(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119768483 A
(43)申请公布日 2025.04.04

(21)申请号 202380060788.2
(22)申请日 2023.08.22
(30)优先权数据
2022-142276 2022.09.07 JP
2023-030924 2023.03.01 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/030140 2023.08.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/053390 JA 2024.03.14
(71)申请人 AGC株式会社
地址 日本
(72)发明人 中岛秀喜 加藤知夫 赤时正敏 冈村有造 岩本纮明
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 王洋
(51)Int.Cl.
C09K 3/14(2006.01)
B24B 1/00(2006.01)
B24B 37/015(2012.01)
B24B 53/017(2012.01)
C09G 1/02(2006.01)
H01L 21/304(2006.01)

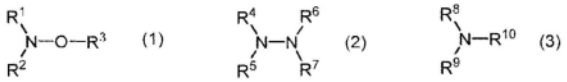
权利要求书5页 说明书18页 附图1页

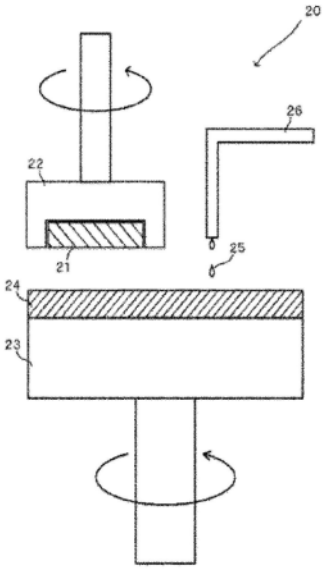
(54)发明名称

研磨剂、研磨剂用添加液和研磨方法

(57)摘要

本发明提供能够高速且高平坦地研磨包含树脂的被研磨面的研磨剂、研磨剂用添加液和研磨方法。一种研磨剂，用于对包含树脂的被研磨面进行研磨，含有磨粒、水溶性含氮化合物和水，上述水溶性含氮化合物包含下述式(1)～(3)表示的化合物或其盐。其中，各符号如说明书中记载。



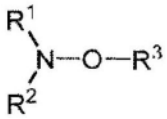


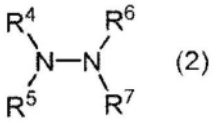
CN 119768483 A

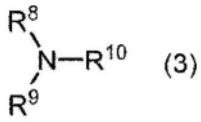
1.一种研磨剂,用于对包含树脂的被研磨面进行研磨,

所述研磨剂含有磨粒、水溶性含氮化合物和水,

所述水溶性含氮化合物包含下述式(1)～(3)表示的化合物或其盐,

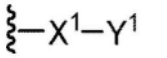
　(1)

　(2)

　(3)

其中,

(I)R^1～R^3各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、或者下述式(1a)表示的基团,

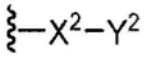
　(1a)

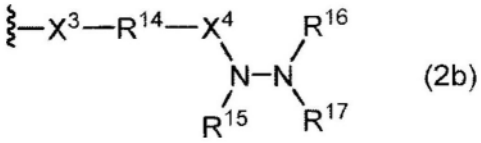
X^1为-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-,

Y^1为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、羟基、或者氨基,

选自R^1～R^3中的2个可以相互连接而形成环结构,

(II)R^4～R^7各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、下述式(2a)表示的基团、或者下述式(2b)表示的基团,

　(2a)

　(2b)

X^2为选自-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、-C(=NH)-NH-中的基团,

Y^2为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、羟基、或者氨基,

X^3为-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-,

R^{14}为单键、或者可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的亚烷基,

X^4为单键、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-,

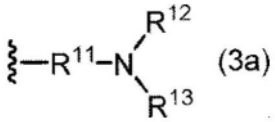
R^{15}～R^{17}各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、或者所述式(2a)表示的基团,

选自R^4～R^7中的2个可以相互连接而形成环结构,

选自R^{15}～R^{17}中的2个可以相互连接而形成环结构,

(III)R^8～R^{10}各自独立地为氢原子,可以具有芳基、氨基或卤素原子作为取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基,或者下述式(3a)表示的基团,其中R^8～R^{10}中的至少一个为氢原

子以外的基团，



(3a)

R^{11}为可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的亚烷基，

R^{12}～R^{13}各自独立地为氢原子、或者可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基，

选自R^{8}～R^{10}中的2个或3个可以相互连接而形成环结构。

2.根据权利要求1所述的研磨剂，其中，所述水溶性含氮化合物包含所述式(1)表示的化合物或其盐。

3.根据权利要求2所述的研磨剂，其中，所述式(1)表示的化合物包含选自羟胺、N-甲基羟胺、N-羟基乙酰胺、N-羟基氨基甲酸叔丁酯、羟基脲、O-甲基羟胺、O O-(四氢吡喃-2-基)羟胺、羧基甲氧基胺、N,O-二甲基羟胺、以及N,N-二甲基羟胺中的至少一种。

4.根据权利要求2所述的研磨剂，其中，所述式(1)表示的化合物包含选自羟胺、O-甲基羟胺和N,O-二甲基羟胺中的至少一种。

5.根据权利要求1所述的研磨剂，其中，所述水溶性含氮化合物包含所述式(2)表示的化合物或其盐。

6.根据权利要求5所述的研磨剂，其中，所述式(2)表示的化合物包含选自肼、甲酰肼、乙酰肼、叔丁氧基羰基肼、异烟酰肼、己二酸二酰肼、碳酰肼、1,1-二甲基肼、1-吡咯烷胺、4-氨基吗啉、1-氨基哌啶、1-氨基-4-甲基哌嗪、氨基硫脲、硫代碳酰肼、草氨酰肼、4-甲基氨基硫脲、氨基胍、1,3-二氨基胍、氨基脲、N-氨基邻苯二甲酰亚胺、2-肼基乙醇、异丙基肼、甲基肼、环己基肼、苯基肼和2-肼基吡啶中的至少一种。

7.根据权利要求5所述的研磨剂，其中，所述式(2)表示的化合物包含选自氨基胍、2-肼基乙醇、异丙基肼和己二酸二酰肼中的至少一种。

8.根据权利要求1所述的研磨剂，其中，所述水溶性含氮化合物包含所述式(3)表示的化合物或其盐，

所述R^{8}～R^{10}中的至少2个为氢原子以外的基团，

选自所述R^{8}～R^{10}中的2个通过2价的连接基团相互连接而形成环结构，或者

所述R^{8}～R^{10}中的3个通过3价的连接基团相互连接而形成环结构。

9.根据权利要求8所述的研磨剂，其中，所述式(3)表示的化合物包含选自三乙烯二胺、六亚甲基四胺、奎宁环、3-奎宁醇、3-奎宁环酮、奎尼丁、奎宁、辛可尼丁、辛可宁、哌嗪和4-二甲基氨基吡啶中的至少一种。

10.根据权利要求8所述的研磨剂，其中，所述式(3)表示的化合物包含选自三乙烯二胺和六亚甲基四胺中的至少一种。

11.根据权利要求1所述的研磨剂，其中，所述水溶性含氮化合物包含所述式(3)表示的化合物或其盐，

所述R^{8}～R^{10}各自独立地为可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基，

所述式(3)表示的化合物的分子量为500以下，其中，盐的情况下，仅为式(3)表示的部位的分子量。

12.根据权利要求11所述的研磨剂，其中，所述式(3)表示的化合物包含选自三甲胺和

三乙胺中的至少一种。

13.根据权利要求11所述的研磨剂,其中,所述式(3)表示的化合物包含三乙胺。

14.根据权利要求1所述的研磨剂,其中,所述水溶性含氮化合物包含所述式(3)表示的化合物或其盐,

所述R^8～R^{10}各自独立地为氢原子、或者所述式(3a)表示的基团,其中R^8～R^{10}中的至少一个为氢原子以外的基团,R^{12}和R^{13}为氢原子,

所述式(3)表示的化合物的分子量为500以下,其中,盐的情况下,仅为式(3)表示的部位的分子量。

15.根据权利要求14所述的研磨剂,其中,所述式(3)表示的化合物包含选自乙二胺、丙二胺、丁二胺和聚醚胺中的至少一种。

16.根据权利要求14所述的研磨剂,其中,所述式(3)表示的化合物包含选自乙二胺和聚醚胺中的至少一种。

17.根据权利要求1所述的研磨剂,其中,相对于所述研磨剂的总质量,所述水溶性含氮化合物的含量为0.001质量%～1.5质量%。

18.根据权利要求1所述的研磨剂,其中,所述磨粒包含选自二氧化硅粒子、氧化铝粒子、氧化锆粒子、氧化铈粒子、二氧化钛粒子、氧化锗粒子、氢氧化铈粒子以及它们的复合粒子中的至少一种。

19.根据权利要求18所述的研磨剂,其中,所述磨粒包含氧化铈粒子。

20.根据权利要求1所述的研磨剂,其中,相对于所述研磨剂的总质量,所述磨粒的含量为0.01质量%～10.0质量%。

21.根据权利要求1所述的研磨剂,其中,进一步含有pH调节剂。

22.根据权利要求21所述的研磨剂,其中,所述pH调节剂包含选自硝酸、硫酸、盐酸、磷酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸钾、碳酸钠、碳酸铵、单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺中的至少一种。

23.根据权利要求1所述的研磨剂,其中,进一步含有有机酸。

24.根据权利要求23所述的研磨剂,其中,所述有机酸为一元单羧酸。

25.根据权利要求23所述的研磨剂,其中,所述有机酸包含选自乙酸、吡啶甲酸、环戊烷甲酸、甘氨酸、2-羟基异丁酸和丙酮酸中的至少一种。

26.根据权利要求1所述的研磨剂,其中,pH为3.6～12.0。

27.一种研磨方法,是一边供给研磨剂一边使被研磨面与研磨垫接触,通过两者的相对运动进行研磨的研磨方法,使用权利要求1～26中任一项所述的研磨剂作为所述研磨剂,对包含树脂的被研磨面进行研磨。

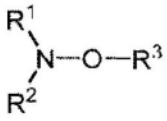
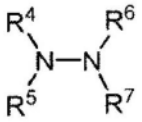
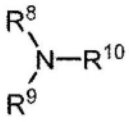
28.根据权利要求27所述的研磨方法,其中,在研磨时,所述被研磨面的温度为30℃～80℃。

29.根据权利要求27所述的研磨方法,其中,在研磨时,垫调整压力为13N～45N。

30.一种研磨剂用添加液,用于对包含树脂的被研磨面进行研磨,

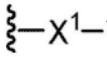
所述研磨剂用添加液含有水溶性含氮化合物和水,

所述水溶性含氮化合物包含下述式(1)～(3)表示的化合物或其盐,


(1)

(2)

(3)

其中，

(I)R^1～R^3各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、或者下述式(1a)表示的基团，

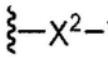

(1a)

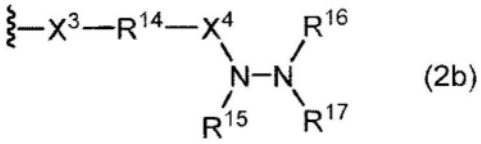
X^1为-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-，

Y^1为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、羟基、或者氨基，

选自R^1～R^3中的2个可以相互连接而形成环结构，

(II)R^4～R^7各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、下述式(2a)表示的基团、或者下述式(2b)表示的基团，


(2a)


(2b)

X^2为选自-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、-C(=NH)-NH-中的基团，

Y^2为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、羟基、或者氨基，

X^3为-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-，

R^{14}为单键、或者可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的亚烷基，

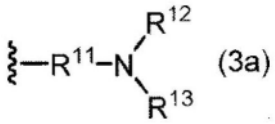
X^4为单键、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-，

R^{15}～R^{17}各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、或者所述式(2a)表示的基团，

选自R^4～R^7中的2个可以相互连接而形成环结构，

选自R^{15}～R^{17}中的2个可以相互连接而形成环结构，

(III)R^8～R^{10}各自独立地为氢原子、可以具有芳基、氨基或卤素原子作为取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、或者下述式(3a)表示的基团，其中R^8～R^{10}中的至少一个为氢原子以外的基团，



(3a)

R^{11}为可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的亚烷基，

R^{12}～R^{13}各自独立地为氢原子、或者可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基，选自R^{8}～R^{10}中的2个或3个可以相互连接而形成环结构。

研磨剂、研磨剂用添加液和研磨方法

技术领域

[0001] 本发明涉及研磨剂、研磨剂用添加液和研磨方法。

背景技术

[0002] 随着半导体集成电路的高集成化、高功能化,不断推进用于半导体元件的微细化和高密度化的微细加工技术的开发。一直以来,在半导体集成电路装置(以下也称为半导体设备。)的制造中,为了防止层表面的凹凸(阶差)超过光刻的焦深而得不到充分的分辨率等问题,使用化学机械平坦化法(Chemical Mechanical Polishing:以下称为CMP。)对层间绝缘膜、埋入布线等进行平坦化。

[0003] 上述CMP大多以半导体元件的氮化硅膜或氧化硅膜等为被研磨面,但近年来进行了以包含树脂的面为被研磨面的研究。

[0004] 例如在专利文献1中作为对铜和树脂进行研磨的研磨组合物公开了一种含有氧化铝磨粒、甘氨酸、过氧化氢水、阴离子表面活性剂和水的特定的研磨组合物。

[0005] 另外,在专利文献2中公开了二氧化硅粒子(第1磨粒)与附着有铝化合物等的粒子(第2磨粒)组合而成的特定的研磨剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2019-116529号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2018-12752号公报

发明内容

[0010] 近年来,从半导体集成电路的进一步高集成化等角度出发,层叠2个以上的芯片进行封装的3D封装逐渐实用化。在该3D封装中,芯片有时层叠例如包含重布线层(RDL)。因此,对重布线层等树脂层要求更高的平坦化。另外,由于在3D封装中制造工艺增多,所以从提高制造效率的观点考虑,要求以更高速度进行研磨。

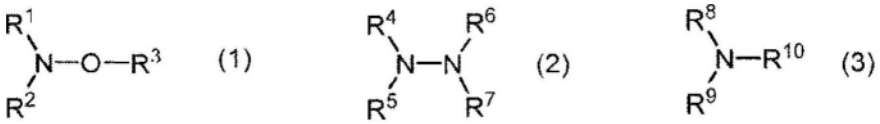
[0011] 本公开鉴于上述的课题,提供一种能够高速且高平坦地研磨包含树脂的被研磨面的研磨剂、研磨剂用添加液和研磨方法。

[0012] 本公开提供具有下述[1]~[30]的构成的研磨剂、研磨方法和研磨剂用添加液。

[0013] [1]一种研磨剂,用于对包含树脂的被研磨面进行研磨,

[0014] 上述研磨剂含有磨粒、水溶性含氮化合物和水,

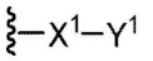
[0015] 上述水溶性含氮化合物包含下述式(1)~(3)表示的化合物或其盐。

[0016] 

[0017] 其中,

[0018] (I)R^1~R^3各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷

基、可以具有取代基也可以具有杂原子(除氢原子和碳原子以外的原子)的芳基、或者下述式(1a)表示的基团,

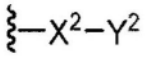
[0019] 

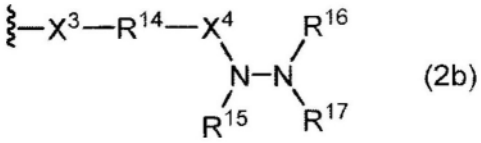
[0020] X^1为-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-,

[0021] Y^1为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、羟基、或者氨基,

[0022] 选自R^1~R^3中的2个可以相互连接而形成环结构,

[0023] (II)R^4~R^7各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、下述式(2a)表示的基团、或者下述式(2b)表示的基团,



[0024] 

[0025] X^2为选自-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、-C(=NH)-NH-中的基团,

[0026] Y^2为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、羟基、或者氨基,

[0027] X^3为-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-,

[0028] R^{14}为单键、或者可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的亚烷基,

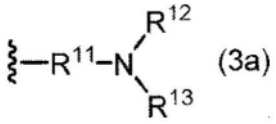
[0029] X^4为单键、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-,

[0030] R^{15}~R^{17}各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、或者上述式(2a)表示的基团,

[0031] 选自R^4~R^7中的2个可以相互连接而形成环结构,

[0032] 选自R^{15}~R^{17}中的2个可以相互连接而形成环结构,

[0033] (III)R^8~R^{10}各自独立地为氢原子,可以具有芳基、氨基或卤素原子作为取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基,或者下述式(3a)表示的基团,其中R^8~R^{10}中的至少一个为氢原子以外的基团,

[0034] 

[0035] R^{11}为可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的亚烷基,

[0036] R^{12}~R^{13}各自独立地为氢原子、或者可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基,

[0037] 选自R^8～R^{10}中的2个或3个可以相互连接而形成环结构。

[0038] [2]根据[1]的研磨剂,其中,上述水溶性含氮化合物包含上述式(1)表示的化合物或其盐。

[0039] [3]根据[1]或[2]的研磨剂,其中,上述式(1)表示的化合物包含选自羟胺、N-甲基羟胺、N-羟基乙酰胺、N-羟基氨基甲酸叔丁酯、羟基脲、O-甲基羟胺、O O-(四氢吡喃-2-基)羟胺、羧基甲氧基胺、N,O-二甲基羟胺、以及N,N-二甲基羟胺中的至少一种。

[0040] [4]根据[1]～[3]中任一项的研磨剂,其中,上述式(1)表示的化合物包含选自羟胺、O-甲基羟胺和N,O-二甲基羟胺中的至少一种。

[0041] [5]根据[1]～[4]中任一项的研磨剂,其中,上述水溶性含氮化合物包含上述式(2)表示的化合物或其盐。

[0042] [6]根据[1]～[5]中任一项的研磨剂,其中,上述式(2)表示的化合物包含选自肼、甲酰肼、乙酰肼、叔丁氧基羰基肼、异烟酰肼、己二酸二酰肼、碳酰肼、1,1-二甲基肼、1-吡咯烷胺、4-氨基吗啉、1-氨基哌啶、1-氨基-4-甲基哌嗪、氨基硫脲、硫代碳酰肼、草氨酰肼、4-甲基氨基硫脲、氨基胍、1,3-二氨基胍、氨基脲、N-氨基邻苯二甲酰亚胺、2-肼基乙醇、异丙基肼、甲基肼、环己基肼、苯基肼和2-肼基吡啶中的至少一种。

[0043] [7]根据[1]～[6]中任一项的研磨剂,其中,上述式(2)表示的化合物包含选自氨基胍、2-肼基乙醇、异丙基肼和己二酸二酰肼中的至少一种。

[0044] [8]根据[1]～[7]中任一项的研磨剂,其中,上述水溶性含氮化合物包含上述式(3)表示的化合物或其盐,

[0045] 上述R^8～R^{10}中的至少2个为氢原子以外的基团,

[0046] 选自上述R^8～R^{10}中的2个通过2价的连接基团相互连接而形成环结构,或者

[0047] 上述R^8～R^{10}中的3个通过3价的连接基团相互连接而形成环结构。

[0048] [9]根据[1]～[8]中任一项的研磨剂,其中,上述式(3)表示的化合物包含选自三乙烯二胺、六亚甲基四胺、奎宁环、3-奎宁醇、3-奎宁环酮、奎尼丁、奎宁、辛可尼丁、辛可宁、哌嗪和4-二甲基氨基吡啶中的至少一种。

[0049] [10]根据[1]～[9]中任一项的研磨剂,其中,上述式(3)表示的化合物包含选自三乙烯二胺和六亚甲基四胺中的至少一种。

[0050] [11]根据[1]～[10]中任一项的研磨剂,其中,上述水溶性含氮化合物包含上述式(3)表示的化合物或其盐,

[0051] 上述R^8～R^{10}各自独立地为可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基,上述式(3)表示的化合物的分子量(其中,盐的情况下,仅为式(3)表示的部位的分子量)为500以下。

[0052] [12]根据[1]～[11]中任一项的研磨剂,其中,上述式(3)表示的化合物包含选自三甲胺和三乙胺中的至少一种。

[0053] [13]根据[1]～[12]中任一项的研磨剂,其中,上述式(3)表示的化合物包含三乙胺。

[0054] [14]根据[1]～[13]中任一项的研磨剂,其中,上述水溶性含氮化合物包含上述式(3)表示的化合物或其盐,

[0055] 上述R^8～R^{10}各自独立地为氢原子、或者上述式(3a)表示的基团,其中R^8～R^{10}中的

至少一种为氢原子以外的基团，R^{12}和R^{13}为氢原子，上述式(3)表示的化合物的分子量(其中，盐的情况下，仅为式(3)表示的部位的分子量)为500以下。

[0056] [15]根据[1]～[14]中任一项的研磨剂，其中，上述式(3)表示的化合物包含选自乙二胺、丙二胺、丁二胺和聚醚胺中的至少一种。

[0057] [16]根据[1]～[15]中任一项的研磨剂，其中，上述式(3)表示的化合物包含选自乙二胺和聚醚胺中的至少一种。

[0058] [17]根据[1]～[16]中任一项的研磨剂，其中，相对于上述研磨剂的总质量，上述水溶性含氮化合物的含量为0.001质量％～1.5质量％。

[0059] [18]根据[1]～[17]中任一项的研磨剂，其中，上述磨粒包含选自二氧化硅粒子、氧化铝粒子、氧化锆粒子、氧化铈粒子、二氧化钛粒子、氧化锗粒子、氢氧化铈粒子以及它们的复合粒子中的至少一种。

[0060] [19]根据[1]～[18]中任一项的研磨剂，其中，上述磨粒包含氧化铈粒子。

[0061] [20]根据[1]～[19]中任一项的研磨剂，其中，相对于上述研磨剂的总质量，上述磨粒的含量为0.01质量％～10.0质量％。

[0062] [21]根据[1]～[20]中任一项的研磨剂，其中，进一步含有pH调节剂。

[0063] [22]根据[21]的研磨剂，其中，上述pH调节剂包含选自硝酸、硫酸、盐酸、磷酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸钾、碳酸钠、碳酸铵、单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺中的至少一种。

[0064] [23]根据[1]～[22]中任一项的研磨剂，其中，进一步含有有机酸。

[0065] [24]根据[23]的研磨剂，其中，上述有机酸为一元单羧酸。

[0066] [25]根据[23]的研磨剂，其中，上述有机酸包含选自乙酸、吡啶甲酸、环戊烷甲酸、甘氨酸、2-羟基异丁酸和丙酮酸中的至少一种。

[0067] [26]根据[1]～[25]中任一项的研磨剂，其中，pH为3.6～12.0。

[0068] [27]一种研磨方法，是一边供给研磨剂一边使被研磨面与研磨垫接触，通过两者的相对运动进行研磨的研磨方法，使用[1]～[26]中任一项的研磨剂作为上述研磨剂，对包含树脂的被研磨面进行研磨。

[0069] [28]根据[27]的研磨方法，其中，在研磨时，上述被研磨面的温度为30℃～80℃。

[0070] [29]根据[27]或[28]的研磨方法，其中，在研磨时，垫调整压力为13N～45N。

[0071] [30]一种研磨剂用添加液，用于对包含树脂的被研磨面进行研磨，

[0072] 上述研磨剂用添加液含有水溶性含氮化合物和水，

[0073] 上述水溶性含氮化合物包含上述式(1)～(3)表示的化合物或其盐。

[0074] 根据本公开，可提供能够高速且高平坦地研磨包含树脂的被研磨面的研磨剂、研磨剂用添加液和研磨方法。

附图说明

[0075] 图1是表示研磨装置的一个例子的示意图。

具体实施方式

[0076] 以下对本公开的实施方式进行说明。为了明确说明，适当简化以下的记载和附图。

另外,为了说明,附图中的各部件的比例尺有时大不相同。

[0077] 应予说明,本公开中“被研磨面”是指研磨对象物的被研磨的面,例如表面。本说明书中,在研磨工序中出现的中间阶段的表面也包含在“被研磨面”中。

[0078] 本公开中,水溶性是指“在25℃相对于水100g溶解10mg以上”。

[0079] 表示数值范围的“~”包含记载于其前后的数值作为下限值和上限值。

[0080] 另外,例如“R^1~R^3”表示“R^1、R^2和R^3”,以~连接的其他符号也以此为基准。

[0081] 本说明书中有时将“式(1)表示的化合物”称为“化合物(1)”,其他化合物也以此为基准。

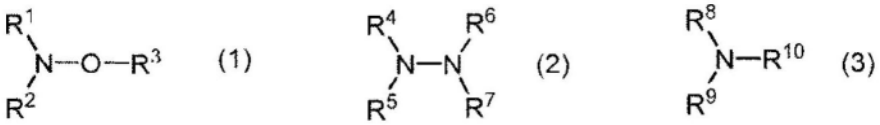
[0082] 另外,在一个化学式中存在相同符号时,该相同的符号不限于表示相同的取代基,也可以为在该符号所规定的范围内相互不同的取代基。

[0083] [研磨剂]

[0084] 本公开的研磨剂的特征在于,是用于对包含树脂的被研磨面进行研磨的研磨剂,

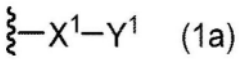
[0085] 上述研磨剂含有磨粒、水溶性含氮化合物和水,

[0086] 上述水溶性含氮化合物包含下述式(1)~(3)表示的化合物或其盐(以下也简称为含氮化合物)。

[0087] 

[0088] 其中,

[0089] (I)R^1~R^3各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、或者下述式(1a)表示的基团,

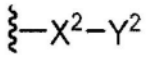
[0090] 

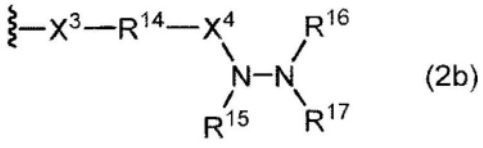
[0091] X^1为-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-,

[0092] Y^1为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、羟基、或者氨基,

[0093] 选自R^1~R^3中的2个可以相互连接而形成环结构,

[0094] (II)R^4~R^7各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、下述式(2a)表示的基团、或者下述式(2b)表示的基团,



[0095] 

[0096] X^2为选自-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、-C(=NH)-NH-中的基团,

[0097] Y^2为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基

也可以具有杂原子的芳基、羟基、或者氨基，

[0098] X^3为-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-，

[0099] R^{14}为单键、或者可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的亚烷基，

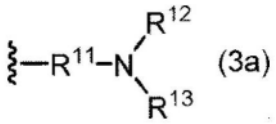
[0100] X^4为单键、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-C(=S)-O-、-C(=S)-S-、-S(=O)(=O)-、或者-C(=NH)-NH-，

[0101] R^{15}～R^{17}各自独立地为氢原子、可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基、或者上述式(2a)表示的基团，

[0102] 选自R^4～R^7中的2个可以相互连接而形成环结构，

[0103] 选自R^{15}～R^{17}中的2个可以相互连接而形成环结构，

[0104] (III)R^8～R^{10}各自独立地为氢原子，可以具有芳基、氨基或卤素原子作为取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基，或者下述式(3a)表示的基团，其中R^8～R^{10}中的至少一个为氢原子以外的基团，

[0105]  (3a)

[0106] R^{11}为可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的亚烷基，

[0107] R^{12}～R^{13}各自独立地为氢原子、或者可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基，

[0108] 选自R^8～R^{10}中的2个或3个可以相互连接而形成环结构。

[0109] 本研磨剂中，上述含氮化合物所含的氮原子的孤对电子具有亲核性。因此推测在与该含氮化合物接触的被研磨面的表层，含氮化合物作用于树脂中的亲电子性的部位，使树脂的材料强度下降。其结果，能够在抑制施加于被研磨面的力而抑制研磨伤的同时进行高速研磨，实现平坦性高的研磨。

[0110] 本研磨剂至少含有磨粒、水溶性含氮化合物和水，在发挥本发明的效果的范围内可以进一步含有其他成分。以下对本研磨剂中可以包含的各成分进行说明。

[0111] ＜磨粒＞

[0112] 磨粒可以从作为CMP用的磨粒使用的物质中适当地选择使用。作为磨粒，例如，可举出选自二氧化硅粒子、氧化铝粒子、氧化锆粒子、铈化合物粒子(例如氧化铈粒子、氢氧化铈粒子)、二氧化钛粒子、氧化锗粒子以及以它们为核粒子的核壳型粒子中的至少一种。作为上述二氧化硅粒子，可举出胶体二氧化硅、气相二氧化硅等。作为上述氧化铝粒子，也可以使用胶体氧化铝。

[0113] 上述核壳型粒子由核粒子(例如二氧化硅粒子、氧化铝粒子、氧化锆粒子、铈化合物粒子、二氧化钛粒子、氧化锗粒子)和覆盖该核粒子的表面的薄膜构成。

[0114] 作为上述薄膜的材质，例如，可举出选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化铈、二氧化钛、氧化锗、氧化铁、氧化锰、氧化锌、氧化钇、氧化钙、氧化镁、氧化镧、氧化锶等氧化物中的至少一种。另外，上述薄膜可以利用多个由这些氧化物构成的纳米粒子形成。

[0115] 上述核粒子的粒径优选为0.01μm～0.5μm，更优选为0.03μm～0.3μm。

[0116] 上述纳米粒子的粒径只要小于上述核粒子的粒径即可，优选为1nm～100nm，更优

选为5nm～80nm。

[0117] 作为磨粒,上述中,从绝缘膜的研磨速度优异的角度出发,优选二氧化硅粒子、氧化铝粒子或铈化合物粒子,更优选铈化合物粒子,被研磨面包含绝缘膜(特别是氧化硅膜)时,从得到高的研磨速度的角度出发,进一步优选氧化铈粒子。核壳型粒子的情况下,薄膜优选包含二氧化硅、氧化铝或铈化合物,薄膜更优选包含氧化铈。磨粒可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0118] 磨粒包含复合粒子时或者磨粒包含2种以上的粒子时,相对于磨粒的总质量的上述金属氧化物(例如二氧化硅、氧化铝、氧化铈)的含量优选为70%质量以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上,最优选为100质量%。如果相对于磨粒的总质量的上述金属氧化物的含量为70质量%以上,则树脂的研磨速度容易获得高值。

[0119] 氧化铈粒子可以从公知的氧化铈粒子中适当地选择使用,例如,可举出通过日本特开平11-12561号公报、日本特开2001-35818号公报、日本特表2010-505735号中记载的方法制造的氧化铈粒子。具体而言,可举出向硝酸铈(IV)铵水溶液中加入碱而制作氢氧化铈凝胶,并对其进行过滤、清洗、煅烧而得到的氧化铈粒子;将高纯度的碳酸铈粉碎后煅烧,进一步进行粉碎、分级而得到的氧化铈粒子;在液体中将铈(III)盐进行化学氧化而得到的氧化铈粒子等。

[0120] 氧化铈粒子可以包含除氧化铈以外的杂质,一个氧化铈粒子中的氧化铈的含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95%以上,最优选为100质量%(不含杂质)。如果氧化铈粒子中的氧化铈的含量为80质量%以上,则树脂的研磨速度容易获得高值。

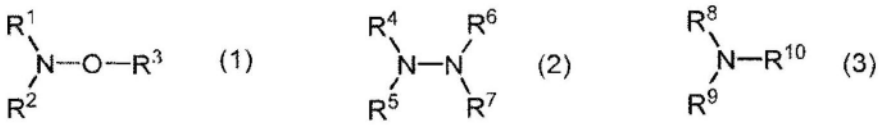
[0121] 磨粒的平均粒径优选为0.01μm～0.5μm,更优选为0.03μm～0.3μm。如果平均粒径为0.5μm以下,则可抑制在被研磨面出现的划痕等研磨伤的产生。另外,如果平均粒径为0.01μm以上,则可抑制磨粒的凝聚,研磨剂的保存稳定性优异,并且研磨速度也优异。

[0122] 应予说明,磨粒在液体中以一次粒子凝聚而成的凝聚粒子(二次粒子)的形式存在,因此上述平均粒径为平均二次粒径。平均二次粒径是使用分散于纯水等分散介质中的分散液,利用激光衍射·散射式等粒度分布计测定的。

[0123] 相对于研磨剂的总质量,上述磨粒的含量优选为0.01质量%～10.0质量%,更优选为0.05质量%～2.0质量%,进一步优选为0.1质量%～1.5质量%,特别优选为0.15质量%～1.0质量%。如果磨粒的含有比例为上述下限值以上,则可得到对被研磨面的优异的研磨速度。另一方面,如果磨粒的含有比例为上述上限值以下,则可抑制本研磨剂的粘度的上升,操作性优异。

[0124] <水溶性含氮化合物>

[0125] 本研磨剂包含下述式(1)～(3)表示的化合物或其盐。应予说明,水溶性含氮化合物可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

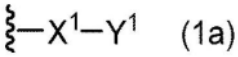
[0126] 

[0127] 其中,式中的各符号如上所述。

[0128] (I)化合物(1)

[0129] R^1～R^3中的烷基的碳原子数优选为1～12,更优选为1～6。该烷基可以为直链,也可以具有支链和/或环结构。作为烷基的具体例,可举出甲基、乙基、正丁基、叔丁基、环已基等。另外该烷基可以在碳-碳间具有醚键。作为这样的具体例,可举出甲氧基甲基、乙氧基甲基、四氢吡喃基、聚醚(-[$(CH_2)_nO]_m$-R;其中n为1～6的整数,m为2以上的整数,R为氢原子或碳原子数1～6的烷基)等。另外,作为烷基可以具有的取代基,可举出可以具有杂原子的芳基、氨基、卤素原子等。作为可以具有杂原子的芳基,可举出苯基、萘基、呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、咪唑、吡喃、吡啶、喹啉等残基等。另外作为卤素原子,可举出F、Cl、Br、I等。应予说明,作为杂原子,可举出N、O、S、Si等。

[0130] 作为R^1～R^3中的芳基,可举出苯基、萘基等。作为具有杂原子的芳基(杂芳基),可举出呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、咪唑、吡喃、吡啶、喹啉等残基。另外,作为芳基可以具有的取代基,可举出烷基、氨基、卤素原子等。作为取代基的烷基,可举出碳原子数1～6的直链或具有支链的烷基。作为芳基,可举出苯基、萘基等。另外,作为卤素原子,可举出F、Cl、Br、I等。

[0131]  (1a)

[0132] 式(1a)表示的基团中,X^1如上所述。Y^1中的可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基、可以具有取代基也可以具有杂原子的芳基与上述R^1～R^3中的基团同样。

[0133] 选自R^1～R^3中的2个可以相互连接而形成的环结构例如可以是R^1与R^2直接连接而成为一个亚烷基等,可以在R^1与R^2之间具有亚芳基等连接基团。该亚芳基可以具有杂原子也可以具有取代基。作为亚芳基的具体例,可举出苯、萘、呋喃、噻吩、吡咯、噁唑、咪唑、吡喃、吡啶、喹啉等的2价的残基。

[0134] 作为上述式(1)表示的化合物的盐,可举出硫酸盐、盐酸盐、硝酸盐等。

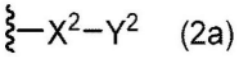
[0135] 上述化合物(1)的分子量(盐的情况下,仅为除阴离子部以外的式(1)表示的部位的分子量)没有特别限定,从提高树脂研磨速度的观点考虑,优选为1000以下,更优选为500以下。

[0136] 作为化合物(1)的具体例,可举出羟胺、N-甲基羟胺、N-羟基乙酰胺、N-羟基氨基甲酸叔丁酯、羟基脲、O-甲基羟胺、O O-(四氢吡喃-2-基)羟胺、羧基甲氧基胺、N,O-二甲基羟胺、N,N-二甲基羟胺等羟胺系化合物等。

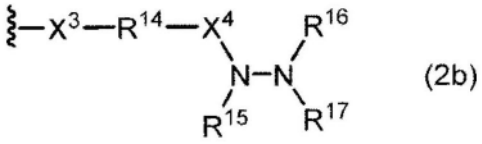
[0137] 这些中,从提高树脂研磨速度的观点考虑,优选羟胺、O-甲基羟胺、N,O-二甲基羟胺。

[0138] (II)化合物(2)

[0139] R^4～R^7中的烷基、芳基与上述R^1～R^3中的烷基、芳基同样,优选的方式也同样。

[0140]  (2a)

[0141] 式(2a)中的X^2和Y^2分别与上述式(1a)中的X^1和Y^1同样,优选的方式也同样。

[0142]  (2b)

[0143] 式(2b)中的X^3与上述式(1a)中的X^1同样。

[0144] R^{14}中的亚烷基的碳原子数优选为1～12,更优选为1～6。

[0145] 该亚烷基可以为直链,也可以具有支链和/或环结构。作为亚烷基的具体例,可举出亚甲基、亚乙基、亚丁基等。另外该亚烷基可以在碳-碳间具有醚键。作为这样的具体例,可举出-CH_2OCH_2-、-$C_2H_5OCH_2$-、-$C_2H_5OC_2H_5$-、聚醚(-$[(CH_2)_{n1}O]_m$-$(CH_2)_{n2}$-;其中n1和n2各自独立地为1～6的整数,m为2以上的整数)等。另外,作为亚烷基可以具有的取代基,与上述R^1～R^3中的烷基可以具有的取代基同样。

[0146] 另外R^{14}可以为单键,R^{14}为单键时,X^3与X^4或者X^3与N直接键合。

[0147] X^4与上述式(1a)中的X^1同样、或者为单键。

[0148] R^{15}～R^{17}中的烷基、芳基和式(2a)表示的基团与上述R^4～R^7中的基团同样。

[0149] 选自R^4～R^7中的2个可以相互连接而形成的环结构、以及选自R^{15}～R^{17}中的2个可以相互连接而形成的环结构与选自上述R^1～R^3中的2个可以相互连接而形成的环结构同样,可以将R^1～R^3替换成R^4～R^7或R^{15}～R^{17}来应用。

[0150] 作为上述式(2)表示的化合物的盐,可举出硫酸盐、盐酸盐、硝酸盐等。

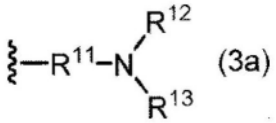
[0151] 上述化合物(2)的分子量(盐的情况下,仅为除阴离子部以外的式(2)表示的部位的分子量)没有特别限定,从提高树脂研磨速度的观点考虑,优选为1000以下,更优选为500以下。

[0152] 作为化合物(2)的具体例,可举出肼、甲酰肼、乙酰肼、叔丁氧基羰基肼、异烟酰肼、己二酸二酰肼、碳酰肼、1,1-二甲基肼、1-吡咯烷胺、4-氨基吗啉、1-氨基哌啶、1-氨基-4-甲基哌嗪、氨基硫脲、硫代碳酰肼、草氨酰肼、4-甲基氨基硫脲、氨基胍、1,3-二氨基胍、氨基脲、N-氨基邻苯二甲酰亚胺、2-肼基乙醇、异丙基肼、甲基肼、环己基肼、苯基肼、2-肼基吡啶等肼系化合物等。

[0153] 这些中,从提高树脂研磨速度的观点考虑,优选氨基胍、2-肼基乙醇、异丙基肼、己二酸二酰肼。

[0154] (III)化合物(3)

[0155] R^8～R^{10}中的烷基与上述R^1～R^3中的烷基同样,作为R^8～R^{10}中的烷基的取代基,可举出芳基、氨基或卤素原子。R^8～R^{10}中的优选方式与上述R^1～R^3同样。

[0156]  (3a)

[0157] 式(3a)中的R^{11}与上述R^{14}中的基团同样,优选的方式也同样。

[0158] R^{12}～R^{13}中的烷基与上述R^1～R^3中的烷基同样,优选的方式也同样。

[0159] 选自R^8～R^{10}中的2个可以相互连接而形成的环结构例如可以是R^8与R^9直接连接而成为一个亚烷基等,也可以在R^8与R^9之间具有亚芳基等2价的烃基作为连接基团。另外,R^8为上述式(3a)表示的基团时,R^{12}可以与R^9连接,R^{12}、R^{13}可以与R^9连接。这种情况下,可以具有3价的烃基作为连接基团。

[0160] 另外,选自R^8～R^{10}中的3个可以相互连接而形成的环结构例如可以是R^8～R^{10}直接连接而成为桥联脂环结构,可以具有连接R^8～R^{10}的3价的烃基作为连接基团。另外,R^8为上述式(3a)表示的基团时,R^{12}可以与R^9和R^{10}连接,R^{12}、R^{13}可以与R^9、R^{10}连接。这种情况下,可以具有4价的烃基作为连接基团。

[0161] 作为上述式(3)表示的化合物的盐,可举出硫酸盐、盐酸盐、硝酸盐等。

[0162] 上述化合物(3)的分子量(盐的情况下,仅为除阴离子部以外的式(3)表示的部位的分子量)没有特别限定,从提高树脂研磨速度的观点考虑,优选为1000以下,更优选为500以下。

[0163] 从提高树脂研磨速度的观点考虑,其中,化合物(3)优选满足下述(III-1)~(III-3)中的任一个。

[0164] (III-1)上述R^8~R^{10}中的至少2个为氢原子以外的基团,

[0165] 选自上述R^8~R^{10}中的2个通过2价的连接基团相互连接而形成环结构,或者

[0166] 上述R^8~R^{10}中的3个通过3价的连接基团相互连接而形成环结构。

[0167] (III-2)上述R^8~R^{10}各自独立地为可以具有取代基也可以在碳-碳间具有醚键的烷基,分子量(其中,盐的情况下,仅为式(3)表示的部位的分子量)为500以下,

[0168] (III-3)上述水溶性含氮化合物包含上述式(3)表示的化合物或其盐,上述R^8~R^{10}各自独立地为氢原子、或者上述式(3a)表示的基团,其中R^8~R^{10}中的至少一个为氢原子以外的基团,R^{12}和R^{13}为氢原子,分子量(其中,盐的情况下,仅为式(3)表示的部位的分子量)为500以下。

[0169] 作为上述(III-1)中包含的化合物的具体例,可举出三乙烯二胺、六亚甲基四胺、奎宁环、3-奎宁醇、3-奎宁环酮、奎尼丁、奎宁、辛可尼丁、辛可宁、哌嗪、4-二甲基氨基吡啶等。

[0170] 这些中,从提高树脂研磨速度的观点考虑,优选三乙烯二胺、六亚甲基四胺。

[0171] 作为上述(III-2)中包含的化合物的具体例,可举出三甲胺、三乙胺等,从提高树脂研磨速度的观点考虑,优选三乙胺。

[0172] 作为上述(III-3)中包含的化合物的具体例,可举出乙二胺、丙二胺、丁二胺、聚醚胺等。

[0173] 这些中,从提高树脂研磨速度的观点考虑,优选乙二胺、聚醚胺。

[0174] 从提高树脂研磨速度的观点考虑,作为含氮化合物,其中,优选包含选自羟胺、N-甲基羟胺、O-甲基羟胺、N,O-二甲基羟胺、N,N-二甲基羟胺、三乙烯二胺、乙二胺、六亚甲基四胺、三乙胺、2-肼基乙醇、己二酸二酰肼、异丙基肼、氨基胍和它们的盐中的至少1种。

[0175] 本研磨剂中,从容易与被研磨面的树脂相互作用的角度出发,上述含氮化合物的分子量(盐的情况下,除阴离子部以外)优选为500以下,更优选为400以下,进一步优选为300以下,特别优选为200以下,极其优选为150以下。

[0176] 相对于研磨剂的总质量,上述含氮化合物的含量优选为0.001质量%~10.0质量%,更优选为0.01质量%~2.0质量%,进一步优选为0.05质量%~1.5质量%。通过使上述含氮化合物的含有比例为上述范围内,能够更高速且高平坦地研磨包含树脂的被研磨面。

[0177] <水>

[0178] 本研磨剂含有水作为使磨粒(A)和金属盐(B)分散的介质。水的种类没有特别限定,但从对水溶性聚合物等的影响、防止杂质的混入、对pH等的影响考虑,优选使用纯水、超纯水、离子交换水等。

[0179] <其他成分>

[0180] 在发挥上述本发明的效果的范围内,本研磨剂可以进一步含有其他成分。作为其他成分,可举出有机酸、pH调节剂、水溶性聚合物、抗凝剂、分散剂、润滑剂、增粘剂、粘度调节剂、防腐剂等。

[0181] (有机酸)

[0182] 本研磨剂可以含有有机酸。通过含有有机酸,能够提高磨粒的分散性,更高速且高平坦地研磨包含树脂的被研磨面。另外,由于有机酸为酸性化合物,所以也可以具有后述的pH调节剂的功能。应予说明,有机酸可以为有机酸盐的形态。

[0183] 作为有机酸,例如可举出具有羧基、磺基或者二氧磷基作为酸性基团的化合物,以及它们的铵盐、钠盐、钾盐等。

[0184] 作为具有羧基的有机酸,可举出甲酸、乙酸、丙酸等烷基单羧酸;

[0185] 2-吡啶甲酸、3-吡啶甲酸、4-吡啶甲酸、2,3-吡啶二甲酸、2,4-吡啶二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、2,6-吡啶二甲酸、3,4-吡啶二甲酸、3,5-吡啶二甲酸、吡嗪甲酸、2,3-吡嗪二甲酸、2-喹啉甲酸、焦谷氨酸、吡啶甲酸、DL-哌啶甲酸、2-呋喃甲酸、3-呋喃甲酸、四氢呋喃-2-甲酸、四氢呋喃-2,3,4,5-四甲酸等具有杂环的羧酸;

[0186] 环戊烷甲酸、环己烷甲酸、环庚烷甲酸、环己基甲酸等具有脂环的羧酸;

[0187] 丙氨酸、甘氨酸、甘氨酰甘氨酸、氨基丁酸、N-乙酰甘氨酸、N,N-二(2-羟乙基)甘氨酸、N-(叔丁氧基羰基)甘氨酸、脯氨酸、反式-4-羟基-L-脯氨酸、苯丙氨酸、肌氨酸、海因酸、肌酸、N-[三(羟甲基)甲基]甘氨酸、谷氨酸、天冬氨酸等具有氨基的羧酸;

[0188] 乳酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸、乙醇酸、葡萄糖酸、水杨酸、2-羟基异丁酸、甘油酸、2,2-双(羟甲基)丙酸、2,2-双(羟甲基)丁酸等具有羟基的羧酸;

[0189] 丙酮酸、乙酰乙酸、乙酰丙酸等具有酮基的羧酸(酮酸);

[0190] 草酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸等二元酸等。

[0191] 作为具有羧基的有机酸,优选一元的单羧酸,其中更优选上述的乙酸、吡啶甲酸、环戊烷甲酸、甘氨酸、2-羟基异丁酸和丙酮酸。

[0192] 相对于本研磨剂总质量,有机酸的含有比例的下限值为0.0001质量%,优选为0.001质量%,更优选为0.01质量%。如果有机酸为0.0001质量%以上,另一方面,其含有比例的上限值相对于本研磨剂总质量为1质量%,优选为0.5质量%,更优选为0.3质量%,进一步优选为0.1质量%,特别优选为0.05质量%。如果具有羧酸的有机酸的含量为上述范围内,则能够以更高速使包含树脂的被研磨面为高平坦。

[0193] (pH调节剂)

[0194] 为了使pH为规定的值,本研磨剂可以含有pH调节剂。作为pH调节剂,除上述有机酸以外,还可举出无机酸、碱性化合物、氨基酸等两性化合物和它们的盐。应予说明,上述的“式(1)~(3)表示的化合物或其盐”也具有pH调整功能,但本实施方式中不包括在pH调节剂中,而是算作水溶性含氮化合物。

[0195] 作为无机酸,例如,可举出硝酸、硫酸、盐酸、磷酸等,也可以使用它们的铵盐、钠盐、钾盐等。

[0196] 作为有机酸,例如可举出具有羧基、磺基或者二氧磷基作为酸性基团的化合物,以及它们的铵盐、钠盐、钾盐等。

[0197] 作为无机酸,优选硝酸、硫酸、盐酸、磷酸、以及它们的铵盐、钠盐、钾盐。

[0198] 另外,作为碱性化合物,例如,可举出氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、碳酸钾、碳酸钠、碳酸铵;四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵等氢氧化季铵;单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等氨基醇。

[0199] pH调节剂可以单独使用1种,或者组合2种以上使用。

[0200] 本研磨剂的pH的下限值为3.6,优选为4.0,更优选为4.4,进一步优选为4.8,特别优选为5.2,极其优选为5.6,最优选为6.0。如果pH为3.6以上,则被研磨面的表面电位稳定,能够高速且高平坦地研磨被研磨面。

[0201] 另一方面,从磨粒的分散性的观点考虑,本研磨剂的pH的上限值为12.0,优选为11.4,更优选为10.8,进一步优选为10.2,更进一步优选为9.6,特别优选为9.0,特别更优选为8.4,极其优选为7.8,最优选为7.2。如果pH为12.0以下,则磨粒的分散性良好。

[0202] pH调节剂的含有比例可以以成为上述pH的方式适当地调整。

[0203] (分散剂)

[0204] 另外,为了提高磨粒的分散性,可以使用分散剂。作为分散剂,可举出阴离子性、阳离子性、非离子性、两性的表面活性剂等。

[0205] 本研磨剂中,从磨粒的分散性、提高树脂研磨速度等观点考虑,使用分散剂时,优选阳离子性表面活性剂。通过使用阳离子性表面活性剂,能够更高速且高平坦地研磨包含树脂的被研磨面。

[0206] 作为阳离子性表面活性剂,其中,优选包含具有季铵的单元。通过使用具有季铵的阳离子性表面活性剂,从而与上述水溶性含氮化合物的亲和性优异,能够更高速且高平坦地研磨包含树脂的被研磨面。

[0207] 季铵的结构没有特别限定,从高速研磨的角度出发,优选包含二烯丙基二甲基铵、二烯丙基甲基乙基铵和它们的盐。作为季铵的盐,例如可举出盐酸盐、氢溴酸盐、乙酸盐、硫酸盐、硝酸盐、亚硫酸盐、磷酸盐、氨基磺酸盐、甲磺酸盐、乙磺酸盐等。

[0208] 作为阳离子性表面活性剂的具体例,可举出二烯丙基二甲基氯化铵聚合物、二烯丙基二甲基氯化铵·二氧化硫共聚物、二烯丙基二甲基氯化铵·丙烯酰胺共聚物、二烯丙基二甲基氯化铵·马来酸共聚物、马来酸·二烯丙基二甲基乙基硫酸铵·二氧化硫共聚物等,可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0209] 从更高速且高平坦地研磨包含树脂的被研磨面的观点考虑,上述阳离子性表面活性剂的重均分子量优选为10000~100000。

[0210] 使用上述阳离子性表面活性剂时,从更高速且高平坦地研磨包含树脂的被研磨面的观点考虑,相对于上述研磨剂的总质量,其含量优选为0.0001质量%~0.1质量%。

[0211] (润滑剂)

[0212] 另外,本研磨剂可以含有润滑剂。润滑剂是为了提高研磨剂的润滑性、提高研磨速度的面内均匀性而根据需要使用的物质,例如,可举出聚乙二醇、聚甘油等水溶性高分子。

[0213] 本研磨剂的制备方法可以从使磨粒、水溶性聚合物和根据需要使用的各成分均匀地分散或溶解于作为介质的水的方法中适当地选择。

[0214] 例如,优选通过分别准备磨粒的分散液和上述水溶性含氮化合物的水溶液(也称为研磨剂用添加液),并将它们混合来制备本研磨剂。采用该方法,上述分散液和研磨剂用添加液的保存稳定性、输送的便利性优异。

[0215] 本研磨剂优选在研磨装置内进行上述混合而在临用时制备。

[0216] [研磨剂用添加液]

[0217] 本实施方式的研磨剂用添加液如上所述是用于与磨粒的分散液混合而制备研磨剂的添加液,特征在于,含有水溶性含氮化合物和水,上述水溶性含氮化合物包括包含具有孤对电子的氮原子的水溶性含氮化合物。

[0218] 通过将上述研磨剂用添加液添加到磨粒的分散液中,能够高速且高平坦地研磨包含树脂的被研磨面。

[0219] 上述研磨剂用添加液至少含有水溶性含氮化合物和水,可以根据需要进一步包含水溶性聚合物、pH调节剂、抗凝剂、分散剂、润滑剂、增粘剂、粘度调节剂、防腐剂等。应予说明,这些各成分如上所述,因此省略此处的说明。

[0220] 应予说明,分成磨粒的分散液和研磨剂用添加液这2种液体,将它们混合而制备研磨剂时,可以预先将分散液中的磨粒的浓度和研磨剂用添加液中的水溶性含氮化合物的浓度浓缩成研磨剂使用时的2倍～100倍,并在使用时稀释成规定的浓度。更具体而言,例如,将分散液中的磨粒的浓度和添加液中的水溶性含氮化合物的浓度均浓缩成10倍的情况下,按照分散液为10质量份、研磨剂用添加液为10质量份、水为80质量份的比例进行混合搅拌,制成研磨剂。

[0221] [研磨方法]

[0222] 本实施方式涉及的研磨方法是一边供给研磨剂一边使被研磨面与研磨垫接触,通过两者的相对运动进行研磨的研磨方法,使用上述本实施方式涉及的研磨剂作为上述研磨剂,对包含树脂的被研磨面进行研磨。

[0223] 本研磨方法中,进行研磨的被研磨面为包含树脂的被研磨面,例如可举出在半导体设备的制造中作为多层布线间的层间绝缘膜使用的树脂面等。

[0224] 被研磨面可以为仅由树脂构成的面,也可以除树脂以外,例如包含金属材料、阻挡材料、绝缘材料(不包括树脂。以下相同。)。金属材料例如为包含铜、钨、钌、钼、钴等的布线金属,包含钛、钽等的阻隔金属。阻挡材料例如为氮化硅、多晶硅。绝缘材料例如为氧化硅。

[0225] 作为树脂,例如,可举出酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、酚醛清漆树脂、聚酯树脂(不饱和聚酯树脂等)、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚苯并噁唑(PBO)、聚芳醚树脂、含有杂环的树脂(不包括上述例示的树脂)等树脂材料等。作为上述“含有杂环的树脂”,可举出含有吡咯环的树脂、含有吡啶环的树脂、含有咪唑环的树脂等。作为树脂的形成方法,没有特别限制,可举出蒸镀法、旋涂法等。树脂的形状没有特别限制,例如为膜状(树脂膜)。本实施方式涉及的研磨剂也可以用于树脂基板的研磨。

[0226] 本研磨方法中可以使用公知的研磨装置。图1是表示研磨装置的一个例子的示意图。图1的例子所示的研磨装置20具备:保持具备包含树脂的被研磨面的半导体基板21的研磨头22、研磨平台23、贴附于研磨平台23的表面的研磨垫24、以及向研磨垫24供给研磨剂25的研磨剂供给配管26。构成为:一边从研磨剂供给配管26供给研磨剂25,一边使保持于研磨头22的半导体基板21的被研磨面与研磨垫24接触,使研磨头22与研磨平台23相对旋转运动而进行研磨。

[0227] 研磨头22不仅可以进行旋转运动,也可以进行直线运动。另外,研磨平台23和研磨垫24可以为与半导体基板21相同程度或更小的尺寸。这种情况下,优选通过使研磨头22与

研磨平台23相对移动,由此能够研磨半导体基板21的被研磨面的整面。此外,研磨平台23和研磨垫24可以不进行旋转运动,例如可以以带式在一个方向移动。

[0228] 这样的研磨装置20的研磨条件没有特别限制,通过对研磨头22施加载荷并按压于研磨垫24,能够进一步提高研磨压力,提高研磨速度。研磨压力优选为0.5kPa～50kPa左右,从研磨速度下的半导体基板21的被研磨面内的均匀性、平坦性、防止划痕等研磨缺陷的观点考虑,更优选为3kPa～40kPa左右。研磨平台23和研磨头22的转速优选为50rpm～500rpm左右。从水溶性含氮化合物与被研磨面的树脂的相互作用的角度出发,被研磨面的温度优选为30℃～80℃,更优选为40℃～80℃,进一步优选为50℃～80℃。通过使被研磨面的温度为30℃以上,可进一步促进由亲核作用引起的树脂的分解反应。另一方面,通过使被研磨面的温度为80℃以下,可抑制研磨剂的水的蒸发,抑制磨粒的凝聚等。另外,研磨剂25的供给量可以根据研磨剂的组成、上述各研磨条件等适当地调整。

[0229] 作为研磨垫24,可以使用由无纺布、聚氨酯泡沫、多孔树脂、非多孔树脂等构成的研磨垫。为了促进研磨剂25向研磨垫24的供给或者在研磨垫24积存一定量的研磨剂25,可以对研磨垫24的表面实施格子状、同心圆状、螺旋状等的槽加工。另外,可以根据需要使垫修整器与研磨垫24的表面接触,一边进行研磨垫24表面的调整一边进行研磨。

[0230] 在包含树脂的被研磨面的研磨中产生的研磨屑与研磨垫的亲和性好,在研磨垫残留研磨屑,有时会导致研磨速度下降。由此,垫调整压力优选施加充分的压力,优选为13N～45N左右,更优选为22N～45N,进一步优选为40N～45N。

[0231] 根据本研磨方法,能够在抑制研磨伤的同时高速研磨包含树脂的被研磨面。

[0232] 实施例

[0233] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行具体说明,但本发明不限于这些实施例。应予说明,例3～例33、例35、例37、例39和例41为实施例,例1～2、例34、例36、例38和例40为比较例。

[0234] [测定方法]

[0235] ＜pH＞

[0236] pH是使用东亚DKK公司制的pH计HM-30R,将温度设定为25±5℃而测定的。

[0237] ＜平均二次粒径＞

[0238] 平均二次粒径是使用激光散射·衍射式的粒度分布测定装置(堀场制作所制,装置名:LA-950)测定的。

[0239] ＜重均分子量(Mw)＞

[0240] 通过凝胶渗透色谱(GPC)在下述的条件下测定。

[0241] ·装置:HLC-8320GPC(东曹制)

[0242] ·柱:TSKgel GMPWXL(东曹制)

[0243] ·检测器:RI检测器,极性(+)

[0244] ·洗脱液:0.2M-$NaNO_3$水溶液

[0245] ·流速:1.0mL/min,柱温:40℃

[0246] ·以使用标准PEO/PEG的换算而算出

[0247] [研磨]

[0248] 针对被研磨面为聚酰亚胺的例子,研磨特性使用全自动CMP研磨装置(Applied

Materials公司制,装置名:Mirra)进行测定来评价。研磨垫使用双层垫(NITTADuPont公司制IC-1400,K-groove),研磨垫的调整使用金刚石垫修整器(3M公司制,商品名:A165)。研磨条件为,研磨压力为27.6kPa,研磨平台的转速为127rpm,研磨头的转速为123rpm。另外,研磨剂的供给速度为200毫升/分钟。

[0249] 针对被研磨面为环氧树脂的例子,使用手动CMP实验装置(MAT公司制,装置名:MAT-ARW-461MII)进行测定来评价。研磨垫使用双层垫(NITTADuPont公司制IC-1400,K-groove),研磨垫的调整使用金刚石垫修整器(Asahi Diamond Industrial公司制,CMP-MP-100A)。研磨条件为,研磨压力为27.6kPa,研磨平台的转速为77rpm,研磨头的转速为73rpm。另外,研磨剂的供给速度为200毫升/分钟。

[0250] [磨粒]

[0251] ＜磨粒A＞

[0252] 相对于研磨剂的总质量包含0.25质量%的主要由氧化铈粒子(平均二次粒径80nm～90nm)构成的磨粒。应予说明,相对于磨粒的总质量的氧化铈的含量为95%以上。

[0253] ＜磨粒B＞

[0254] 相对于研磨剂的总质量包含0.25质量%的主要由氧化铝粒子(平均二次粒径120nm)构成的磨粒。应予说明,相对于磨粒的总质量的氧化铝的含量为95%以上。

[0255] ＜磨粒C＞

[0256] 相对于研磨剂的总质量包含0.25质量%的主要由二氧化硅粒子(平均二次粒径70nm)构成的磨粒。应予说明,相对于磨粒的总质量的二氧化硅的含量为95%以上。

[0257] [研磨对象物]

[0258] 作为研磨对象物(被研磨物),使用以下的物质。

[0259] •聚酰亚胺:在8英寸硅晶圆上成膜聚酰亚胺的毯式基板(ブランケット基板)。

[0260] •环氧树脂:在5cm见方的正方形硅晶圆上成膜环氧膜而得的毯式基板。

[0261] [研磨速度]

[0262] 针对被研磨面为聚酰亚胺的例子,各膜的膜厚的测定使用KLA-Tencor公司的膜厚计UV-1280SE,由研磨时间和膜厚的变化算出研磨速度(研磨速率)。

[0263] 针对被研磨面为环氧树脂的例子,通过下述式算出研磨速度(研磨速率)。

[0264] •研磨速度(A/min)＝[(研磨前的基板重量(g))－(研磨后的基板重量(g))]/环氧膜密度(g/cm^3)/基板面积(cm^2)/研磨时间(min)×10000000

[0265] [平坦性]

[0266] 作为平坦性的评价基准,采用研磨速度的晶圆面内均匀性。在晶圆的直径方向取40点以上的研磨速度测定点,它们的变异系数为20%以上时将平坦性记为×,小于20%时将平坦性记为○。

[0267] •被研磨面为聚酰亚胺的例子

[0268] [例1～例2、例34、例36]

[0269] 使上述磨粒A(氧化铈)、磨粒B(氧化铝)和磨粒C(二氧化硅)分别分散于水中。例1和例34将其作为研磨剂,在例2和例36中加入表1记载的无机酸而作为研磨剂。应予说明,关于磨粒的含量,包括后述的例子在内,全部在研磨剂中制备成0.25质量%。

[0270] [例3～例33、例35、例37]

[0271] 加入磨粒A、磨粒B或磨粒C、以及表1中记载的水溶性含氮化合物和添加剂(分散剂、有机酸、无机酸)制备成表1中记载的含量而作为研磨剂。其中,表1中的“-”表示未添加。

[0272]

[表1]

No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
磨粒																					
类别		-	-																		
含氮化合物	种类	-	-	硫酸羟胺														0-甲基羟胺盐酸盐		N, O-二甲基羟胺盐酸盐	
	含量(质量%)	-	-	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	1.00	0.10	0.10	0.50	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
分散剂	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	CS	-	-	-	-	-	-	-	CS	CS	CS
	含量(质量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001
有机酸	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2-羟基异丁酸	2-羟基异丁酸	乙酸	吡啶甲酸	甘氨酸	环戊烷甲酸	丙酮酸	-	-	-
	含量(质量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.0212	0.0122	0.0251	0.0153	0.0232	0.0179	-	-	-
无机酸等		-	KOH	HNO3	-	KOH	KOH	KOH	KOH	MEA	MEA	MEA	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	MEA	MEA
pH		4.8	8.0	3.7	4.3	5.0	9.5	12.0	5.0	6.5	9.5	6.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	9.5	6.5	9.5
Pt研磨速度(Å/min)		1124	819	1376	3313	4621	4769	1695	1351	3466	3405	7069	5949	6117	5078	5278	5457	5944	2952	2265	2018
平坦性		×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

No.		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
磨粒		磨粒A													磨粒B			磨粒C
类别		化合物(2)						(Ⅲ-1)			(Ⅲ-2)		(Ⅲ-3)			化合物(1)		化合物(1)
含氮化合物	种类	氨基胍盐酸盐	2-肼基乙醇	异丙基肼盐酸盐	己二酸二酰肼	三乙烯二胺				六亚甲基四胺	三乙胺盐酸盐	乙二胺	PEA D230	PEA D400	-	硫酸羟胺	-	硫酸羟胺
	含量(质量%)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.14	0.14	0.10	0.10	0.10	0.14	0.24	-	0.10	-	0.10
分散剂	种类	-	CS	-	CS	-	CS	-	-	CS	CS	CS	-	-	-	-	-	-
	含量(质量%)	-	0.001	-	0.001	-	0.001	-	-	0.001	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
有机酸	种类	-	-	-	-	-	-	-	2-羟基异丁酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	含量(质量%)	-	-	-	-	-	-	-	0.0212	-	-	-	-	-	-	-	-	-
无机酸等		-	KOH	-	MEA	HNO3	HNO3	HNO3	HNO3	KOH	KOH	HNO3	HNO3	HNO3	-	-	KOH	KOH
pH		5.6	9.5	4.8	9.5	4.5	8.5	4.5	4.5	9.5	11.0	10.9	4.5	4.5	5.2	4.1	10.0	10.0
Pt研磨速度(Å/min)		1452	2979	1466	1991	3439	3104	4000	4342	1768	2531	1668	2252	1276	1826	2401	262	410
平坦性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○

[0273] • 被研磨面为环氧树脂的例子

[0274] [例38、例40]

[0275] 使上述磨粒A(氧化铈)和磨粒B(氧化铝)分别分散于水中,制备成表2的含量。例40将其作为研磨剂,例38中加入表2记载的分散剂和无机酸而作为研磨剂。

[0276] [例39、例41]

[0277] 加入磨粒A或磨粒B、以及表2中记载的水溶性含氮化合物和添加剂制备成表2中记载的含量,进一步添加pH调节剂制成研磨剂。其中,表2中的“-”表示未添加。

[0278] [表2]

[0279]

No.		38	39	40	41
磨粒		磨粒A		磨粒B	
含氮化合物	类别	-	化合物(1)	-	化合物(1)
	种类	-	硫酸羟胺	-	硫酸羟胺
	含量(质量%)	-	0.10	-	0.10
分散剂	种类	CS	CS	-	-
	含量(质量%)	0.001	0.001	-	-
有机酸	种类	-	-	-	-
	含量(质量%)	-	-	-	-
无机酸		KOH	KOH	-	-
pH		10.1	10.0	4.9	4.0
环氧树脂研磨速度(Å/min)		543	1010	171	375
平坦性		×	○	×	○

[0280] 表1和表2中的缩写等如下。

[0281] • PI:聚酰亚胺

[0282] • PEAD230:BASF公司制,聚醚胺D230(分子量230)

[0283] • PEAD400:BASF公司制,聚醚胺D400(分子量400)

[0284] • HNO_3:硝酸

[0285] • MEA:单乙醇胺

[0286] • KOH:氢氧化钾

[0287] • CS:阳离子性表面活性剂(Cationic Surfactant)

[0288] [结果的总结]

[0289] 由例1~2与例3~33的对比可知,含有上述式(1)~(3)表示的化合物或其盐的研磨剂显著提高了包含树脂的被研磨面的研磨速度,并且高平坦性也优异。此外,如例3~10与例11~17的对比、例25~27与例28的对比所示,可知含有含氮化合物和有机酸的研磨剂进一步提高了包含树脂的被研磨面的研磨速度。

[0290] 另外,如例34与例35的对比、以及例36与例37的对比所示,可知在将磨粒变更为氧化铝或二氧化硅的情况下,利用上述式(1)~(3)表示的化合物或其盐也能够显著提高研磨速度。

[0291] 另外,如例38与例39的对比、以及例40与例41的对比所示,可知在被研磨面为环氧树脂的情况下,利用上述式(1)~(3)表示的化合物或其盐也能够显著提高研磨速度,通过使用本研磨剂,能够对多种树脂面进行高速研磨。

[0292] 如此,本实施方式的研磨剂在包含树脂的被研磨面的研磨用途特别优异。

[0293] 该申请基于2022年9月7日申请的日本申请特愿2022-142276和2023年3月1日申请

的日本申请特愿2023-30924主张优先权,在此引入其全部公开内容。

[0294] 符号说明

[0295] 20…研磨装置、21…半导体基板、22…研磨头、23…研磨平台、24…研磨垫、25…研磨剂、26…研磨剂供给配管。

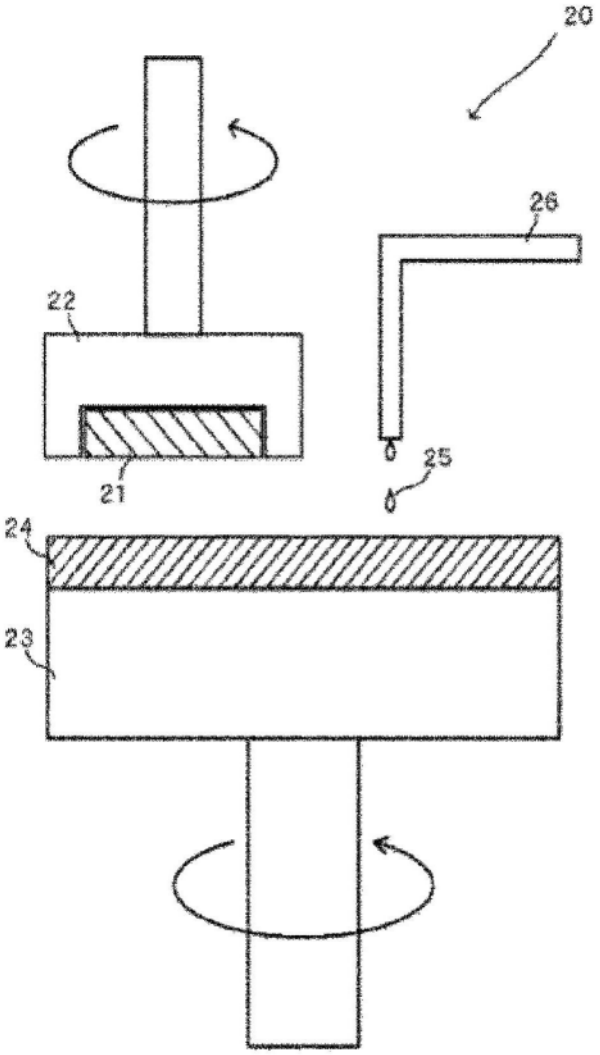


图1