

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5822356号  
(P5822356)

(45) 発行日 平成27年11月24日(2015.11.24)

(24) 登録日 平成27年10月16日(2015.10.16)

(51) Int.Cl.

F 1

**H01L 21/304 (2006.01)**  
**B24B 37/00 (2012.01)**  
**C09K 3/14 (2006.01)**

H01L 21/304 622D  
B24B 37/00 H  
C09K 3/14 550D  
C09K 3/14 550Z

請求項の数 13 (全 26 頁)

(21) 出願番号

特願2012-94240 (P2012-94240)

(22) 出願日

平成24年4月17日(2012.4.17)

(65) 公開番号

特開2013-222863 (P2013-222863A)

(43) 公開日

平成25年10月28日(2013.10.28)

審査請求日

平成27年3月13日(2015.3.13)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1  
O号

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

(72) 発明者 三浦 横史

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 松井 芳明

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研  
究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリコンウェーハ用研磨液組成物

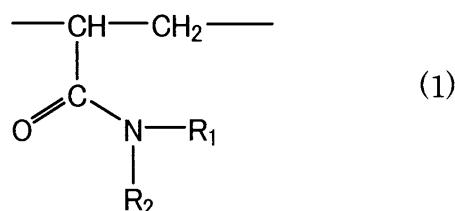
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シリカ粒子(成分A)と、  
アミン化合物及びアンモニウム化合物から選ばれる少なくとも1種類以上の含窒素塩基性化合物(成分B)と、

下記一般式(1)で表される構成単位Iを20重量%以上含み、重量平均分子量が50,000以上1,500,000以下の水溶性高分子化合物(成分C)と、を含有し、25におけるpHが8.0~12.0である、シリコンウェーハ用研磨液組成物。

## 【化1】



10

ただし、上記一般式(1)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立して、水素、炭素数が1~8のアルキル基、又は炭素数が1~2のヒドロキシアルキル基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の両方が水素であることはない。

20

**【請求項 2】**

前記シリコンウェーハ用研磨剤組成物における前記成分 C の含有量は、0.002~0.050重量%である、請求項 1 に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。

**【請求項 3】**

前記成分 C 中の前記構成単位 I が、

前記一般式(1)における、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が共に炭素数が1~4のアルキル基である構成単位 I-I、R<sub>1</sub>が水素原子でありR<sub>2</sub>が炭素数が1~8のアルキル基である構成単位 I-II、及びR<sub>1</sub>が水素原子でありR<sub>2</sub>が炭素数が1~2のヒドロキシアルキル基である構成単位 I-IIIからなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位を含む、請求項 1 又は 2 に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。 10

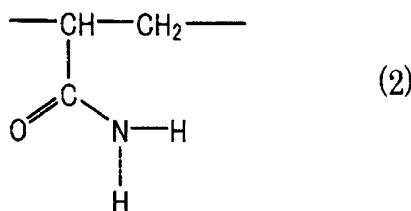
**【請求項 4】**

前記構成単位 I が、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、およびN,N-ジエチルアクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の单量体に由来する構成単位である、請求項 1~3 のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。

**【請求項 5】**

前記成分 C が、さらに下記一般式(2)で表される構成単位 II を含み、

前記構成単位 I の重量を、前記構成単位 I の重量と前記構成単位 II の重量の総和で除した値[構成単位 I の重量 / (構成単位 I の重量 + 構成単位 II の重量)]が、0.2~1である、請求項 1~4 のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。 20

**【化 2】****【請求項 6】**

前記シリカ粒子の平均一次粒子径が5~50nmである、請求項 1~5 のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。 30

**【請求項 7】**

前記シリカ粒子がコロイダルシリカである、請求項 1~6 のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。

**【請求項 8】**

請求項 1~7 のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物を用いてシリコンウェーハを研磨する研磨工程を含む、半導体基板の製造方法。

**【請求項 9】**

前記研磨工程の前に前記シリコンウェーハ用研磨液組成物の濃縮液を希釈して、請求項 1~7 のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物を得る工程を含む、請求項 8 に記載の半導体基板の製造方法。 40

**【請求項 10】**

前記濃縮液が、前記成分 A を 5~40 重量%、前記成分 B を 0.02~5 重量%、前記成分 C を 0.005~5 重量% 含有する、請求項 9 に記載の半導体基板の製造方法。

**【請求項 11】**

請求項 1~7 のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物を用いてシリコンウェーハを研磨する研磨工程を含む、シリコンウェーハの研磨方法。

**【請求項 12】**

前記研磨工程の前に前記シリコンウェーハ用研磨液組成物の濃縮液を希釈して、請求項 50

1～7のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物を得る工程を含む、請求項11に記載のシリコンウェーハの研磨方法。

【請求項13】

前記濃縮液が、前記成分Aを5～40重量%、前記成分Bを0.02～5重量%、前記成分Cを0.005～5重量%含有する、請求項12に記載のシリコンウェーハの研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はシリコンウェーハ用研磨液組成物およびこれを用いた半導体基板の製造方法ならびにシリコンウェーハの研磨方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

近年、半導体メモリの高記録容量化に対する要求の高まりから半導体装置のデザインツールは微細化が進んでいる。このため半導体装置の製造過程で行われるフォトリソグラフィーにおいて焦点深度は浅くなり、シリコンウェーハ（ペアウェーハ）の欠陥低減や平滑性に対する要求はますます厳しくなっている。

【0003】

シリコンウェーハの品質向上する目的で、シリコンウェーハの研磨は多段階で行われている。特に研磨の最終段階で行われる仕上げ研磨は、表面粗さ（ハイズ）の抑制と研磨後のシリコンウェーハ表面のぬれ性向上（親水化）によるパーティクルやスクラッチ、ピット等の表面欠陥（LPD：Light point defects）の抑制とを目的として行われている。  
20

【0004】

シリコンウェーハ表面について許容される表面欠陥のサイズは年々小さくなっている。通常この欠陥はレーザー光をウェーハ表面に照射しそのときの散乱光を検出することで測定している。そのため、より微細な欠陥を測定するためには、シリコンウェーハの表面粗さ（ハイズ）を低減し、欠陥測定時のS/N比を向上させなければならない。

【0005】

仕上げ研磨に用いられる研磨液組成物としては、コロイダルシリカ、及びアルカリ化合物を用いた化学的機械研磨用の研磨液組成物が知られている。さらにハイズレベルを改善することを目的とした研磨液組成物として、上記の研磨液組成物に水溶性高分子化合物がさらに添加された研磨液組成物が報告されている（特許文献1）。また表面欠陥（LPD）の数を低減することを目的とした研磨液組成物として、窒素含有基を含む水溶性高分子化合物を含んだ研磨液組成物が知られている（特許文献2）。 30

【0006】

一方、アクリルアミド誘導体などの水溶性高分子化合物を含有する研磨液組成物が金属表面に対する保護膜を形成し腐食を抑制することで平坦性を向上することが開示されている（特許文献3）。また、特許文献4には、迅速な研磨を可能とし、平坦性が向上し、配線と絶縁層との間に溝を形成しにくく、保存安定性の高い金属用研磨液として、シリカゴルとアクリルアミドのN-アルキル置換体とを含有する研磨液が提案されている。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2004-128089号公報

【特許文献2】特開2008-53415号公報

【特許文献3】WO2007/055278

【特許文献4】特開2008-91524号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

特許文献1に記載の研磨液組成物には、表面粗さ(ヘイズ)の低減を目的として、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)とポリエチレンオキサイド(PEO)とが含まれているが、HECは、天然原料である天然セルロースを原料としているため、セルロース由来の水不溶物が含まれており、その品質が安定しない。そして、当該水不溶物が核となってシリカ粒子が凝集するため、研磨液組成物の保存安定性が低下し、シリカ粒子の凝集体は表面欠陥数(LPD)を増大させる。また、当該水不溶物自体の存在が、表面欠陥(LPD)数の増大も生じさせる場合がある。そこで、シリカ粒子の凝集体や当該水不溶物を除去する目的で研磨液組成物を使用直前にろ過することが一般的に行われるが、HECの溶解により、研磨液組成物の粘度が高く、さらには、水不溶物等の存在により、フィルターが目詰まりを起こしてしまったため、ろ過精度を下げなければならず、その結果、シリカ粒子の凝集体や水不溶物の除去が不十分となり、シリコンウェーハの生産性の低下を引き起こす。

## 【0009】

特許文献2に記載の研磨液組成物には、表面欠陥(LPD)の低減を目的として、ポリビニルピロリドン及びポリN-ビニルホルムアミドから選ばれる、少なくとも一種類の水溶性高分子が含まれているが、この研磨液組成物を用いた研磨では、ヘイズを十分に低減できない。

## 【0010】

そこで、本発明では、従来のシリコンウェーハ用研磨液組成物よりも、研磨液組成物の保存安定性に優れ、且つ、良好な生産性が担保される研磨速度を確保しながらシリコンウェーハの表面粗さ(ヘイズ)及び表面欠陥(LPD)を低減できる、シリコンウェーハ用研磨液組成物、及び当該シリコンウェーハ用研磨液組成物を用いた半導体基板の製造方法、並びにシリコンウェーハの研磨方法を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

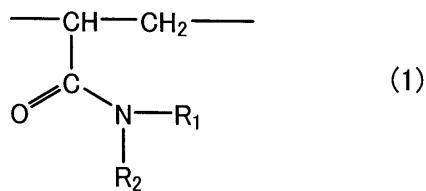
本発明のシリコンウェーハ用研磨液組成物は、下記成分A～成分Cを含有する。

(成分A)：シリカ粒子

(成分B)：アミン化合物及びアンモニウム化合物から選ばれる少なくとも1種類以上の含窒素塩基性化合物

(成分C)：下記一般式(1)で表される構成単位Iを10重量%以上含み、重量平均分子量が50000以上150000以下の水溶性高分子化合物

## 【化1】



ただし、上記一般式(1)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立して、水素、炭素数が1～8のアルキル基、又は炭素数が1～2のヒドロキシアルキル基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の両方が水素であることはない。

## 【0012】

本発明の半導体基板の製造方法は、本発明のシリコンウェーハ用研磨液組成物を用いてシリコンウェーハを研磨する研磨工程を含む。

## 【0013】

本発明シリコンウェーハの研磨方法は、本発明のシリコンウェーハ用研磨液組成物を用いてシリコンウェーハを研磨する研磨工程を含む。

## 【発明の効果】

10

20

30

40

50

## 【0014】

本発明によれば、研磨液組成物の保存安定性に優れ、且つ、良好な生産性が担保される研磨速度を確保しながらシリコンウェーハの表面粗さ（ヘイズ）及び表面欠陥（L P D）を低減できる、シリコンウェーハ用研磨液組成物、及び当該シリコンウェーハ用研磨液組成物を用いた半導体基板の製造方法、並びにシリコンウェーハの研磨方法を提供できる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

本発明は、上記一般式（1）で表される構成単位Iを10重量%以上含み、重量平均分子量が50000以上150000以下の水溶性高分子化合物がシリコンウェーハ用研磨液組成物（以下、「研磨液組成物」と略称する場合もある。）に含まれることにより、研磨液組成物の保存安定性が向上し、且つ、良好な生産性が担保される研磨速度の確保（以下「研磨速度を確保」と略称する場合もある。）とシリコンウェーハの表面粗さ（ヘイズ）及び表面欠陥（L P D）の低減とを両立できる、という知見に基づく。

10

## 【0016】

現在、シリコンウェーハの研磨に用いられる研磨液組成物としては、一般的に水溶性高分子化合物としてヒドロキシエチルセルロース（H E C）を含む研磨液組成物が知られている。しかし、H E Cの原料は天然セルロースでありH E Cにはセルロース由来の水不溶物が含まれ表面欠陥数を増大させる等の問題がある。そのため、研磨液組成物の調整への使用に先立って、H E C水溶液から当該水不溶物が除去されなければならない。そして、さらに除去しきれなかった水不溶物を核として発生するシリカ凝集物を除去するため、研磨液組成物の調整後、特に研磨を行う直前に、研磨液組成物をろ過する必要がある。水不溶物の除去方法としてはフィルターろ過が知られているが、H E Cは水溶性ではあるものの、H E C水溶液の粘度が高いためにろ過精度を下げなければ直ちにフィルター目詰まりが発生し、研磨液組成物を生産することができない。そのため除去しきれない水不溶物によって、研磨液組成物の、品質振れや保存安定性の悪化が生じ、そのような研磨液組成物は産業上利用しづらいという問題があった。

20

## 【0017】

そこで、ポリビニルピロリドン及びポリN-ビニルホルムアミドから選ばれる少なくとも一種類の合成高分子化合物をH E Cの代替品として使用することによる上記問題の解決が期待されるが、当該合成高分子化合物の研磨液組成物への添加による研磨対象物の表面粗さ（ヘイズ）及び表面欠陥（L P D）の低減効果は不十分である。

30

## 【0018】

これに対し、本発明では、上記一般式（1）で表される構成単位Iを10重量%以上含み、重量平均分子量が50000以上150000以下の水溶性高分子化合物をH E Cの代替品として用いることにより、研磨液組成物の保存安定性が向上するだけでなく、研磨液組成物を用いて研磨された研磨対象物の表面粗さ（ヘイズ）及び表面欠陥（L P D）の低減効果も高く、且つ、研磨速度を確保できる。本発明の効果発現機構の詳細は明らかではないが、以下のように推定している。

## 【0019】

研磨液組成物を用いて研磨された研磨対象物の表面粗さ（ヘイズ）は、研磨粒子の大きさ（粒子径）に比例する切削力と研磨促進剤である含窒素塩基性化合物による腐食の強さとに影響を受ける。研磨液組成物の調製に用いられる水溶性高分子化合物のシリカ粒子との相互作用が弱い場合、シリカ粒子同士の凝集を抑制できず、研磨液組成物の保存安定性が低下し、シリカ粒子の2次凝集物の粒子径が大きくなる。その結果、切削力が大きくなり、表面粗さは悪化し表面欠陥（L P D）は増大してしまう。一方、研磨液組成物の調製に用いられる水溶性高分子化合物のシリコンウェーハとの相互作用が弱い場合、シリコンウェーハの腐食が進行し、含窒素塩基性化合物がシリコンウェーハの表面が荒れる原因になるものと考えられる。しかし、水溶性高分子化合物（成分C）は、所定の重量平均分子量を有しており、構成単位Iを10重量%以上含み、その構成単位I中に、シリカと相互作用する親水性を呈する部位であるアミド基と、シリコンウェーハと相互作用する疎水性

40

50

を呈する部位であるアルキル基或いはヒドロキシル基の両方を含む。そのため、水溶性高分子化合物（成分C）がシリコンウェーハ表面に適度に吸着して含窒素塩基性化合物による腐食を抑制することで、良好な表面粗さ（ヘイズ）を達成するとともに、良好なぬれ性を発現し、ウェーハ表面の乾燥によるパーティクルの付着を抑制して表面欠陥（L P D）の低減を可能としている。

#### 【0020】

また、一般的には、アルカリ条件ではシリカ粒子とウェーハの表面電荷はともに負に帯電しており、その電荷反発によってシリカ粒子がウェーハに接近できず、研磨速度が十分に発現できない。しかし、本発明の水溶性高分子化合物（成分C）を存在させることにより、水溶性高分子化合物（成分C）がシリカ粒子とウェーハの両方の表面に吸着することから、水溶性高分子化合物（成分C）が、シリカ粒子とウェーハとのバイダンスとして機能する。その結果、シリカ粒子とウェーハとの相互作用が強くなり、シリカ粒子による研磨が効率的に進行するため、水溶性高分子化合物（成分C）はシリコンウェーハの研磨速度の確保に寄与しているものと考えられる。10

#### 【0021】

なお、水溶性高分子化合物（成分C）の重量平均分子量が50000以上150000以下であり、且つ、水溶性高分子化合物（成分C）に構成単位Iが10重量%以上含まれる場合にのみ、水溶性高分子化合物（成分C）のシリコンウェーハ表面及びシリカ粒子表面への吸着が適切となり、研磨液組成物の保存安定性が向上し、表面粗さ及び表面欠陥（L P D）の低減のみならず、研磨速度の確保が実現される。但し、本発明はこれらの推定に限定されるものではない。20

#### 【0022】

##### [シリカ粒子（成分A）]

本発明の研磨液組成物には、研磨材としてシリカ粒子が含まれる。シリカ粒子の具体例としては、コロイダルシリカ、フュームドシリカ等が挙げられるが、シリコンウェーハの表面平滑性を向上させる観点から、コロイダルシリカがより好ましい。

#### 【0023】

シリカ粒子の使用形態としては、操作性の観点からスラリー状が好ましい。本発明の研磨液組成物に含まれる研磨材がコロイダルシリカである場合、アルカリ金属やアルカリ土類金属等によるシリコンウェーハの汚染を防止する観点から、コロイダルシリカは、アルコキシランの加水分解物から得たものであることが好ましい。アルコキシランの加水分解物から得られるシリカ粒子は、従来から公知の方法によって作製できる。30

#### 【0024】

本発明の研磨液組成物に含まれるシリカ粒子の平均一次粒子径は、研磨速度の確保の観点から、好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上、さらに好ましくは15nm以上であり、さらにより好ましくは30nm以上である。また、研磨速度の確保と表面粗さ及び表面欠陥（L P D）の低減との両立の観点から、好ましくは50nm以下、より好ましくは45nm以下、さらに好ましくは40nm以下である。よって、シリカ粒子の平均一次粒子径は、これらの観点を総合すると、好ましくは5~50nm、より好ましくは10~45nm、さらに好ましくは15~40nm、さらにより好ましくは30~40nmである。40

#### 【0025】

特に、シリカ粒子としてコロイダルシリカを用いた場合には、研磨速度の確保、および表面粗さ及び表面欠陥（L P D）の低減の観点から、平均一次粒子径は、好ましくは5~50nm、より好ましくは10~45nm、さらに好ましくは15~40nm、さらにより好ましくは30~40nmである。

#### 【0026】

シリカ粒子の平均一次粒子径は、B E T（窒素吸着）法によって算出される比表面積S（m<sup>2</sup>/g）を用いて算出される。比表面積は、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

10

20

30

40

50

## 【0027】

シリカ粒子の会合度は、研磨速度の確保、および表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点から、3.0以下が好ましく、1.1～3.0がより好ましく、1.8～2.5がさらに好ましく、2.0～2.3がさらにより好ましい。シリカ粒子の形状はいわゆる球型といわゆるマユ型であることが好ましい。シリカ粒子がコロイダルシリカである場合、その会合度は、研磨速度の確保、および表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点から、3.0以下が好ましく、1.1～3.0がより好ましく、1.8～2.5がさらに好ましく、2.0～2.3がさらにより好ましい。

## 【0028】

シリカ粒子の会合度とは、シリカ粒子の形状を表す係数であり、下記式により算出される。平均二次粒子径は、動的光散乱法によって測定される値であり、例えば、実施例に記載の装置を用いて測定できる。

$$\text{会合度} = \text{平均二次粒子径} / \text{平均一次粒子径}$$

## 【0029】

シリカ粒子の会合度の調整方法としては、特に限定されないが、例えば、特開平6-254383号公報、特開平11-214338号公報、特開平11-60232号公報、特開2005-060217号公報、特開2005-060219号公報等に記載の方法を採用することができる。

## 【0030】

本発明の研磨液組成物に含まれるシリカ粒子の含有量は、研磨速度の確保の観点から、0.05重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましく、0.2重量%以上がさらに好ましい。また、経済性及び研磨液組成物の保存安定性の向上の観点から10重量%以下が好ましく、7.5重量%以下がより好ましく、5重量%以下がさらに好ましく、1重量%以下がさらにより好ましく、0.5重量%以下がさらにより好ましい。よって、研磨材の含有量は、これらの観点を総合すると、0.05～10重量%であることが好ましく、0.1～7.5重量%であることがより好ましく、0.2～5重量%であることがさらにより好ましく、0.2～1重量%であることがさらにより好ましく、0.2～0.5重量%であることがさらにより好ましい。

## 【0031】

## [含窒素塩基性化合物(成分B)]

本発明の研磨液組成物は、研磨液組成物の保存安定性の向上、研磨速度の確保、及び表面粗さ及び表面欠陥(LPD)の低減の観点から、水溶性の塩基性化合物を含有する。水溶性の塩基性化合物としては、アミン化合物及びアンモニウム化合物から選ばれる少なくとも1種類以上の含窒素塩基性化合物である。ここで、「水溶性」とは、水に対して2g/100ml以上の溶解度を有することをいい、「水溶性の塩基性化合物」とは、水に溶解したとき、塩基性を示す化合物をいう。

## 【0032】

アミン化合物及びアンモニウム化合物から選ばれる少なくとも1種類以上の含窒素塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、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、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、N-メチルエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノ-ルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-( -アミノエチル)エタノ-ルアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリ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、ピペラジン・六水和物、無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン、ジエチレントリアミン、および水酸化テトラメチルアンモニウムが挙げられる。これらの含窒素塩基性化合物は2種以上を混合して用いてもよい。本発明の研磨液組成物に含まれ得る含窒素塩基性化合物としては、表面粗さ及び表面欠陥(LPD)の低減、研磨液組成物の保存安定性の向上、及び、研

10

20

30

40

50

磨速度の確保の観点からアンモニアがより好ましい。

【0033】

本発明の研磨液組成物に含まれる含窒素塩基性化合物の含有量は、シリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減、研磨液組成物の保存安定性の向上、及び研磨速度の確保の観点から、0.001重量%以上が好ましく、0.005重量%以上がより好ましく、0.007重量%以上がさらに好ましく、0.010重量%以上がさらにより好ましく、0.012重量%以上がさらにより好ましい。また、シリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点から1重量%以下が好ましく、0.5重量%以下がより好ましく、0.1重量%以下がさらに好ましく、0.05重量%以下がさらにより好ましく、0.025重量%以下がさらにより好ましく、0.018重量%以下がさらにより好ましく、0.014重量%以下がさらにより好ましい。よって、これらの観点を総合すると、含窒素塩基性化合物の含有量は、0.001~1重量%が好ましく、0.005~0.5重量%がより好ましく、0.007~0.1重量%がさらに好ましく、0.010~0.05重量%がさらにより好ましく、0.010~0.025重量%がさらにより好ましく、0.01~0.018重量%がさらにより好ましく、0.010~0.014重量%がさらにより好ましく、0.012~0.014重量%がさらにより好ましい。

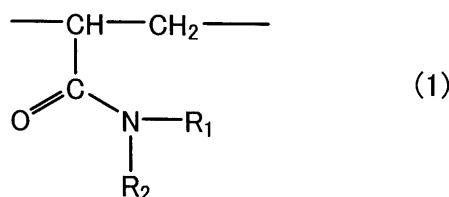
【0034】

[水溶性高分子化合物(成分C)]

本発明の研磨液組成物は、研磨液組成物の保存安定性の向上、研磨速度の確保、及びシリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点から、下記一般式(1)で表される構成単位Iを10重量%以上含み、重量平均分子量が50000以上1500000以下の水溶性高分子化合物(成分C)を含有する。尚、本発明において、水溶性高分子化合物の「水溶性」とは、水に対して2g/100ml以上の溶解度を有することをいう。

【0035】

【化2】



研磨液組成物の保存安定性の向上、研磨速度の確保、及びシリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点から、上記一般式(1)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立して、水素、炭素数が1~8のアルキル基、又は炭素数が1~2のヒドロキシアルキル基であり、より好ましくは水素原子、炭素数が1~4のアルキル基、又は炭素数が1~2のヒドロキシアルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基である。ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の両方が水素であることはない。

【0036】

構成単位Iは、研磨液組成物の保存安定性の向上、研磨速度の確保、及びシリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点から、一般式(1)における、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が共に炭素数が1~4のアルキル基である構成単位I-I、R<sub>1</sub>が水素原子でありR<sub>2</sub>が炭素数が1~8のアルキル基である構成単位I-II、R<sub>1</sub>が水素原子でありR<sub>2</sub>が炭素数が1~2のヒドロキシアルキル基である構成単位I-IIIからなる群から選ばれる少なくとも1種であると好ましい。構成単位I-Iにおいて、研磨速度の確保の観点から、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が共にメチル基又はエチル基であると好ましく、エチル基であるとより好ましい。また、表面粗さの低減の観点から、構成単位I-IIにおいてR<sub>2</sub>がイソプロピル基であると好ましい。また、研磨速度の確保と、表面欠陥の低減の観点から、構成単位I-IIIにおいてR<sub>2</sub>はヒドロキシエチル基であると好ましい。

【0037】

10

20

30

40

50

一般式(1)で表される構成単位Iの供給源である単量体としては、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)、N-ブチルアクリルアミド、N-イソブチルアクリルアミド、N-ターシャリブチルアクリルアミド、N-ヘプチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-ターシャリオクチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド(HEAA)、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)、N,N-ジエチルアクリルアミド(DEAA)、N,N-ジブチルアクリルアミド、N,N-ジイソブチルアクリルアミド、N,N-ジヘプチルアクリルアミド、N,N-ジオクチルアクリルアミド、N,N-ジメチロールアクリルアミド、N,N-ジヒドロキシエチルアクリルアミド等が例示できる。これらは、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの単量体のなかでも、表面粗さの低減と研磨速度の確保の観点から、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドが好ましく、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドがより好ましく、さらに、表面欠陥の低減の観点から、N-ヒドロキシエチルアクリルアミドがさらに好ましい。  
10

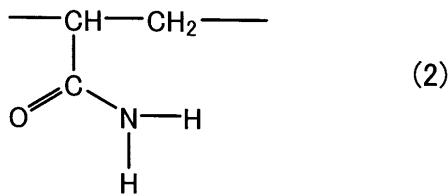
## 【0038】

水溶性高分子化合物(成分C)の全構成単位中における前記構成単位Iの割合は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>がいずれも炭素数が1～2のヒドロキシアルキル基ではない場合には、シリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点から、10重量%以上であり、20重量%以上が好ましく、40重量%以上がより好ましく、研磨速度の確保の観点から、100重量%以下が好ましく、90重量%以下がより好ましく、60重量%以下がさらに好ましい。これらの観点を総合すると、水溶性高分子化合物(成分C)の全構成単位中における前記構成単位Iの割合は、10重量%以上であり、10～100重量%が好ましく、20～90重量%がより好ましく、40～60重量%がさらに好ましい。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>のいずれか、または両方が炭素数が1～2のヒドロキシアルキル基である場合には、水溶性高分子化合物(成分C)の全構成単位中における前記構成単位Iの割合は、シリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減、及び研磨速度の確保の観点から、10重量%以上であり、60～100重量%が好ましく、80～100重量%がより好ましく、90～100重量%がさらに好ましい。  
20  
30

## 【0039】

水溶性高分子化合物(成分C)が、前記構成単位I以外の構成単位を含む場合、当該構成単位I以外の構成単位は、研磨速度の確保と、表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点から、下記一般式(2)で表される構成単位II(アクリルアミド(AA))が好ましい。

## 【化3】



## 【0040】

水溶性高分子化合物(成分C)が、上記一般式(1)で表される構成単位Iと一般式(2)で表される構成単位IIとを含む共重合体である場合、全構成単位中における前記構成単位Iの割合は、シリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点から、10重量%以上であり、20重量%以上が好ましく、40重量%以上がより好ましく、研磨速度の確保の観点から、100重量%以下が好ましく、90重量%以下がより好ましく、60重量%以下がさらに好ましい。これらの観点を総合すると、全構成単位中における前記構成単位Iの割合は、10重量%以上であり、10～100重量%が好ましく、20～90重量%がより好ましく、40～60重量%がさらに好ましい。  
40  
50

成単位Iの割合は、10重量%以上であり、10～100重量%が好ましく、20～90重量%がより好ましく、40～60重量%がさらに好ましい。

#### 【0041】

また、シリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減、及び研磨速度の確保の観点から、構成単位Iの重量を、構成単位Iの重量と構成単位IIの重量の総和で除した値[構成単位Iの重量 / (構成単位Iの重量 + 構成単位IIの重量)]は、0.1以上が好ましく、0.1～1がより好ましく、0.2～0.9がさらに好ましく、0.4～0.6がさらにより好ましい。

#### 【0042】

水溶性高分子化合物（成分C）が、上記一般式(1)で表される構成単位Iと一般式(2)で表される構成単位IIとを含む共重合体である場合、全構成単位中における前記構成単位IIの割合は、研磨速度向上の観点から、20重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましく、45重量%以上がより好ましく、表面粗さ低減の観点から、80重量%以下が好ましく、55重量%以下がより好ましい。これらの観点を総合すると、全構成単位中における前記構成単位IIの割合は、20～80重量%が好ましく、30～80重量%がより好ましく、45～55重量%がさらに好ましい。

10

#### 【0043】

水溶性高分子化合物（成分C）は、一般式(1)で表される構成単位Iおよび一般式(2)で表される構成単位II以外の構成単位を含む共重合体であってもよい。このような構成単位を形成する单量体成分としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、スチレン、ビニルピロリドン、オキサゾリンなどが挙げられる。

20

#### 【0044】

尚、水溶性高分子化合物（成分C）が、一般式(1)で表される構成単位Iと当該構成単位I以外の構成単位とを含む共重合体である場合、構成単位Iと構成単位I以外の構成単位の共重合体における配列は、ブロックでもランダムでもよい。

#### 【0045】

水溶性高分子化合物（成分C）の重量平均分子量は、シリコンウェーハの表面粗さの低減の観点から、50000以上150000以下であり、50000～900000が好ましく、50000～70000がより好ましく、50000～50000がさらに好ましく、シリコンウェーハの表面欠陥の低減の観点から、50000以上150000以下であり、80000～150000が好ましく、150000～120000がより好ましく、250000～100000がさらに好ましく、250000～90000がさらにより好ましく、300000～70000がさらにより好ましい。保存安定性の観点から、150000以下である。また、研磨速度の確保の観点から、50000以上であり、80000以上が好ましく、150000以上がより好ましく、250000以上がさらに好ましく、300000以上がさらにより好ましい。よって、水溶性高分子化合物（成分C）の重量平均分子量は、シリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点、保存安定性の向上、及び研磨速度の確保の観点から、50000以上150000以下であり、80000～150000が好ましく、150000～90000がより好ましく、300000～70000がさらに好ましい。水溶性高分子化合物の重量平均分子量は後の実施例に記載の方法により測定される。

30

#### 【0046】

本発明の研磨液組成物に含まれる水溶性高分子化合物（成分C）の含有量は、シリコンウェーハの表面粗さの低減の観点から、0.001重量%以上が好ましく、0.002重量%以上がより好ましく、0.003重量%以上がさらに好ましく、0.008重量%以上がさらにより好ましい。水溶性高分子化合物（成分C）の含有量は、保存安定性の向上の観点から、0.8重量%以下が好ましく、0.5重量%以下がより好ましく、0.1重量%以下がさらに好ましく、0.05重量%以下がさらにより好ましく、0.020重量%以下がさらにより好ましい。水溶性高分子化合物（成分C）の含有量は、研磨速度の確保の観点から、0.8重量%以下が好ましく、0.5重量%以下がより好ましく、0.

40

50

1重量%以下がさらに好ましく、0.05重量%以下がさらにより好ましく、0.020重量%以下がさらにより好ましく、0.016重量%以下がさらにより好ましく、0.012重量%以下がさらにより好ましい。水溶性高分子化合物(成分C)の含有量は、表面欠陥低減の観点から、0.001~0.8重量%が好ましく、0.001~0.1重量%がより好ましく、0.002~0.050重量%がさらに好ましく、0.003~0.020重量%がさらにより好ましく、0.008~0.016重量%がさらにより好ましく、0.008~0.012重量%がさらにより好ましい。よって、水溶性高分子化合物(成分C)の含有量は、シリコンウェーハの表面粗さ、表面欠陥の低減の観点、保存安定性の向上、及び研磨速度の確保の観点から、0.001~0.8重量%が好ましく、0.002~0.5重量%がより好ましく、0.002~0.1重量%がさらに好ましく、0.002~0.05重量%がさらにより好ましく、0.002~0.016重量%がさらにより好ましく、0.003~0.016重量%がさらにより好ましく、0.008~0.016重量%がさらにより好ましく、0.008~0.012重量%がさらにより好ましい。  
10

#### 【0047】

##### [水系媒体(成分D)]

本発明の研磨液組成物に含まれる水系媒体(成分D)としては、イオン交換水や超純水等の水、又は水と溶媒との混合媒体等が挙げられ、上記溶媒としては、水と混合可能な溶媒(例えば、エタノール等のアルコール)が好ましい。水系媒体としては、なかでも、イオン交換水又は超純水がより好ましく、超純水がさらに好ましい。本発明の成分Dが、水と溶媒との混合媒体である場合、成分Dである混合媒体全体に対する水の割合は、特に限定されるわけではないが、経済性の観点から、95重量%以上が好ましく、98重量%以上がより好ましく、実質的に100重量%がさらに好ましい。  
20

#### 【0048】

本発明の研磨液組成物における水系媒体の含有量は、特に限定されるわけではなく、成分A~成分C、及び、後述する任意成分の残余であってよい。

#### 【0049】

本発明の研磨液組成物の25におけるpHは、研磨速度の確保の観点から、8.0~12.0が好ましく、9.0~11.5がより好ましく、9.5~11.0がさらに好ましい。pHの調整は、含窒素塩基性化合物(成分B)及び/又は後述するpH調整剤を適宜添加して行うことができる。ここで、25におけるpHは、pHメータ(東亜電波工業株式会社、HM-30G)を用いて測定でき、電極の研磨液組成物への浸漬後1分後の数値である。  
30

#### 【0050】

##### [任意成分]

本発明の研磨液組成物には、本発明の効果が妨げられない範囲で、さらに水溶性高分子化合物、pH調整剤、防腐剤、アルコール類、キレート剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、および酸化剤から選ばれる少なくとも1種の任意成分が含まれてもよい。

#### 【0051】

##### 水溶性高分子化合物

本発明の研磨液組成物には、表面粗さの低減の観点から、さらに水溶性高分子化合物(成分C)以外の水溶性高分子化合物(成分E)を含有してもよい。この水溶性高分子化合物(成分E)は、親水基を有する高分子化合物であり、水溶性高分子化合物(成分E)の重量平均分子量は、研磨速度の確保、シリコンウェーハの表面粗さ及び表面欠陥の低減の観点から、10,000以上が好ましく、100,000以上がより好ましい。上記成分Eを構成する供給源である単量体としては、例えば、前記成分Cが有する構成単位Iに由来するアミド基以外のアミド基、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基等の水溶性基を有する単量体が挙げられる。このような水溶性高分子化合物(成分E)としては、ポリアミド、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)、セルロース誘導体  
40  
50

、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド等が例示できる。ポリアミドとしては、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリオキサゾリン等が挙げられる。ポリ( N - アシルアルキレンイミン)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 - ノナデ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 - ブチオニルエチレンイミン)等があげられる。セルロース誘導体としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、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セルロース、ヒドロキシブ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、ヒドロキシエチルエチルセルロース、およびカルボキシメチルエチルセルロース等が挙げられる。これらの水溶性高分子化合物は任意の割合で2種以上を混合して用いてもよい。10

#### 【 0 0 5 2 】

##### pH調整剤

pH調整剤としては、酸性化合物等が挙げられる。酸性化合物としては、硫酸、塩酸、硝酸又はリン酸等の無機酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸又は安息香酸等の有機酸等が挙げられる。

#### 【 0 0 5 3 】

##### 防腐剤

防腐剤としては、ベンザルコニウムクロライド、ベンゼトニウムクロライド、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、(5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、過酸化水素、又は次亜塩素酸塩等が挙げられる。20

#### 【 0 0 5 4 】

##### アルコール類

アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブロピルアルコール、2-メチル-2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。本発明の研磨液組成物におけるアルコール類の含有量は、0.1~5重量%が好ましい。

#### 【 0 0 5 5 】

##### キレート剤

キレート剤としては、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、二トリロ三酢酸、二トリロ三酢酸ナトリウム、二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、トリエチレンテトラミン六酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸ナトリウム等が挙げられる。本発明の研磨液組成物におけるキレート剤の含有量は、0.01~1重量%が好ましい。30

#### 【 0 0 5 6 】

##### カチオン性界面活性剤

カチオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩、脂肪族アンモニウム塩等が挙げられる。

#### 【 0 0 5 7 】

##### アニオン性界面活性剤

アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹼、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩等のスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル等のリン酸エステル塩などが挙げられる。40

#### 【 0 0 5 8 】

##### 非イオン性界面活性剤

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、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アルキルエーテル、ポリオ50

キシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレン(硬化)ヒマシ油等のポリエチレングリコール型と、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリンアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルグリコシド等の多価アルコール型及び脂肪酸アルカノールアミド等が挙げられる。

#### 【0059】

##### 酸化剤

酸化剤としては、過マンガン酸、ペルオキソ酸等の過酸化物、クロム酸、又は硝酸、並びにこれらの塩等が挙げられる。

#### 【0060】

なお、上記において説明した各成分の含有量は、使用時における含有量であるが、本発明の研磨液組成物は、その保存安定性が損なわれない範囲で濃縮された状態で保存および供給されてもよい。この場合、製造及び輸送コストをさらに低くできる点で好ましい。濃縮液は、必要に応じて前述の水系媒体で適宜希釈して使用すればよい。濃縮倍率としては、希釈した後の研磨時の濃度を確保できれば、特に限定するものではないが、製造及び輸送コストをさらに低くできる観点から、2～50倍が好ましく、10～45倍がより好ましく、20～45倍がさらに好ましく、30～40倍がさらにより好ましい。

10

#### 【0061】

本発明の研磨液組成物が上記濃縮液である場合、濃縮液におけるシリカ粒子(成分A)の含有量は、製造および輸送コストを低くする観点から、5重量%以上が好ましく、より好ましくは7重量%以上、さらに好ましくは8重量%以上である。また、濃縮液中におけるシリカ粒子の含有量は、保存安定性を向上させる観点から、40重量%以下が好ましく、より好ましくは35重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下、さらにより好ましくは20重量%以下、さらにより好ましくは15重量%以下である。これらの観点を総合すると、上記濃縮液におけるシリカ粒子の含有量は、5～40重量%が好ましく、7～35重量%がより好ましく、8～30重量%がさらに好ましく、8～20重量%がさらにより好ましく、8～15重量%がさらにより好ましい。

20

#### 【0062】

本発明の研磨液組成物が上記濃縮液である場合、濃縮液における水溶性高分子化合物(成分C)の含有量は、製造及び輸送コストを低くする観点から、0.005重量%以上が好ましく、0.01重量%以上がより好ましく、0.02重量%以上がさらに好ましく、0.05重量%以上がさらにより好ましく、0.1重量%以上がさらにより好ましい。また、濃縮液中における水溶性高分子化合物(成分C)の含有量は、保存安定性の向上の観点から、5重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましく、2重量%以下がさらに好ましく、1重量%以下がさらにより好ましい。これらの観点を総合すると、上記濃縮液における水溶性高分子化合物(成分C)の含有量は、0.005～5重量%が好ましく、0.01～3重量%がより好ましく、0.02～2重量%がさらに好ましく、0.05～1重量%がさらにより好ましく、0.1～1重量%がさらにより好ましい。

30

#### 【0063】

本発明の研磨液組成物が上記濃縮液である場合、濃縮液における含窒素塩基性化合物(成分B)の含有量は、製造及び輸送コストを低くする観点から、0.02重量%以上が好ましく、0.05重量%以上がより好ましく、0.1重量%以上がさらに好ましい。また、濃縮液中における含窒素塩基性化合物(成分B)の含有量は、保存安定性の向上の観点から5重量%以下が好ましく、2重量%以下がより好ましく、1重量%以下がさらに好ましい。よって、上記濃縮液における水溶性高分子化合物(成分B)の含有量は、0.02～5重量%が好ましく、0.05～2重量%がより好ましく、0.1～1重量%がさらに好ましい。

40

#### 【0064】

次に、本発明の研磨液組成物の製造方法の一例について説明する。

#### 【0065】

本発明の研磨液組成物の製造方法の一例は、何ら制限されず、例えば、シリカ粒子(成

50

分 A ) と、含窒素塩基性化合物(成分 B ) と、水溶性高分子化合物(成分 C ) と、水系媒体(成分 D ) と、必要に応じて任意成分とを混合することによって調製できる。

#### 【 0 0 6 6 】

シリカ粒子の水系媒体への分散は、例えば、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミル、又はビーズミル等の搅拌機等を用いて行うことができる。シリカ粒子の凝集等により生じた粗大粒子が水系媒体中に含まれる場合、遠心分離やフィルターを用いたろ過等により、当該粗大粒子を除去すると好ましい。シリカ粒子の水系媒体への分散は、水溶性高分子化合物(成分 C ) の存在下で行うと好ましい。

#### 【 0 0 6 7 】

本発明の研磨液組成物は、例えば、半導体基板の製造過程における、シリコンウェーハを研磨する研磨工程や、シリコンウェーハを研磨する研磨工程を含むシリコンウェーハの研磨方法に用いられる。10

#### 【 0 0 6 8 】

前記シリコンウェーハを研磨する研磨工程には、シリコン単結晶インゴットを薄円板状にスライスすることにより得られたシリコンウェーハを平面化するラッピング(粗研磨)工程と、ラッピングされたシリコンウェーハをエッチングした後、シリコンウェーハ表面を鏡面化する仕上げ研磨工程とがある。本発明の研磨液組成物は、上記仕上げ研磨工程で用いられるとより好ましい。

#### 【 0 0 6 9 】

前記半導体基板の製造方法や前記シリコンウェーハの研磨方法では、シリコンウェーハを研磨する研磨工程の前に、本発明の研磨液組成物(濃縮液)を希釈する希釈工程を含んでいてもよい。希釈媒には、水系媒体(成分 D ) を用いればよい。20

#### 【 0 0 7 0 】

前記希釈工程で希釈される濃縮液は、製造および輸送コスト低減、保存安定性の向上の観点から、例えば、成分 A を 5 ~ 40 重量%、成分 B を 0 . 0 2 ~ 5 重量%、成分 C を 0 . 0 0 5 ~ 5 重量% 含んでいると好ましい。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 7 1 】

##### 水溶性高分子化合物の合成

下記の実施例 1 ~ 6 、 8 ~ 29 で用いた水溶性高分子化合物は下記のようにして合成した。30

#### 【 0 0 7 2 】

##### ( 水溶性高分子化合物No. 1 )

[ N I P A M と A A の共重合体、 N I P A M と A A の重量比 8 0 対 2 0 、重量平均分子量 4 0 0 0 0 0 ]

温度計及び5cm三日月形テフロン(登録商標)製搅拌翼を備えた500mLセパラブルフラスコに、イソプロピルアクリルアミド40g(0.35mol 興人製)と、アクリルアミド10g(0.14mol 和光純薬製)と、イオン交換水75g、30%過酸化水素0.028g(0.25mmol 和光純薬製)とを投入し、イオン交換水にイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドが溶解した溶液を得た。次いで、当該溶液に30分間窒素を50mL/min.で吹き込んだ。一方で、L-アスコルビン酸0.043g(重合開始剤、0.25mmol 和光純薬製)とイオン交換水24.93gとを50mLビーカーで混合し、L-アスコルビン酸をイオン交換水に溶解させてL-アスコルビン酸溶液を得、これに30分間窒素を50mL/min.で吹き込んだ。次いで、500mLセパラブルフラスコ内のイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドを含む溶液に、窒素が吹き込まれたL-アスコルビン酸溶液を25度30分かけて滴下した後、25、200rpm(周速1.05m/s)で1時間搅拌した。さらに、40度昇温し、1時間搅拌した。セパラブルフラスコ内の溶液にイオン交換水100mLを加えた後、それをアセトン4L(和光純薬製)に滴下し、NIPAMとAAの重量比が80対20のNIPAMとAAの共重合体(固体)を得た。得られた固体を70度/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体42.7g(NIPAMとAAの共重合体(重量平均分子量400000)の収率85%)を得た。4050

## 【0073】

(水溶性高分子化合物No.2)

[HEAAの単独重合体、重量平均分子量400000]

温度計および5cm三日月形テフロン（登録商標）製搅拌翼を備えた500mlセパラブルフラスコに、ヒドロキシエチルアクリルアミド40g（0.35mol 興人製）と、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル0.086g（重合開始剤、V-65B 0.3mmol 和光純薬製）と、メタノール160g（和光純薬製）とを投入し、これらを窒素雰囲気下200rpm（周速1.05m/s）で搅拌し混合して、ヒドロキシエチルアクリルアミドをメタノールに溶解させた。次いで、セパラブルフラスコ内の溶液の温度を50まで昇温し当該ヒドロキシエチルアクリルアミド溶液を50で6時間搅拌した。次いで、当該溶液を30まで冷却した後、アセトン4L（和光純薬製）に滴下しHEAA単独重合体（固体）を得た。得られた固体を70/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体39.1g（HEAAの単独重合体（重量平均分子量400000）の収率は98%）を得た。

## 【0074】

(水溶性高分子化合物No.3)

[DMAAの単独重合体、重量平均分子量50000]

温度計及び5cm三日月形テフロン（登録商標）製搅拌翼を備えた200mlセパラブルフラスコにジメチルアクリルアミド50g（0.50mol 興人製）とエタノール40g（キシダ化学製）と、イオン交換水40gとを投入し、エタノールおよびイオン交換水にジメチルアクリルアミドが溶解した溶液を得た。一方で、2,2'-アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩1.56g（重合開始剤、5.7mmol V-50 和光純薬製）とイオン交換水20gとエタノール20g（キシダ化学製）とを50mlビーカー内で混合し、V-50の溶液を得た。次いで、V-50の溶液を上記200mlセパラブルフラスコ内に25で1時間かけて滴下し、その後60で2時間、搅拌した。さらにセパラブルフラスコ内の溶液の温度を70まで上げ、1時間搅拌した。30まで冷却した後、セパラブルフラスコ内の溶液をアセトン4L（和光純薬製）に滴下し、DMAAの単独重合体（固体）を得た。得られた固体を70/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体41.0g（DMAAの単独重合体（重量平均分子量50000）の収率は82%）を得た。

## 【0075】

(水溶性高分子化合物No.4)

[NIPAMの単独重合体、重量平均分子量50000]

ジメチルアクリルアミド50g（0.50mol 興人製）に代えて、イソプロピルアクリルアミド50g（0.44mol 興人製）を用いたこと以外は水溶性高分子化合物No.3と同様の方法で合成を行い、NIPAMの単独重合体（固体）を生成した。得られた固体を70/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体38.4g（NIPAMの単独重合体（重量平均分子量50000）の収率77%）を得た。

## 【0076】

(水溶性高分子化合物No.5)

[DEAAの単独重合体、重量平均分子量50000]

ジメチルアクリルアミド50g（0.50mol 興人製）に代えて、ジエチルアクリルアミド50g（0.39mol 興人製）を用いたこと以外は水溶性高分子化合物No.3と同様の方法で合成しDEAAの単独重合体を生成した。得られた固体を70/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体45.4g（DEAAの単独重合体（重量平均分子量50000）の収率91%）を得た。

## 【0077】

(水溶性高分子化合物No.6)

[DMAAの単独重合体、重量平均分子量400000]

200mlビーカーにジメチルアクリルアミド50g（0.50mol 興人製）と、メタノール40g（和光純薬製）と、イオン交換水40gとを投入し、ジメチルアクリルアミドをメタノールおよびイオン交換水に溶解させて、ジメチルアクリルアミド溶液を得た。一方で、50mlビーカーに、2,2'-アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩0.37g（重合開始剤、1.4mmol V-50 和光純薬製）とメタノール10gとイオン交換水10gとを投入して、V-50をメタノールとイオン

交換水に溶解させ、当該V-50の溶液を、ジメチルアクリルアミド溶液を収容した上記200mlビーカー内の溶液に加え、これらを混合した。次いで、温度計および5cm三日月形テフロン（登録商標）製攪拌翼を備えた500mlセパラブルフラスコに、V-50の溶液とジメチルアクリルアミド溶液の混合液を15g加え、当該混合液を25℃、窒素圧下、200rpm（周速1.05m/s）で攪拌しながら、セパラブルフラスコ内の混合液の温度を60℃まで昇温した。上記混合液の残りをセパラブルフラスコ内に1時間かけて滴下し、その後60℃で2時間、セパラブルフラスコ内の混合液を攪拌した。さらにセパラブルフラスコ内の混合液の温度を70℃まで上げ、1時間攪拌した。30℃まで冷却した後、セパラブルフラスコ内の混合液を酢酸エチル4L（和光純薬製）に滴下し、DMAAの単独重合体（固体）を得た。得られた固体を70℃/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体43.0g（DMAAの単独重合体（重量平均分子量400000）の収率86%）を得た。  
10

## 【0078】

(水溶性高分子化合物No.8)

[DEAAの単独重合体、重量平均分子量400000]

ジメチルアクリルアミド50g（0.50mol 興人製）に代えて、ジエチルアクリルアミドに50g（0.39mol 興人製）を用いたこと以外は水溶性高分子化合物No.6と同様の方法で合成をし、DEAAの単独重合体を生成した。得られた固体を70℃/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体40.0g（DEAAの単独重合体（重量平均分子量400000）の収率80%）を得た。

## 【0079】

20

(水溶性高分子化合物No.9)

[NIPAMとAAの共重合体、NIPAMとAAの重量比80対20、重量平均分子量100000]

温度計及び5cm三日月形テフロン（登録商標）製攪拌翼を備えた500mlセパラブルフラスコに、イソプロピルアクリルアミド40g（0.35mol 興人製）と、アクリルアミド10g（0.14mol 和光純薬製）と、エタノール14g（キシダ化学製）と、イオン交換水70gと、30%過酸化水素0.028g（0.25mmol 和光純薬製）とを投入し、エタノールおよびイオン交換水にイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドとが溶解した溶液を得た。次いで、当該溶液に、30分間窒素を50ml/min.で吹き込んだ。一方、L-アスコルビン酸0.043g（重合開始剤、0.25mmol 和光純薬製）とイオン交換水24.93gとを50mlビーカー内で混合して、L-アスコルビン酸溶液を得、これに30分間窒素を50ml/min.で吹き込んだ。次いで、イソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドの溶液が入った500mlセパラブルフラスコに、窒素が吹き込まれたL-アスコルビン酸溶液を加え、これらを25℃で、200rpm（周速1.05m/s）で1時間攪拌した後、30%過酸化水素0.028g（0.25mmol 和光純薬製）とL-アスコルビン酸0.043g（重合開始剤、0.25mmol 和光純薬製）を添加し、2時間25℃で攪拌した。500mlセパラブルフラスコ内の溶液に、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン0.1g（0.9mmol 和光純薬製）、過硫酸ナトリウム0.2g（0.8mmol 三菱瓦斯化学製）をさらに添加し、1.5時間攪拌した。さらに、エタノールを100ml加えた後、セパラブルフラスコ内の溶液を、アセトン4L（和光純薬製）に滴下し、NIPAMとAAの共重合体（固体）を得た。得られた固体を70℃/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体42.0g（NIPAMとAAの共重合体（重量平均分子量100000）の収率84%）を得た。  
30  
40

## 【0080】

(水溶性高分子化合物No.10)

[NIPAMとAAの共重合体、NIPAMとAAの重量比80対20、重量平均分子量200000]

温度計及び5cm三日月形テフロン（登録商標）製攪拌翼を備えた500mlセパラブルフラスコに、イソプロピルアクリルアミド40g（0.35mol 興人製）と、アクリルアミド10g（0.14mol 和光純薬製）と、イオン交換水75gと、30%過酸化水素0.028g（0.25mmol 和光純薬製）とを投入し、イオン交換水にイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドとが溶解した溶液を得た。次いで、当該溶液に30分間窒素を50ml/min.で吹き込んだ。一方、L-  
50

アスコルビン酸0.043g（重合開始剤、0.25mmol 和光純薬製）とイオン交換水24.93gとを50mlビーカー内で混合し溶解させてL-アスコルビン酸溶液を得、これに30分間窒素を50ml/min.で吹き込んだ。次いで、500mlセパラブルフラスコ内のイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドの溶液に、窒素が吹き込まれたL-アスコルビン酸溶液を加えた。これらを、1時間25度で混合した後、過硫酸ナトリウム0.06g（0.25mmol三菱瓦斯化学製）を添加し、40度で1時間攪拌した。次いで、セパラブルフラスコ内の溶液にイオン交換水100ml加えた後、セパラブルフラスコ内の溶液をアセトン4L（和光純薬製）に滴下し、NIPAMとAAの重量比が80対20のNIPAMとAAの共重合体（固体）を得た。得られた固体を70度/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体42.7g（NIPAMとAAの共重合体（重量平均分子量200000）の収率85%）を得た。

10

## 【0081】

（水溶性高分子化合物No.11）

[NIPAMとAAの共重合体、NIPAMとAAの重量比80対20、重量平均分子量600000]

温度計及び5cm三日月形テフロン（登録商標）製攪拌翼を備えた500mlセパラブルフラスコに、イソプロピルアクリルアミド40g（0.35mol 興人製）と、アクリルアミド10g（0.14mol 和光純薬製）と、イオン交換水50gと、メタノール16.67g（和光純薬製）と、過硫酸ソーダ0.056g（0.25mmol 三菱瓦斯化学製）とを投入し、メタノールとイオン交換水にイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドとが溶解した溶液を得た。次いで、当該溶液に30分間窒素を50ml/min.で吹き込んだ。一方で、L-アスコルビン酸0.043g（重合開始剤、0.25mmol 和光純薬製）とイオン交換水24.93gとを50mlビーカー内で混合してL-アスコルビン酸溶液を得、これに30分間窒素を50ml/min.で吹き込んだ。次いで、500mlセパラブルフラスコ内のイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドの溶液に、窒素が吹き込まれたL-アスコルビン酸溶液を加えた。これらを、窒素雰囲気下200rpm（周速1.05m/s）で攪拌しながら、セパラブルフラスコ内の溶液の温度を40度まで昇温させ、次いで、40度で2時間攪拌した。セパラブルフラスコ内の溶液にメタノール100mlを加えた後、それをアセトン4L（和光純薬製）に滴下し、NIPAMとAAの重量比が80対20のNIPAMとAAの共重合体（固体）を得た。得られた固体を70度/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体46.7g（NIPAMとAAの共重合体（重量平均分子量600000）の収率93%）を得た。

20

## 【0082】

（水溶性高分子化合物No.12）

[NIPAMとAAの共重合体、NIPAMとAAの重量比80対20、重量平均分子量800000]

過硫酸ソーダの使用量を0.056g（0.25mmol）から0.024g（0.1mmol）へ、L-アスコルビン酸の使用量を0.043g（0.25mmol）から0.017g（0.1mmol）へ変更し、40度で2時間攪拌することに代えて、40度で6時間攪拌後、48時間静置したこと以外は、（水溶性高分子化合物No.11）と同様の方法で合成し、半透明固体34.0g（NIPAMとAAの共重合体（重量平均分子量800000）の収率68%）を得た。

30

## 【0083】

（水溶性高分子化合物No.13）

[NIPAMとAAの共重合体、NIPAMとAAの重量比80対20、重量平均分子量1000000]

過硫酸ソーダの使用量を0.056g（0.25mmol）から0.019g（0.08mmol）へ、L-アスコルビン酸の使用量を0.043g（0.25mmol）から0.014g（0.08mmol）へ変更し、40度で2時間攪拌することに代えて、40度で6時間攪拌後、48時間静置したこと以外は、（水溶性高分子化合物No.11）と同様の方法で合成し、半透明固体31.0g（NIPAMとAAの共重合体（重量平均分子量1000000）の収率62%）を得た。

40

## 【0084】

（水溶性高分子化合物No.14）

50

[ H E A A の単独重合体、重量平均分子量 8 0 0 0 0 0 ]

V-65Bの使用量を0.086g(0.3mmol)から0.043g(0.2mmol)に変更したことを以外は、(水溶性高分子化合物No.2)と同様の方法で合成し、半透明固体37.1g(H E A A の単独重合体の収率93%)を得た。

【 0 0 8 5 】

(水溶性高分子化合物No.15)

[ N I P A M と A A の共重合体、N I P A M と A A の重量比 5 0 対 5 0 、重量平均分子量 1 0 0 0 0 0 ]

イソプロピルアクリルアミド40g(0.35mol)を25g(0.22mol 興人製)に、アクリルアミド10g(0.14mol)を25g(0.35mol 和光純薬製)に変更したことを以外は、(水溶性高分子化合物No.9)と同様の方法で合成をし、半透明固体42.3g(N I P A M と A A の共重合体(重量平均分子量1 0 0 0 0 0 の収率85%)を得た。 10

【 0 0 8 6 】

(水溶性高分子化合物No.16)

[ N I P A M と A A の共重合体、N I P A M と A A の重量比 2 0 対 8 0 、重量平均分子量 1 0 0 0 0 0 ]

イソプロピルアクリルアミド40g(0.35mol)を10g(0.09mol 興人製)に、アクリルアミド10g(0.14mol)を40g(0.56mol 和光純薬製)に変更したこと以外は、(水溶性高分子化合物No.9)と同様の方法で合成し、半透明固体38.2g(N I P A M と A A の共重合体(重量平均分子量1 0 0 0 0 0 の収率76%)を得た。 20

【 0 0 8 7 】

(水溶性高分子化合物No.17)

[ H E A A と N I P A M の共重合体、H E A A と N I P A M の重量比 9 5 対 5 、重量平均分子量 8 0 0 0 0 0 ]

ヒドロキシエチルアクリルアミド40g(0.35mmol)に代えて、ヒドロキシエチルアクリルアミド38g(0.33mol)及びイソプロピルアクリルアミド2g(0.018mol 興人製)を500m1セパラブルフラスコに投入し、且つV-65Bの使用量を0.086(0.3mmol)から0.043g(0.2mmol)に変更したこと以外は、(水溶性高分子化合物No.2)と同様の方法で合成し、半透明固体36.0g(H E A A と N I P A M の共重合体(重量平均分子量8 0 0 0 0 0 )の収率90%)を得た。 30

【 0 0 8 8 】

(水溶性高分子化合物No.18)

[ H E A A と N I P A M の共重合体、H E A A と N I P A M の重量比 8 0 対 2 0 、重量平均分子量 6 0 0 0 0 0 ]

ヒドロキシエチルアクリルアミド40g(0.35mmol)に代えて、ヒドロキシエチルアクリルアミド32g(0.28mol)及びイソプロピルアクリルアミド8g(0.071mol 興人製)を500m1セパラブルフラスコに投入し、且つV-65Bの使用量を0.086(0.3mmol)から0.043g(0.2mmol)に変更したこと以外は、(水溶性高分子化合物No.2)と同様の方法で合成し、半透明固体36.0g(H E A A と N I P A M の共重合体(重量平均分子量6 0 0 0 0 0 )の収率90%)を得た。 40

【 0 0 8 9 】

(水溶性高分子化合物No.23)

[ N I P A M と A A の共重合体、N I P A M と A A の重量比 8 0 対 2 0 、重量平均分子量 2 0 0 0 0 ]

温度計及び5cm三日月形テフロン(登録商標)製攪拌翼を備えた200mlセパラブルフラスコにイソプロピルアクリルアミド40g(0.35mol 興人製)と、アクリルアミド10g(0.28mol 和光純薬製)と、エタノール40g(キシダ化学製)と、イオン交換水40gとを投入し、エタノールおよびイオン交換水にイソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドとが溶解した溶液を得た。一方で、2,2'-アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩1.56g(重合開始剤、5.7mmol V-50 和光純薬製)とイオン交換水20gとエタノール20g(キシダ化学製)とを50ml 50

ビーカー内で混合しV-50の溶液を得た。次いで、イソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドの溶液が入った200mlセパラブルフラスコを200rpm(周速1.05m/s)で攪拌しながら、フラスコ内の溶液の温度を75まで昇温した。V-50の溶液をセパラブルフラスコ内に1時間かけて滴下し、その後75で2時間、セパラブルフラスコ内の溶液を攪拌した。さらにセパラブルフラスコ内の溶液の温度を85まで上げ、1時間攪拌した。30まで冷却した後、セパラブルフラスコ内の溶液をアセトン4L(和光純薬製)に滴下し、NIPAMとAAの共重合体(固体)を生成した。得られた固体を70/1KPa以下で乾燥させ、半透明固体43.0g(NIPAMとAAの共重合体(重量平均分子量20000の収率86%)を得た。

## 【0090】

10

また、下記の水溶性高分子化合物No.7、19~22の詳細は下記のとおりである。

(水溶性高分子化合物No.7)

NIPAM単独重合体(重量平均分子量:400000、興人社製)

(水溶性高分子化合物No.19)

ポリアクリルアミド(PAM、重量平均分子量:600000~1000000、和光純薬社製)

(水溶性高分子化合物No.20)

ポリビニルピロリドン(商品名等ポリビニルピロリドンK-90分子量:360000~400000、和光純薬社製)

(水溶性高分子化合物No.21)

20

HEC(商品名、CF-V、重量平均分子量:800000~1000000、住友精化社製)

(水溶性高分子化合物No.22)

HEC(商品名、CF-W、重量平均分子量:1200000~1500000、住友精化社製)

## 【0091】

## 重合平均分子量の測定

水溶性高分子化合物No.1~23の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法を下記の条件で適用して得たクロマトグラム中のピークに基づいて算出した。

30

装置:HLC-8320 GPC(東ソー株式会社、検出器一体型)

カラム:TSKgel -M+TSKgel -M(カチオン、東ソー株式会社製)

溶離液:エタノール/水(=3/7)に対して、LiBr(50mmol/L(0.43重量%))、CH<sub>3</sub>COOH(166.7mmol/L(1.0重量%))を添加

流量:0.6mL/min

カラム温度:40

検出器:RI 検出器

標準物質:ポリエチレングリコール

## 【0092】

<研磨材(シリカ粒子)の平均一次粒子径>

40

研磨材の平均一次粒子径(nm)は、BET(窒素吸着)法によって算出される比表面積S(m<sup>2</sup>/g)を用いて下記式で算出した。

平均一次粒子径(nm)=2727/S

## 【0093】

研磨材の比表面積は、下記の[前処理]をした後、測定サンプル約0.1gを測定セルに小数点以下4桁まで精量し、比表面積の測定直前に110の雰囲気下で30分間乾燥した後、比表面積測定装置(マイクロメリティック自動比表面積測定装置フローソーブIIIZO5、島津製作所製)を用いて窒素吸着法(BET法)により測定した。

## 【0094】

[前処理]

50

- (a) スラリー状の研磨材を硝酸水溶液で pH 2.5 ± 0.1 に調整する。
- (b) pH 2.5 ± 0.1 に調整されたスラリー状の研磨材をシャーレにとり 150 の熱風乾燥機内で 1 時間乾燥させる。
- (c) 乾燥後、得られた試料をメノウ乳鉢で細かく粉碎する。
- (d) 粉碎された試料を 40 のイオン交換水に懸濁させ、孔径 1 μm のメンブランフィルターで濾過する。
- (e) フィルター上の濾過物を 20 g のイオン交換水 (40) で 5 回洗浄する。
- (f) 濾過物が付着したフィルターをシャーレにとり、110 の雰囲気下で 4 時間乾燥させる。
- (g) 乾燥した濾過物 (砥粒) をフィルター屑が混入しないようにとり、乳鉢で細かく粉碎して測定サンプルを得た。 10

#### 【0095】

<研磨材(シリカ粒子)の平均二次粒子径>

研磨材の平均二次粒子径 (nm) は、研磨材の濃度が 0.25 重量 % となるように研磨材をイオン交換水に添加した後、得られた水溶液を Disposable Sizing Cuvette (ポリスチレン製 10 mm セル) に下底からの高さ 10 mm まで入れ、動的光散乱法 (装置名: ゼータサイザーナノ ZS、シスメックス(株)製) を用いて測定した。

#### 【0096】

##### (1) 研磨液組成物の調製

20

表 1 ~ 3、5、6 に示すようにシリカ粒子 (コロイダルシリカ、平均一次粒子径 3.8 nm、平均二次粒子径 7.8 nm、会合度 2.1)、水溶性高分子化合物、28% アンモニア水 (キシダ化学(株)試薬特級)、イオン交換水を攪拌混合して、実施例 1 ~ 13、19 ~ 22、比較例 1 ~ 5 の研磨液組成物 (いずれも濃縮液、pH 10.6 ± 0.1 (25)) を得た。各研磨液組成物 (濃縮液) 中のシリカ粒子の含有量は 10 重量 %、水溶性高分子化合物の含有量は 0.4 重量 %、アンモニアの含有量は 0.4 重量 % とした。残余はイオン交換水である。

#### 【0097】

また、表 4 に示されるように、水溶性高分子化合物の濃度を各々変化させて、実施例 14 ~ 18 の研磨液組成物を得た。この場合、実施例 14 ~ 18 の研磨液組成物の調製に用いた研磨液組成物 (濃縮液、pH 10.6 ± 0.1 (25)) 中のシリカ粒子の含有量は 10 重量 %、アンモニアの含有量は 0.4 重量 % とした。残余はイオン交換水である。尚、表 4 に記載の水溶性高分子化合物の含有量は、イオン交換水による希釈後の値である (希釈倍率: 40 倍)。更に、表 7 に示されるように、アンモニアの含有量を変化させて、実施例 23 ~ 27 の研磨液組成物 (濃縮液、pH 10.6 ± 0.1 (25)) を得た。この場合、実施例 23 ~ 27 の研磨液組成物の調製に用いた研磨液組成物 (濃縮液) 中のシリカ粒子の含有量は 10 重量 %、水溶性高分子化合物の含有量は 0.4 重量 % とした。残余はイオン交換水である。尚、表 7 に記載のアンモニア及び水溶性高分子化合物の含有量は、イオン交換水による希釈後の値である (希釈倍率: 40 倍)。 30

#### 【0098】

上記実施例 1 ~ 13、19 ~ 22、比較例 1 ~ 5 の研磨液組成物 (濃縮液) をイオン交換水で 40 倍に希釈して pH 10.6 ± 0.1 (25) の研磨液組成物を得た。希釈された実施例 1 ~ 13、19 ~ 22、比較例 1 ~ 5 の研磨液組成物中、シリカ粒子の含有量は 0.25 重量 %、水溶性高分子化合物の含有量は 0.01 %、アンモニアの含有量は 0.01 重量 % である。希釈された実施例 14 ~ 18 の研磨液組成物 (pH 10.6 ± 0.1 (25)) 中、シリカ粒子の含有量は 0.25 重量 %、水溶性高分子化合物の含有量は 0.0025、0.0050、0.0100、0.0150、0.0200 重量 %、アンモニアの含有量は 0.01 重量 % である。希釈された実施例 23 ~ 27 の研磨液組成物 (pH 10.6 ± 0.1 (25)) 中、シリカ粒子の含有量は 0.25 重量 %、水溶性高分子化合物の含有量は 0.0100 重量 %、アンモニアの含有量は 0.0050、0.0075、0.0100、0.0125、0.0150、0.0200 重量 % である。

#### 【0099】

40

30

50

## (2) 研磨方法

研磨液組成物（濃縮液）をイオン交換水で40倍に希釈して得た研磨液組成物を研磨直前にフィルター（コンパクトカートリッジフィルター MCP - LX - C10S アドバンテック株式会社）にてろ過を行い、下記の研磨条件で下記のシリコンウェーハ（直径 200 mm のシリコン片面鏡面ウェーハ（伝導型：P、結晶方位：100、抵抗率 0.1 ~ cm 以上 100 ~ cm 未満）に対して仕上げ研磨を行った。当該仕上げ研磨に先立ってシリコンウェーハに対して市販の研磨剤組成物を用いてあらかじめ粗研磨を実施した。粗研磨を終了し仕上げ研磨に供したシリコンウェーハの表面粗さ（ヘイズ）は、2.680であった。

### 【0100】

<仕上げ研磨条件>

研磨機：片面8インチ研磨機GRIND-X SPP600s（岡本工作製）  
 研磨パッド：スエードパッド（東レ コーテックス社製 アスカ－硬度64 厚さ 1.37mm  
 ナップ長450um 開口径60um）  
 ウェーハ研磨圧力：100 g / cm<sup>2</sup>  
 定盤回転速度：60 rpm  
 研磨時間：10分  
 研磨剤組成物の供給速度：200 g / cm<sup>2</sup>  
 研磨剤組成物の温度：20  
 キャリア回転速度：100 rpm

### 【0101】

仕上げ研磨後、シリコンウェーハに対して、オゾン洗浄と希フッ酸洗浄を下記のとおり行った。オゾン洗浄では、20ppmのオゾンを含んだ純水をノズルから流速1L/minで600rpmで回転するシリコンウェーハの中央に向かって3分間噴射した。このときオゾン水の温度は常温とした。次に希フッ酸洗浄を行った。希フッ酸洗浄では、0.5%のフッ化水素アンモニウム（特級：ナカライトクス株式会社）を含んだ純水をノズルから流速1L/minで600rpmで回転するシリコンウェーハの中央に向かって6秒間噴射した。上記オゾン洗浄と希フッ酸洗浄を1セットとして計2セットを行い、最後にスピンドル乾燥を行った。スピンドル乾燥では1500rpmでシリコンウェーハを回転させた。

### 【0102】

<シリコンウェーハ表面の表面粗さ（ヘイズ）及び表面欠陥（LPD）の評価>

洗浄後のシリコンウェーハ表面の表面粗さ（ヘイズ）及び表面欠陥（LPD）は、KLA Tencor社製のSurfscan SP1（商品名）を用いて測定される暗視野ワイド斜入射チャンネル（DWO）での値を用いた。表面欠陥（LPD）はヘイズ測定時に同時に測定され、表面欠陥（LPD）は、シリコンウェーハ表面の最大長さが50 nm以上のパーティクル数を測定することによって評価した。その結果を表1～7に示した。表面欠陥（LPD）の評価結果は、数値（パーティクル数）が小さいほど良好であることを示す。

### 【0103】

<研磨速度の評価>

研磨速度は以下の方法で評価した。研磨前後の各シリコンウェーハの重さを精密天秤（Sartorius社製「BP-210S」）を用いて測定し、得られた重量差をシリコンウェーハの密度、面積および研磨時間で除して、単位時間当たりの片面研磨速度を求めた。なお、表1～7には、比較例1の研磨液組成物を用いた場合の片面研磨速度を「100」として、他の研磨液組成物を用いた場合の研磨速度を相対値で示した。数値が大きいほど研磨速度が速いことを示す。尚、比較例1の場合を100とした相対速度が20以上であれば実生産における生産性は許容されるレベルである。

### 【0104】

<研磨液組成物（濃縮液）の保存安定性の評価>

濃縮液 100 g を 100 ml スクリュー管に入れて密閉し、保存安定性を確認した。濃縮液は、23 の部屋に保管した。

A：濃縮液の調製後7日以上経過しても凝集物及び分離が生じず、分散安定性を保ってい

10

20

30

40

50

るもの。

B : 調製から2~7日後に、凝集物及び分離が生じているもの。

C : 調製から1日後に、凝集物及び分離が生じているもの。

### 【0105】

#### 【表1】

表1

| No.  | 水溶性高分子化合物                        |   |                 | 表面粗さ<br>(Haze) | 保存<br>安定性 | 研磨速度<br>(相対値) | 表面欠陥<br>(LPD) |
|------|----------------------------------|---|-----------------|----------------|-----------|---------------|---------------|
|      | 組成・種類                            | 官能基*2)  | 重量平均分子量         |                |           |               |               |
| 実施例1 | 1 NIPAM/AA= 80/20 <sup>*1)</sup> | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr                              | 400000          | 0.007          | A         | 174           | 101           |
| 実施例2 | 2 HEAA=100                       | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 400000          | 0.007          | A         | 135           | 89            |
| 比較例1 | 19 PAM                           |   | 600000~1000000  | 0.039          | A         | 100           | 682           |
| 比較例2 | 20 PVP                           |   | 360000~400000   | 0.033          | A         | 148           | 573           |
| 比較例3 | 21 HEC                           |   | 800000~1000000  | 0.007          | C         | 185           | 158           |
| 比較例4 | 22 HEC                           |   | 1200000~1500000 | 0.007          | C         | 217           | 192           |

\*1)NIPAM/AA=80/20は、NIPAMに由来する構成単位IとAAに由来する構成単位IIの重量比が80:20であることを意味する。

\*2)iPrはイソプロピル基を意味する。

### 【0106】

#### 【表2】

表2

| No.  | 水溶性高分子化合物   |   |         | 表面粗さ<br>(Haze) | 保存<br>安定性 | 研磨速度<br>(相対値) | 表面欠陥<br>(LPD) |
|------|-------------|---|---------|----------------|-----------|---------------|---------------|
|      | 組成・種類       | 官能基*1)  | 重量平均分子量 |                |           |               |               |
| 実施例3 | 3 DMAA=100  | R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> =Me                              | 50000   | 0.010          | A         | 98            | 278           |
| 実施例4 | 4 NIPAM=100 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr                              | 50000   | 0.007          | A         | 20            | 257           |
| 実施例5 | 5 DEAA=100  | R <sub>1</sub> =Et, R <sub>2</sub> =Et                              | 50000   | 0.009          | A         | 217           | 194           |
| 実施例6 | 6 DMAA=100  | R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> =Me                              | 400000  | 0.010          | A         | 157           | 223           |
| 実施例7 | 7 NIPAM=100 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr                              | 400000  | 0.007          | A         | 43            | 177           |
| 実施例8 | 8 DEAA=100  | R <sub>1</sub> =Et, R <sub>2</sub> =Et                              | 400000  | 0.007          | A         | 217           | 168           |
| 実施例2 | 2 HEAA=100  | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 400000  | 0.007          | A         | 135           | 89            |

\*1)Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはイソプロピル基を意味する。

### 【0107】

表1および表2に示されるように、実施例1~8の研磨液組成物は、水溶性高分子化合物としてHECを含む比較例3~4の研磨液組成物に比べて、濃縮液の保存安定が良好であった。また、研磨されたシリコンウェーハの表面粗さ(ヘイズ)及び表面欠陥(LPD)は、比較例1、2の研磨液組成物を用いるよりも実施例1~8の研磨液組成物を用いた方が顕著に小さく良好であった。

### 【0108】

#### 【表3】

表3

| No.   | 水溶性高分子化合物          |  |         | 表面粗さ<br>(Haze) | 保存<br>安定性 | 研磨速度<br>(相対値) | 表面欠陥<br>(LPD) |
|-------|--------------------|--|---------|----------------|-----------|---------------|---------------|
|       | 組成・種類              | 官能基*1)                                 | 重量平均分子量 |                |           |               |               |
| 実施例9  | 9 NIPAM/AA= 80/20  | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 100000  | 0.007          | A         | 41            | 202           |
| 実施例10 | 10 NIPAM/AA= 80/20 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 200000  | 0.007          | A         | 65            | 172           |
| 実施例1  | 1 NIPAM/AA= 80/20  | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 400000  | 0.007          | A         | 174           | 101           |
| 実施例11 | 11 NIPAM/AA= 80/20 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 600000  | 0.013          | A         | 207           | 122           |
| 実施例12 | 12 NIPAM/AA= 80/20 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 800000  | 0.017          | A         | 224           | 147           |
| 実施例13 | 13 NIPAM/AA= 80/20 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 1000000 | 0.024          | A         | 239           | 157           |
| 比較例5  | 23 NIPAM/AA= 80/20 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 20000   | 0.038          | A         | 7             | 427           |

\*1)iPrはイソプロピル基を意味する。

### 【0109】

表3に示されるように、水溶性高分子化合物の分子量が500000より小さい比較例5では、表面粗さ(ヘイズ)が大きく、研磨速度は遅く、表面欠陥も多かった。一方、水溶性高分子化合物の分子量が400000~1000000である実施例1、11~13では、表面粗さの低減と研磨速度の確保とが両立され、保存安定性も良好であり、表面欠陥

10

20

40

50

の低減効果も高かった。

【0110】

【表4】

表4

| No.   | 水溶性高分子化合物   |                         |         | 表面粗さ<br>(Haze) | 保存<br>安定性 | 研磨速度<br>(相対値) | 表面欠陥<br>(LPD) |
|-------|-------------|-------------------------|---------|----------------|-----------|---------------|---------------|
|       | 組成・種類       | 含有量(重量%) <sup>*1)</sup> | 重量平均分子量 |                |           |               |               |
| 実施例14 | 14 HEAA=100 | 0.0025                  | 800000  | 0.030          | A         | 220           | 202           |
| 実施例15 | 14 HEAA=100 | 0.0050                  | 800000  | 0.024          | A         | 250           | 139           |
| 実施例16 | 14 HEAA=100 | 0.0100                  | 800000  | 0.007          | A         | 213           | 84            |
| 実施例17 | 14 HEAA=100 | 0.0150                  | 800000  | 0.007          | A         | 148           | 103           |
| 実施例18 | 14 HEAA=100 | 0.0200                  | 800000  | 0.007          | A         | 43            | 159           |

\*1)含有量(重量%)は、研磨剤組成物の使用時の濃度

10

【0111】

表4に示されるように、水溶性高分子化合物の含有量が、0.0025～0.0200重量%と非常に少くとも、表面粗さ(ヘイズ)及び表面欠陥(LPD)の低減と研磨速度の確保とが両立され、保存安定性も良好であった。

【0112】

【表5】

表5

| No.   | 水溶性高分子化合物           |  |         | 表面粗さ<br>(Haze) | 保存<br>安定性 | 研磨速度<br>(相対値) | 表面欠陥<br>(LPD) |
|-------|---------------------|--|---------|----------------|-----------|---------------|---------------|
|       | 組成・種類               | 官能基 <sup>*1)</sup>                     | 重量平均分子量 |                |           |               |               |
| 実施例4  | 4 NIPAM/AA = 100/0  | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 50000   | 0.007          | A         | 20            | 257           |
| 実施例7  | 7 NIPAM/AA = 100/0  | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 400000  | 0.007          | A         | 43            | 177           |
| 実施例9  | 9 NIPAM/AA = 80/20  | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 100000  | 0.007          | A         | 41            | 202           |
| 実施例19 | 15 NIPAM/AA = 50/50 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 100000  | 0.010          | A         | 80            | 175           |
| 実施例20 | 16 NIPAM/AA = 20/80 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr | 100000  | 0.012          | A         | 117           | 216           |
| 比較例1  | 19 NIPAM/AA = 0/100 |  | 500000  | 0.039          | A         | 100           | 682           |

\*1)iPrはイソプロピル基を意味する。

20

【0113】

表5に示されるように、水溶性高分子化合物が、一般式(2)で表される構成単位IIを含んでおり、特にその含有量が50～80重量%であると、研磨速度が向上した。

【0114】

【表6】

表6

| No.   | 水溶性高分子化合物             |   |         | 表面粗さ<br>(Haze) | 保存<br>安定性 | 研磨速度<br>(相対値) | 表面欠陥<br>(LPD) |
|-------|-----------------------|---|---------|----------------|-----------|---------------|---------------|
|       | 組成・種類                 | 官能基 <sup>*1)</sup>  | 重量平均分子量 |                |           |               |               |
| 実施例2  | 2 HEAA/NIPAM = 100/0  | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 400000  | 0.007          | A         | 135           | 89            |
| 実施例16 | 14 HEAA/NIPAM = 100/0 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 800000  | 0.007          | A         | 213           | 84            |
| 実施例21 | 17 HEAA/NIPAM = 95/5  | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 800000  | 0.006          | A         | 185           | 95            |
|       |                       | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr                              |         |                |           |               |               |
| 実施例22 | 18 HEAA/NIPAM = 80/20 | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 600000  | 0.006          | A         | 148           | 102           |
|       |                       | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr                              |         |                |           |               |               |
| 実施例7  | 7 HEAA/NIPAM = 0/100  | R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =iPr                              | 400000  | 0.007          | A         | 43            | 177           |

\*1)iPrはイソプロピル基を意味する。

40

【0115】

表6に示されるように、水溶性高分子化合物の構成単位Iがヒドロキシアルキル基を含んでいると、表面粗さの低減と研磨速度の確保とが両立され、保存安定性も良好であり、表面欠陥の低減効果も高い。特に、水酸基は研磨速度の向上に寄与していると考えられる。

【0116】

【表7】

表7

|       | 水溶性高分子化合物 |                   | NH <sub>3</sub> 含有量<br>(重量%) | 表面粗さ<br>(Haze) | 保存<br>安定性 | 研磨速度<br>(相対値) | 表面欠陥<br>(LPD) |
|-------|-----------|-------------------|------------------------------|----------------|-----------|---------------|---------------|
|       | No.       | 種類・含有量(重量%)*1)    | 重量平均分子量                      |                |           |               |               |
| 実施例23 | 14        | HEAA=100 + 0.0100 | 800000                       | 0.0050         | 0.006     | A             | 153           |
| 実施例24 | 14        | HEAA=100 + 0.0100 | 800000                       | 0.0075         | 0.006     | A             | 180           |
| 実施例14 | 14        | HEAA=100 + 0.0100 | 800000                       | 0.0100         | 0.007     | A             | 213           |
| 実施例25 | 14        | HEAA=100 + 0.0100 | 800000                       | 0.0125         | 0.007     | A             | 284           |
| 実施例26 | 14        | HEAA=100 + 0.0100 | 800000                       | 0.0150         | 0.008     | A             | 321           |
| 実施例27 | 14        | HEAA=100 + 0.0100 | 800000                       | 0.0200         | 0.008     | A             | 325           |

\*1)含有量(重量%)は、研磨剤組成物の使用時の濃度

10

## 【0117】

表7に示されるように、含窒素塩基性化合物がアンモニアであり、その含有量が0.050～0.0200重量%であると、表面粗さ及び表面欠陥の低減効果が高かく、研磨速度が向上した。

## 【0118】

本発明は、さらに以下[1]～[15]を開示する。

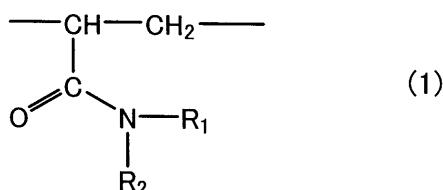
## 【0119】

[1] シリカ粒子(成分A)と、

アミン化合物及びアンモニウム化合物から選ばれる少なくとも1種類以上の含窒素塩基性化合物(成分B)と、

下記一般式(1)で表される構成単位Iを10重量%以上含み、重量平均分子量が50,000以上1,500,000以下の水溶性高分子化合物(成分C)と、を含有するシリコンウェーハ用研磨液組成物。

## 【化4】



20

30

ただし、上記一般式(1)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立して、水素、炭素数が1～8のアルキル基、又は炭素数が1～2のヒドロキシアルキル基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の両方が水素であることはない。

[2] 前記シリコンウェーハ用研磨液組成物における前記成分Cの含有量は、0.02～0.050重量%である、[1]に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。

[3] 前記成分C中の前記構成単位Iが、

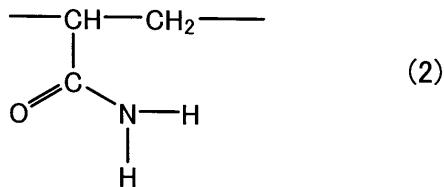
前記一般式(1)における、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が共に炭素数が1～4のアルキル基である構成単位I-I、R<sub>1</sub>が水素原子でありR<sub>2</sub>が炭素数が1～8のアルキル基である構成単位I-II、及びR<sub>1</sub>が水素原子でありR<sub>2</sub>が炭素数が1～2のヒドロキシアルキル基である構成単位I-IIIからなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位を含む、[1]又は[2]に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。

40

[4] 前記成分Cが、さらに下記一般式(2)で表される構成単位IIを含み、

前記構成単位Iの重量を、前記構成単位Iの重量と前記構成単位IIの重量の総和で除した値[構成単位Iの重量 / (構成単位Iの重量 + 構成単位IIの重量)]が、0.1～1である、[1]～[3]のいずれかに記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。

## 【化5】



[5] 前記シリカ粒子の平均一次粒子径が5～50nmである、[1]～[4]のいずれかに記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。 10

[6] 前記シリカ粒子がコロイダルシリカである、[1]～[5]のいずれかに記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。

[7] 前記成分Aの含有量が、好ましくは0.05～10重量%、より好ましくは0.1～7.5重量%、さらに好ましくは0.2～5重量%、さらにより好ましくは0.2～1重量%、さらにより好ましくは0.2～0.5重量%である、[1]～[6]のいずれかに記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。

[8] 前記成分Bの含有量が、好ましくは0.001～1重量%、より好ましくは0.005～0.5重量%、さらに好ましくは0.007～0.1重量%、さらにより好ましくは0.010～0.05重量%、さらにより好ましくは0.010～0.018重量%、さらにより好ましくは0.010～0.014重量%、さらにより好ましくは0.012～0.014重量%である、[1]～[7]のいずれかに記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。 20

[9] 前記シリコンウェーハ用研磨液組成物の25におけるpHが、好ましくは8.0～12.0、より好ましくは9.0～11.5、さらに好ましくは9.5～11.0である、[1]～[8]のいずれかに記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物。

[10] [1]～[9]のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物を用いてシリコンウェーハを研磨する研磨工程を含む、半導体基板の製造方法。

[11] 前記研磨工程の前に濃縮液を希釀して、[1]～[10]のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物を得る工程を含む、請求項7に記載の半導体基板の製造方法。 30

[12] 前記濃縮液が、前記成分Aを5～40重量%、前記成分Bを0.02～5重量%、前記成分Cを0.005～5重量%含有する、[11]記載の半導体基板の製造方法。

[13] [1]～[9]のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物を用いてシリコンウェーハを研磨する研磨工程を含む、シリコンウェーハの研磨方法。

[14] 前記研磨工程の前に濃縮液を希釀して、請求項1～9のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用研磨液組成物を得る工程を含む、[13]に記載のシリコンウェーハの研磨方法。

[15] 前記濃縮液が、前記成分Aを5～40重量%、前記成分Bを0.02～5重量%、前記成分Cを0.005～5重量%含有する、[13]又は[14]に記載のシリコンウェーハの研磨方法。 40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0120】

本発明の研磨液組成物を用いれば、良好な生産性が担保される研磨速度を確保しながらシリコンウェーハの表面粗さ(ヘイズ)及び表面欠陥(LPD)を低減できる。また、本発明の研磨液組成物は保存安定性も優れている。よって、本発明の研磨液組成物は、様々な半導体基板の製造過程で用いられる研磨液組成物として有用であり、なかでも、シリコンウェーハの仕上げ研磨用の研磨液組成物として有用である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 佑樹  
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 竹口 泰裕

(56)参考文献 国際公開第2008/013226 (WO, A1)  
特開2010-016341 (JP, A)  
特開2008-091524 (JP, A)  
特開2010-153781 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L21/304、21/463