジチオエステル化合物、ザンテート化合物、ジチオカーバメート化合物及びトリチオカーボネート化合物等、公知の各種 R A F T 剤を使用することができる。

[0026] R A F T 剤の使用割合は、用いる単量体及び R A F T 剤の種類等により適宜調整されるものであるが、水溶性重合体全体を構成する全単量体の合計質量に基づいて、0.01質量%以上5.0質量%以下の割合で 사용할 ことが好ましく、0.05質量%以上3.0質量%以下の割合がより好ましく、0.1質量%以上2.0質量%以下の割合がさらに好ましい。

[0027] R A F T 法による重合の際に用いる重合開始剤としては、アゾ化合物、有機過氧化物及び過硫酸塩等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができるが、安全上取り扱い易く、ラジカル重合時の副反応が起こりにくい点からアゾ化合物が好ましい。

上記アゾ化合物の具体例としては、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス(2, 4 -ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス(4 -メトキシ - 2, 4 -ジメチルバレロニトリル)、ジメチルー2, 2' -アゾビス(2 -メチルプロピオネート)、2, 2' -アゾビス(2 -メチルブチロニトリル)、1, 1' -アゾビス(シクロヘキサン - 1 -カルボニトリル)、2, 2' -アゾビス[N - (2 -プロペニル) - 2 -メチルプロピオンアミド]、2, 2' -アゾビス(N - ブチルー2 -メチルプロピオンアミド)等が挙げられる。

上記ラジカル重合開始剤は1種類のみ使用しても又は2種以上を併用してもよい。

[0028] ラジカル重合開始剤の使用割合は特に制限されないが、水溶性重合体全体を構成する全単量体の合計質量に基づいて、0.01質量%以上1.0質量%以下の割合で使用する ことが好ましく、0.01質量%以上0.3質量%以下の割合がより好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下の割合がさらに好ましい。

[0029] R A F T 法による重合反応の際の反応温度は、好ましくは40℃以上100℃以下である。

0℃以下であり、より好ましくは45℃以上90℃以下であり、さらに好ましくは50℃以上80℃以下である。反応温度が40℃未満であると、反応速度が著しく遅くなる場合がある。一方、反応温度が100℃より高いと使用できる開始剤や溶剤が制限される他、ラジカル連鎖移動等の副反応が起きやすくなるため重合体のPDIが増大する虞がある。

[0030] NMP法では、ニトロキシドを有する特定のアルコキシアミン化合物等を用いるリビングラジカル重合開始剤として用い、これに由来するニトロキシドラジカルを介して重合が進行する。本発明では、用いるニトロキシドラジカルの種類に特に制限はない。

NMP法によれば、全く副反応が起こらないと仮定した場合には、上記リビングラジカル重合開始剤と用いるビニル系単量体とのモル比がそのまま得られる重合体の重合度となる。本発明では、リビングラジカル重合開始剤1モルに対して該ビニル系単量体60モル以上6,000モル以下程度を反応させることが好ましく、より好ましくは150モル以上5,000モル以下程度であり、特に好ましくは300モル以上4,000モル以下程度である。

[0031] NMP法におけるリビングラジカル重合開始剤と、用いるビニル系単量体との反応温度は、好ましくは50℃以上140℃以下であり、より好ましくは60℃以上130℃以下であり、さらに好ましくは70℃以上120℃以下であり、特に好ましくは80℃以上120℃以下である。反応温度が50℃未満であると、反応速度が著しく遅くなる場合がある。一方、反応温度が140℃より高いとラジカル連鎖移動等の副反応が起きやすくなるため重合体のPDIが増大する虞がある。

[0032] 本発明では、水溶性重合体の重合は、重合方法によらず、必要に応じて連鎖移動剤の存在下で実施しても良い。

連鎖移動剤は公知のものを使用することができ、具体的には、エタントール、1-プロパンチオール、2-プロパンチオール、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、1-ヘキサンチオール、2-ヘキサンチオール、2

ーメチルヘプタン-2-チオール、2-ブチルブタン-1-チオール、1, 1-ジメチル-1-ペンタンチオール、1-オクタンチオール、2-オクタンチオール、1-デカンチオール、3-デカンチオール、1-ウンデカンチオール、1-ドデカンチオール、2-ドデカンチオール、1-トリデカンチオール、1-テトラデカンチオール、3-メチル-3-ウンデカンチオール、5-エチル-5-デカンチオール、tert-テトラデカンチオール、1-ヘキサデカンチオール、1-ヘプタデカンチオール及び1-オクタデカンチオール等の炭素数2～20のアルキル基を有するアルキルチオール化合物の他、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトエタノール等が挙げられ、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。

[0033] 連鎖移動剤の中でも、ウェーハへの吸着性が良好となる点から炭素数2～20のアルキル基を有するアルキルチオール化合物が好ましく、炭素数4～20のアルキル基を有するものがより好ましく、炭素数6～20のアルキル基を有するものがさらに好ましい。

連鎖移動剤を用いる際、その好ましい使用量は、全単量体の量に対して0.1～10質量%であり、さらに好ましくは0.5～5質量%である。

[0034] 本発明では、リビングラジカル重合において公知の重合溶媒を用いることができる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン及びアニソール等の芳香族化合物；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル及び酢酸ブチル等のエステル化合物；アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン化合物；ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、アルコール、水等が挙げられる。また、重合溶媒を使用せず、塊状重合等の態様で行ってもよい。

[0035] <研磨用濡れ剤>

本発明の研磨用濡れ剤は、前記水溶性重合体子及び水を含んでなる。水は、濡れ剤としての効果を損なわないよう、純度の高いものを用いることが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂により不純物イオンを除去した後、濾過により異物を除去した純水若しくは超純水、又は、蒸留水を使用すること

が好ましい。濡れ剤には、この他に、水との混和性が高いアルコール及びケトン類等の有機溶剤等を含んでいてもよい。

研磨用濡れ剤中の水溶性重合体の割合は、水溶液として扱いやすい粘度であれば特に限定されないが、1質量%以上50質量%以下の範囲が好ましく、3質量%以上40質量%以下の範囲がより好ましく、5質量%以上30質量%以下の範囲がさらに好ましい。

[0036] 本発明における水溶性重合体は十分に小さいPDIを有するため、シリカ等の砥粒やウェーハ等の被研磨体表面に対する吸着力や吸着速度の均一性が高いものである。従って、本発明の水溶性重合体を含む研磨液組成物では、被研磨体表面をムラなく均一に研磨することが可能となる。また、著しく分子量の高い成分を含まないことから砥粒分散性にも優れ、砥粒凝集体に起因する被研磨体表面の傷や表面汚染等が抑制される。

[0037] <研磨液組成物>

本発明の研磨液組成物は、上記研磨用濡れ剤、水、砥粒及びアルカリ化合物を含んでなるものである。本発明の研磨液組成物は、特に限定するものではないが、シリコンウェーハの研磨用、特に仕上げ研磨用として用いることができる。研磨液組成物中の研磨用濡れ剤の割合は、特に限定されるものではないが、研磨液組成物がCMPにおける扱い上、又ウェーハ表面に吸着するにあたり適度な粘度とすることが好ましい。研磨液組成物の具体的な粘度は、0.1 mPa・s以上10 mPa・s以下の範囲であることが好ましく、0.3 mPa・s以上8 mPa・s以下の範囲であることがより好ましく、0.5 mPa・s以上5 mPa・s以下の範囲であることがさらに好ましい。

また、上記水溶性重合体は、研磨液組成物全体の0.001質量%以上10質量%以下の範囲となるよう用いることが好ましく、0.005質量%以上5質量%以下の範囲であることがより好ましい。

[0038] 砥粒としてはコロイダルシリカ等を用いることができる。砥粒にコロイダルシリカを用いる場合、研磨液組成物におけるその含有量は、0.1質量%

以上50質量%以下であることが好ましく、1質量%以上30質量%以下であることがより好ましく、3質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。コロイダルシリカの使用量が0.1質量%以上であればメカニカル研磨の研磨速度が良好なものとなる。また、50質量%以下であれば、砥粒の分散性が保持され、ウェーハ表面の平滑性が良好なものとすることができる。

[0039] コロイダルシリカの平均粒子径は、必要とする研磨速度と研磨後のウェーハ表面の平滑性から適宜選択されるが、一般的には、2 nm以上500 nm以下の範囲であり、5 nm以上300 nm以下の範囲が好ましく、5 nm以上200 nm以下の範囲がより好ましい。

[0040] アルカリ化合物としては、水溶性のアルカリ化合物であれば特に制限はなく、アルカリ金属水酸化物、アミン類又はアンモニア若しくは4級水酸化アンモニウム塩等を使用することができる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム及び水酸化セシウム等が挙げられる。アミン類としては、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチルペンタミン及びテトラエチルペンタミン等が挙げられる。4級水酸化アンモニウム塩としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム及び水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。これらの内では、半導体基板に対する汚染が少ないという点からアンモニア又は4級水酸化アンモニウム塩が好ましい。

本発明の研磨液組成物は、前記アルカリ化合物を添加することにより、そのpHが8～13となるように調整されるのが好ましい。pHの範囲は8.5以上12以下に調整するのがより好ましい。

[0041] 研磨液組成物には、上記以外にも、必要に応じて有機溶剤、各種キレート剤、界面活性剤、有機酸化合物、無機酸化合物及び防腐剤等を更に含有することができる。

[0042] (シリコンウェーハの研磨物の生産方法)

本明細書によれば、シリコンウェーハの研磨物の生産方法も提供される。本生産方法は、主鎖部分が炭素－炭素結合のみからなる繰り返し単位により構成され、重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) で表される分散度 (PDI) が 2.0 以下である水溶性重合体の存在下で、シリコンウェーハを研磨する工程、を備えることができる。水溶性重合体によりウェーハ表面を保護する形態としては、水溶性重合体と水とを含む半導体用濡れ剤として供給するほか、本開示の水溶性重合体、水、砥粒及びアルカリ化合物を含む研磨用組成物をウェーハに対して供給する形態が含まれる。本生産方法における、水溶性重合体、半導体用濡れ剤及び研磨液組成物については、既に説明した各種の実施態様をそのまま適用することができる。

[0043] 本生産方法の研磨工程は、ウェーハの研磨プロセスのいずれの研磨工程として行ってもよい。すなわち、粗研磨を主目的とし高い研磨レートが要求される研磨プロセス前半の研磨工程でもよいし、仕上げ研磨を主目的とし、ウェーハ表面の無傷性や平滑性が高いレベルで仕上げることを要求される研磨プロセス後半の研磨工程、いわゆる仕上げ研磨工程として実施してもよい。

実施例

[0044] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。尚、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。尚、以下において「部」及び「%」は、特に断らない限り質量部及び質量%を意味する。

製造例で得られた水溶性重合体の分析方法並びに、実施例及び比較例における半導体用濡れ剤又は研磨液組成物の評価方法について以下に記載する。

[0045] <分子量測定>

各製造例で得られた重合体について、以下に記載の条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定を行い、ポリメタクリル酸メチル換算による数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) を得た。また、得られた値から分散度 ($PDI = M_w / M_n$) を算出した。

○測定条件

カラム：東ソー製 TSK gel SuperHM-M×3本

溶媒：N，N-ジメチルホルムアミド（10mM LiBr含有）

温度：40℃

検出器：RI

流速：300μL/min

[0046] <含有金属分の定量>

各製造例で得られた水溶性重合体約100～200mgをポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製加圧容器に精密に秤量し、超高純度硫酸および超高純度硝酸を加えてマイクロウェーブ分解を行い、分解物を50mlに定容した。上記の溶液について、ICP質量分析器（Agilent 7500cs、Agilent社製）を使用し、同時に実施したブランク試験値を減算し、水溶性重合体に対する各金属（半金属を含む）の含有量を決定した。

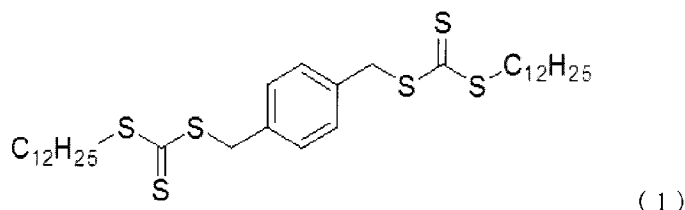
[0047] ≪重合制御剤（RAFT剤）の合成≫

製造例0

（1，4-ビス（n-ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニルメチル）ベンゼンの合成）

500mlナス型フラスコに1-ドデカンチオール（42.2g）、20%KOH水溶液（63.8g）、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド（1.5g）を加えて氷浴で冷却し、二硫化炭素（15.9g）、テトラヒドロフラン（以下「THF」ともいう）（38ml）を加え20分攪拌した。α、α-ジクロロ-p-キシレン（16.6g）のTHF溶液（170ml）を30分かけて滴下した。室温で1時間反応させた後、クロロホルムから抽出し、純水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥、ロータリーエバポレータで濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製した後、酢酸エチルから再結晶することで式（1）で表される1，4-ビス（n-ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニルメチル）ベンゼン（以下「RAFT剤-A」ともいう）を収率80%で得た。1H-NMR測定より7.2ppm、4.6ppm、3.4ppmに目的物のピークを確認した。

[0048] [化1]



[0049] 《水溶性重合体の製造》

製造例 1（重合体 A の製造）

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた 1 L フラスコに製造例 0 で合成した R A F T 剤-A（5 g）、2, 2'-アゾビス 2-メチルブチロニトリル（0.3 g）、アクリロイルモルホリン（以下「ACMO」ともいう）（214 g）およびアニソール（279 g）を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、60℃の恒温槽で重合を開始した。4 時間後、ドライアイス／メタノール浴で冷却し反応を停止した。この時点での ACMO の重合率を GC（ガスクロマトグラフィー）測定から決定したところ、約 87% であった。上記重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体 A を得た。得られた重合体 A の分子量は GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定より、 M_n 25500、 M_w 30000 であり、PDI は 1.18 であった。ICP 質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も 100 ppm 以下であった。

[0050] 製造例 2（重合体 B の製造）

仕込み原料を表 1 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様の操作を行い、重合体 B を得た。重合体 B の分子量は GPC 測定より、 M_n 65000、 M_w 80000 であり、PDI は 1.23 であった。ICP 質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も 100 ppm 以下であった。

[0051] 製造例 3（重合体 C の製造）

仕込み原料を表 1 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様の操作を行い、重合体 C を得た。重合体 C の分子量は GPC 測定より、 M_n 29200

0、 M_w 351000であり、 PDI は1.20であった。ICP質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も100 ppm以下であった。

[0052] 製造例4（重合体Dの製造）

仕込み原料を表1に示す通りに変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、重合体Dを得た。重合体Dの分子量はGPC測定より、 M_n 412000、 M_w 500000であり、 PDI は1.21であった。ICP質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も100 ppm以下であった。

[0053] 製造例5（重合体Eの製造）

仕込み原料を表1に示す通りに変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、重合体Eを得た。重合体Eの分子量はGPC測定より、 M_n 621000、 M_w 796000であり、 PDI は1.28であった。ICP質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も100 ppm以下であった。

[0054] 製造例6（重合体Fの製造）

仕込み原料を表1に示す通りに変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、重合体Fを得た。重合体Fの分子量はGPC測定より、 M_n 240000、 M_w 346000であり、 PDI は1.44であった。ICP質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も100 ppm以下であった。

[0055] 製造例7（重合体Gの製造）

仕込み原料を表1に示す通りに変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、重合体Gを得た。重合体Gの分子量はGPC測定より、 M_n 205000、 M_w 351000であり、 PDI は1.71であった。ICP質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も100 ppm以下であった。

[0056] 製造例8（重合体Hの製造）

仕込み原料を表 1 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様の操作を行い、重合体 H を得た。重合体 H の分子量は GPC 測定より、 M_n 191000、 M_w 368000 であり、PDI は 1.93 であった。ICP 質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も 100 ppm 以下であった。

[0057] 製造例 9 (重合体 I の製造)

仕込み原料を表 1 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様の操作を行い、重合体 I を得た。重合体 I の分子量は GPC 測定より、 M_n 13300、 M_w 19800 であり、PDI は 1.49 であった。得られた重合体 I について以下に示す 2通りの条件により、鹼化処理を行った。

[0058] (重合体 I の鹼化；重合体 I-1 の製造)

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた 500 mL フラスコに、重合体 I (60 g) 及びメタノール (110 g) を加えて、窒素をバブリングさせながら溶解した。この溶液の含水率は 1.5% であった。この溶液を 60℃ に昇温した後、水酸化カリウム (1.15 g) をメタノール (30 g) に溶かしたアルカリ溶液を一括で加えて鹼化反応を開始した。2 時間反応させた後の鹼化度を測定したところ、98 mol% であった。溶剤を除去して、重合体 I の鹼化物 (重合体 I-1) を得た。ICP 質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も 100 ppm 以下であった。

[0059] 製造例 10 (重合体 I の鹼化；重合体 I-2 の製造)

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた 500 mL フラスコに、重合体 I (60 g) 及びメタノール (110 g) を加えて、窒素をバブリングさせながら溶解した。この溶液の含水率を 4.5% に調整した以外は重合体 I-1 と同様の鹼化反応を行い、重合体 I-2 を得た。重合体 I-2 の鹼化度を測定したところ、85 mol% であった。また、ICP 質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も 100 ppm 以下であった。

[0060] 製造例 11 (重合体 J の製造)

仕込み原料を表 2 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様の操作を行

い、重合体Jを得た。重合体Jの分子量はGPC測定より、 M_n 269000、 M_w 355000であり、PDIは1.32であった。ICP質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も100ppm以下であった。

[0061] 製造例12（重合体Kの製造）

仕込み原料を表2に示す通りに変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、重合体Kを得た。得られた重合体Kの分子量はGPC測定より、 M_n 270000、 M_w 345000であり、PDIは1.28であった。1H-NMR測定からアクリロイルモルホリンとN、N-ジメチルアクリルアミドの組成比を決定したところ、アクリロイルモルホリン／N、N-ジメチルアクリルアミド=51／49wt%であった。ICP質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も100ppm以下であった。

[0062] 製造例13（重合体Lの製造）

（重合体Lの製造） 攪拌機、温度計を装着した1Lフラスコに2-メチル-2-[N-tert-ブチル-N-(1-ジエチルホスフォノ-2,2-ジメチルプロピル)-N-オキシル]プロピオン酸（以下「SG1-MAA」ともいう）（0.2g）、アクリロイルモルホリン（75g）、アクリル酸（75g）およびアニソール（350g）を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、115℃の恒温槽で重合を開始した。5時間後、ドライアイス／メタノール浴で冷却し反応を停止した。この時点での各単量体の重合率をGC測定から決定したところ、アクリロイルモルホリンは約95%、アクリル酸は約88%であった。上記重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体Lを得た。得られた重合体Lの分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）より、 M_n 245000、 M_w 347000であり、PDIは1.42であった。1H-NMR測定からアクリロイルモルホリンとアクリル酸の組成比を決定したところ、アクリロイルモルホリン／アクリル酸=52／48wt%であった。また、ICP質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も100ppm以下であった。

[0063] 製造例 1 4 (重合体 M の製造)

攪拌機、温度計を装着した 1 L フラスコの系内雰囲気窒素を窒素で置換し、トルエン (143 g)、1, 2-ジメトキシエタン (2.9 g)、およびジイソブチル (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウムを 33 mmol 含有するトルエン溶液 (42 ml) を加え、-30℃に冷却した。これに、sec-ブチルリチウムを 1 mmol 含有するシクロヘキサン溶液 (0.7 ml) を加え、20 分間攪拌した。溶液を攪拌しながら、-30℃で、N、N-ジメチルアクリルアミド (318 g) を約 10 時間かけて滴下した。溶液は当初、黄色に着色し、滴下終了から 3 分後に退色した。滴下終了より 3 分後にメタノールを 50 ml 加えることにより、重合反応を停止させた。この時点での N、N-ジメチルアクリルアミドの重合率を GC 測定から決定したところ、99%以上であった。上記重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体 M を得た。得られた重合体 M の分子量は GPC 測定より、 M_n 309000、 M_w 348000 であり、PDI は 1.13 であった。ICP 質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も 100 ppm 以下であった。

[0064] 製造例 1 5 (重合体 N の製造)

仕込み原料を表 2 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様の操作を行い、重合体 N を得た。重合体 N の分子量は GPC 測定より、 M_n 682000、 M_w 1190000 であり、PDI は 1.74 であった。ICP 質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も 100 ppm 以下であった。

[0065] 製造例 1 6 (重合体 O の製造)

仕込み原料を表 2 に示す通りに変更した以外は製造例 1 と同様の操作を行い、重合体 O を得た。得られた重合体 O の分子量は GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定より、 M_n 4200、 M_w 5100 であり、PDI は 1.21 であった。ICP 質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も 100 ppm 以下であった。

[0066] 比較製造例 1（重合体 P の製造）

攪拌機、温度計を装着した 1 L フラスコに 2, 2'-アゾビス 2-メチルブチロニトリル（1.5 g）、アクリロイルモルホリン（176 g）およびアニソール（320 g）を仕込み、窒素バブリングで十分脱気し、60℃の恒温槽で重合を開始した。3 時間後、ドライアイス／メタノール浴で冷却し反応を停止した。この時点でのアクリロイルモルホリンの重合率を GC 測定から決定したところ、約 73% であった。上記重合溶液を、メタノールから再沈殿精製、真空乾燥することで重合体 P を得た。得られた重合体 P の分子量は GPC 測定より、 M_n 282000、 M_w 786000 であり、PDI は 2.79 であった。ICP 質量分析器によって含有金属分を測定したところ何れの金属分も 100 ppm 以下であった。

[0067] 製造例 1～16 及び比較製造例 1 で得られた各重合体の内容及び物性値について表 1 及び表 2 に示す。

[表1]

	製造例1 重合体A	製造例2 重合体B	製造例3 重合体C	製造例4 重合体D	製造例5 重合体E	製造例6 重合体F	製造例7 重合体G	製造例8 重合体H	製造例9 重合体I-1	製造例10 重合体I-2
仕込み原料	モノマー									
	ACMO	214	214	214	216	265	265	265		
	DMAAm									
	VAC								144	144
	AA									
物性値	NVP									
	RAFT剤-A	5.0	2.0	0.35	0.2	0.5	0.5	0.5	5.0	5.0
	SG1-MAA									
	sec-BuLi									
	DME									
	iBU2ALBHT トルエン溶液									
	ABN-E	0.3	0.12	0.02	0.01	0.06	0.08	0.12	0.3	0.3
	アニソール	279	279	279	282	234	234	234	339	339
	トルエン									
	Mn	25500	65000	412000	621000	240000	205000	191000	13300	13300
含有金属分(ppm)	Mw	30000	80000	500000	796000	346000	351000	368000	19800	19800
	PDI	1.18	1.23	1.20	1.28	1.44	1.71	1.93	1.49	1.49
		≦100	≦100	≦100	≦100	≦100	≦100	≦100	≦100	≦100

[0068]

[表2]

	製造例11 重合体J	製造例12 重合体K	製造例13 重合体L	製造例14 重合体M	製造例15 重合体N	製造例16 重合体O	比較製造例1 重合体P
	ACMO	110	75		212	127	176
モノマー	DMAAm	110		318			
	VAC						
	AA		75				
	NVP	216					
仕込み原料	RAFT剤-A	0.4	0.4		2	9.8	
	SG1-MAA		0.2				
	sec-BuLi			0.7ml			
	DME			2.9			
	iBU2ALBHT トルエン溶液			42ml			
	ABN-E	0.03			0.03	0.5	1.5
溶媒	アニソール	290	350		287	361	320
	トルエン			143			
物性値	Mn	269000	245000	309000	682000	4200	282000
	Mw	355000	347000	348000	1190000	5100	786000
	PDI	1.32	1.42	1.13	1.74	1.21	2.79
	含有金属分 (ppm)		≤100	≤100	≤100	≤100	≤100

[0069] 表1及び表2に示された化合物の詳細は以下の通り。

ACMO : アクリロイルモルホリン

DMAAm : N, N-ジメチルアクリルアミド

VAC : 酢酸ビニル

AA : アクリル酸

NVP : N-ビニルピロリドン

RAFT剤-A : 1, 4-ビス (n-ドデシルスルファニルチオカルボニル
スルファニルメチル) ベンゼン

SG1-MAA : 2-メチル-2-[N-tert-ブチル-N-(1-ジエ
チルホスフォノ-2, 2-ジメチルプロピル)-N-オキシル]プロピオン酸
(Arkema社製ニトロキシド化合物)

sec-BuLi : sec-ブチルリチウム

DME : 1, 2-ジメトキシエタン

iBu2AlBHT : ジイソブチル (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチル
フェノキシ) アルミニウム

ABN-E : 2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)

[0070] 実施例 1

製造例 1 で得られた重合体 A を用いて、研磨用濡れ剤及び研磨液組成物と
しての以下の評価を行った。得られた結果を表 3 に示す。

[0071] <耐エッチング性 (E. R.) >

ガラスカッターで 3 × 6 cm に切出したウェーハの質量を測定後、3 % フ
ッ酸水溶液に 20 秒間浸漬してウェーハ表面の酸化膜を除去し、その後純水
で 10 秒間洗浄した。この工程をウェーハの表面が完全撥水になるまで繰り
返した。次いで、アンモニア : 水の質量比が 1 : 19 であるアンモニア水に
、水溶性重合体の濃度が 0.18 % となるように研磨用濡れ剤を加えて、エ
ッチング薬液を調製した。ウェーハをエッチング薬液に完全に浸漬させ、2
5℃、12 時間静置してエッチングした。エッチング前後のウェーハ質量変
化から、次式に従いエッチングレート (E. R.) を算出した。

[数1]

$$E.R.(nm/min) = \frac{(\text{試験前のウェーハ重量}(g) - \text{試験後のウェーハ重量}(g)) \times \text{ウェーハ厚さ}(cm) \times 10^7}{\text{試験前のウェーハ重量}(g) \times \text{エッチング時間}(min)}$$

○ : 1.5 nm/min 未満

△：1.5 nm/min以上2.0 nm/min未満

×：2.0 nm/min以上

[0072] <濡れ性>

耐エッチング性と同様の方法にてウェーハ表面の酸化膜を除去後、0.18%の水溶性重合体溶液中に5分間浸漬した。浸漬後、ピンセットを用いて、ウェーハの表面が液面に対して垂直になるように引き上げ、10秒経過時点におけるウェーハ端部からの撥水距離を目視で確認し、以下の基準により判定した。

◎：撥水距離 3 mm未満

○：撥水距離 3 mm以上5 mm未満

△：撥水距離 5 mm以上7 mm未満

▲：撥水距離 7 mm以上10 mm未満

×：撥水距離 10 mm以上

[0073] <耐アルカリ性>

水酸化ナトリウムをアルカリ剤に用いて、水溶性重合体を濃度10質量%、pH10の水溶液に調製した。得られた水溶液45 gを50 ccスクリー瓶に採り、アルミブロックヒーター内で60℃、1ヶ月静置した。水溶性重合体の加水分解により生成する、当該水溶性重合体を構成する単量体単位の側鎖に由来する化合物の量をGC（ガスクロマトグラフィー GC-2014、島津製作所製）で測定した後、理論量に対する百分率を算出して加水分解率とした。算出された加水分解率の値に応じて、以下の基準により耐アルカリ性を判定した。

○：水溶性高分子の加水分解率が5%未満

△：水溶性高分子の加水分解率が5%以上10%未満

×：水溶性高分子の加水分解率が10%以上

[0074] <シリカ分散性>

9 ccのスクリー瓶にコロイダルシリカ（1次粒子径：30～50 nm）5.0 gに樹脂固形分20%の水溶性重合体水溶液を0.5 g加えて、良

く混合した。一晚静置後のシリカの粒子径（A）を動的光散乱法（ELS Z-1000、大塚電子製）により測定し、水溶性重合体を加えていないコロイダルシリカの粒子径（B）からの変化率を下式に従って算出し、以下の基準より判定した。

$$\text{変化率 (\%)} = \{ (A - B) / B \} \times 100$$

○：変化率が5%未満

△：変化率が5%以上10%未満

▲：変化率が10%以上20%未満

×：変化率が20%以上

[0075] <水溶液ろ過性>

1. 5%ポリマー水溶液0.5kgを吸引ろ過（500hPa）し、全量ろ過するまでに要した時間を測定し、以下の基準より判定した。

◎：3min未満

○：3min以上5min未満

△：5min以上10min未満

▲：10min以上20min未満

×：20min以上

[0076] 実施例2～16及び比較例1～3

研磨用濡れ剤を表3に記載の通り変更した以外は実施例1と同様の操作により各種評価を行った。得られた結果を表3に示す。

なお、比較例2では水溶性重合体としてポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイドーポリエチレンオキサイドトリブロック共重合体（以下「PEO-PPG-PEO」ともいう）を使用した。また、比較例3ではヒドロキシエチルセルロース（以下「HEC」ともいう）を使用した。

[0077]

[表3]

	水溶性重合体			評価結果				
	種類	Mw	PDI	シリカ分散性	水溶液ろ過性	E.R. nm/min	濡れ性	耐アルカリ性
実施例1	重合体A	30,000	1.18	○	◎	○ 1.2	△	○
実施例2	重合体B	80,000	1.23	○	◎	○ 1.2	○	○
実施例3	重合体C	351,000	1.20	○	◎	○ 1.3	◎	○
実施例4	重合体D	500,000	1.21	○	○	○ 1.3	◎	○
実施例5	重合体E	796,000	1.28	△	△	○ 1.3	◎	○
実施例6	重合体F	346,000	1.44	○	◎	○ 1.2	○	○
実施例7	重合体G	351,000	1.71	○	◎	○ 1.2	△	○
実施例8	重合体H	368,000	1.93	○	○	○ 1.3	△	○
実施例9	重合体I-1	19,800	1.49	○	◎	△ 1.9	△	○
実施例10	重合体I-2	19,800	1.49	○	◎	△ 1.6	△	△
実施例11	重合体J	355,000	1.32	△	◎	△ 1.6	○	○
実施例12	重合体K	345,000	1.28	○	◎	○ 1.3	○	○
実施例13	重合体L	347,000	1.42	○	◎	○ 1.4	○	○
実施例14	重合体M	348,000	1.13	○	◎	△ 1.6	○	○
実施例15	重合体N	1,190,000	1.74	▲	▲	○ 1.4	◎	○
実施例16	重合体O	5,100	1.21	○	◎	○ 1.2	▲	○
比較例1	重合体P	786,000	2.79	×	△	○ 1.3	△	○
比較例2	PEO-PPO-PEO	19,600	1.28	○	○	×	△	○
比較例3	HEC	250,000	4.2	×	○	×	◎	○

[0078] 表3に示された水溶性重合体の詳細は以下の通り。

PEO-PPO-PEO：ポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイドーポリエチレンオキサイドトリブロック共重合体（シグマアルドリッチ社製、Pluronic F127）

H E C : ヒドロキシエチルセルロース（和光純薬工業社製、重量平均分子量 250,000）

[0079] 実施例 1 ～ 16 は、本発明で規定する研磨用濡れ剤を用いた実験例である。水溶性重合体の分散度が十分に小さく、研磨性能に悪影響を及ぼす高分子量成分及び低分子量成分の含有量が少ないため、吸着力の指標となる耐エッチング性、濡れ性及びシリカ分散性の全てにおいてバランスよく良好な性能を示している。中でも、分子内に N-アクリロイルモルホリンに由来する構造単位を含む水溶性重合体を用いた実施例 1 ～ 8、12、13、15 及び 16 は、特に優れた吸着力を有するものであることが示された。

これに対し、水溶性重合体の PDI 値が高い比較例 1 では、シリカ分散性が悪化する結果が認められた。比較例 2 は、主鎖部分に炭素-酸素結合を有する水溶性重合体を用いた例であり、重合体の安定性の点で懸念されるものである。加えて、この場合、被研磨体への吸着力の点でも不十分である結果が得られた。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明の研磨用濡れ剤に含まれる水溶性重合体は十分に小さい PDI を有するため、シリカ等の砥粒やウェーハ等の被研磨体表面に対する吸着力や吸着速度の均一性が高いものである。従って、本発明の水溶性重合体を含む研磨液組成物では、被研磨体表面をムラなく均一に研磨することが可能となる。また、著しく分子量の高い成分を含まないことから砥粒分散性にも優れ、砥粒凝集体に起因する被研磨体表面の傷や表面汚染等が抑制される。

上記より、本発明の研磨用濡れ剤を含有する研磨液組成物は各種の被研磨体に対して良好な研磨性能を発揮するため、半導体材料としてのシリコンウェーハの仕上げ研磨液組成物として特に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 主鎖部分が炭素－炭素結合のみからなる繰返し単位により構成され、重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）で表される分散度（PDI）が2.0以下である水溶性重合体を含む研磨用濡れ剤。
- [請求項2] 前記水溶性重合体を濃度10質量%、pH10の水溶液に調製した際に、60℃条件下で1ヶ月経過後の当該水溶性重合体の加水分解率が5.0%以下である、請求項1に記載の研磨用濡れ剤。
- [請求項3] 前記水溶性重合体の重量平均分子量（Mw）が、10,000以上1,000,000以下の範囲である、請求項1又は2に記載の研磨用濡れ剤。
- [請求項4] 前記水溶性重合体が、分子内に窒素原子を有する単量体に由来する構造単位を10mol%以上100mol%以下含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨用濡れ剤。
- [請求項5] 前記分子内に窒素原子を有する単量体は、N－（メタ）アクリロイルモルホリン、N－アルキル（メタ）アクリルアミド化合物、（ジ）アルキルアミノアルキルアミド化合物、及びN－ビニルラクタム化合物からなる群から選択される1又は2以上である、請求項4に記載の研磨用濡れ剤。
- [請求項6] 前記分子内に窒素原子を有する単量体は、N－（メタ）アクリロイルモルホリンである、請求項4に記載の研磨用濡れ剤。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の研磨用濡れ剤、水、砥粒及びアルカリ化合物を含む、研磨液組成物。
- [請求項8] シリコンウェーハの仕上げ研磨用である、請求項7に記載の研磨液組成物。
- [請求項9] 主鎖部分が炭素－炭素結合のみからなる繰返し単位により構成され、重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）で表される分散度（PDI）が2.0以下である水溶性重合体の存在下で、シリコンウェーハを研磨する工程、

を備える、シリコンウェーハの研磨物の生産方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(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, 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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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 Y	JP 2015-67773 A (Fujimi Inc.), 13 April 2015 (13.04.2015), claims 1, 3, 5, 22; paragraphs [0074], [0084], [0085], [0089], [0090], [0118], [0133] (Family: none)	1, 3-9 2
Y	WO 2015/068672 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 14 May 2015 (14.05.2015), paragraphs [0015], [0041], [0066] & TW 201533069 A	2

☐ 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
17 June 2016 (17.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

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, 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, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2015-67773 A（株式会社フジミインコーポレーテッド） 2015.04.13, 請求項1, 3, 5、第22, 74, 84, 85, 89,	1, 3-9
Y	90, 118, 133段落（ファミリーなし）	2
Y	WO 2015/068672 A1（東亜合成株式会社）2015.05.14, 第15, 41, 66段落 & TW 201533069 A	2

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

17.06.2016

国際調査報告の発送日

28.06.2016

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）

鈴木 和樹

50

3252

電話番号 03-3581-1101 内線 3559