

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/132951 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) C09G 1/02 (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) C09K 3/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053718
- (22) 国際出願日: 2016年2月8日(08.02.2016)
- (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 2015-031036 2015年2月19日(19.02.2015) JP
特願 2015-192756 2015年9月30日(30.09.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社フジミインコーポレーテッド
(FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP]; 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 安井 晃仁(YASUI, Akihito); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLISHING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 研磨用組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a polishing composition with which it is possible, in at least one of the acidic, neutral, and basic ranges, to sufficiently control the polishing rate for an object to be polished having a silicon-oxygen bond, such as a silicon oxide film. [Solution] Provided is a polishing composition comprising (1) an organic compound having an active site that interacts with an object to be polished having a silicon-oxygen bond, and a suppression site that suppresses the approach of a polishing constituent for polishing the object to be polished toward the object to be polished, (2) abrasive particles, and (3) a dispersion medium, wherein the polishing rate for the object to be polished having a silicon-oxygen bond is suppressed in at least one of the acidic, neutral, and basic ranges.

(57) 要約: 【課題】酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御することができる研磨用組成物を提供することを目的とする。【解決手段】(1)ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、を有する、有機化合物と; (2)砥粒と; (3)分散媒と; を有する、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する、研磨用組成物を提供する。



WO 2016/132951 A1

明 細 書

発明の名称： 研磨用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、研磨用組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、LSI (Large Scale Integration) の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨 (以下、chemical mechanical polishing ; 単にCMPとも記す) 法もその一つであり、LSI製造工程、特にシャロートレンチ分離 (STI)、層間絶縁膜 (ILD膜) の平坦化、タングステンプラグ形成、銅と低誘電率膜とからなる多層配線の形成などの工程でCMPは用いられている。

[0003] かような半導体デバイス製造プロセスにおいては、ポリシリコン、酸化ケイ素、窒化珪素、またはこれらの複合材料などの研磨対象物を高速で研磨する要求が存在している。

[0004] その一方で、半導体デバイスの構造によっては各Si含有材料の研磨速度を制御することが求められており、それを目的として、選択比を改善する試みもなされている。

[0005] 選択比を改善するために、他膜種の研磨速度を向上させる場合、一般的に砥粒の粒子径、形状、濃度、砥粒表面をカップリング剤等で表面改質することによる砥粒のゼータ電位を変更することなどで、研磨速度を向上させる手法は存在する。このように、当業界では、研磨速度を如何にして向上させるかの検討はなされている。

[0006] その一方で、当業界においては、他方の材料の研磨速度を抑制する手法については十分に検討されていない。数少ない他方の材料の研磨速度を抑制する手法としては、シリコン含有誘電体層が除去される速度を抑制する薬剤として、少なくとも2つの官能性アミノ基 (NH₂) と少なくとも1つの官能性

カルボン酸基（COOH）を有する化合物を用いている例というものはある（特許文献1）。

[0007] しかしながら、特許文献1に開示されている技術では、酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御することができず、さらなる改良が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2004-512681号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御することができる研磨用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を積み重ねた。その結果、（1）ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、を有する、有機化合物と；（2）砥粒と；（3）分散媒と；を有する、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する、研磨用組成物を提供することによって上記課題が解決されることを見出した。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御することができる研磨用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限

定されない。また、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50%RHの条件で測定する。

[0013] <研磨用組成物>

本発明は、（1）ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、を有する、有機化合物と；（2）砥粒と；（3）分散媒と；を有する、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する、研磨用組成物である。本明細書中、かかる「研磨用組成物」を「本発明の研磨用組成物」とも称する。

[0014] [有機化合物]

上記のとおり、本発明の有機化合物は、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物（本明細書中、単に「研磨対象物」とも称する。）に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、を有する（本明細書中、「本発明の有機化合物」とも称する）。

[0015] 本発明の有機化合物は、一分子中に、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位とを同時に有している。そのため、有機化合物における作用部位が、研磨対象物に相互作用し、他方では、研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを、抑制部位が抑制する。そのため、かような有機化合物を含む研磨用組成物は、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物を十分に制御する。換言すれば、一分子中に、作用部位と、抑制部位とを同時に有していないような化合物は、本発明の有機化合物とは区別されるということである。

[0016] また、本明細書において、「酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの

領域で、前記ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する」とは、実施例で示されるように、添加剤（つまり「砥粒、分散媒、必要に応じpH調整剤」以外の成分）を一切添加しない場合と比べて、いずれかの領域で酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制していることを意味する。

[0017] また、本明細書において、「研磨成分」とは、研磨対象物を研磨しうる成分であって、例えば、砥粒等を意味する。

[0018] （作用部位）

上記のように、本発明の有機化合物は、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位を有する。ここで、「作用部位」とは、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する部位であれば、どのような構造を有していてもよいが、好ましくは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびリン原子からなる群から選択される少なくとも一つを有する。かような構造を有することで、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物に相互作用しうる。なお、作用部位は、塩の形態になっていてもよく、塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩などが好適である。

[0019] なお、作用部位の数も1分子中に1個以上であれば特には制限されず、2個以上であってもよいし、3個以上であってもよい。

[0020] 本発明の好ましい形態においては、作用部位は、少なくとも窒素原子および酸素原子を有している。かような構造を有することで、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物により確実に相互作用しうる。

[0021] 本発明の好ましい形態においては、前記作用部位が、スルフィド基、アミノ基、ホスホン酸基またはその塩の基、N－オキシド構造、カルボキシル基またはその塩の基、フェノール構造、アルキレンオキシド構造（ジエーテル構造）およびベタイン構造からなる群から選択される少なくとも一種である。かような構造を有することで、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物により確実に相互作用しうる。なお、アルキレンオキシドとしては、メチレンオキシドであることが好ましい。一分子内にアルキレンオキシド構造を複数有

していてもよい。なお、本発明において「アミノ基」は、 $-NH_2$ の構造を有するものを言う。

[0022] また、本発明の好ましい形態においては、前記作用部位が、窒素原子および酸素原子が直接結合している構造を有する、または、窒素原子および酸素原子の間に炭素数3以下の2価の有機基が介在している。かような構造を有することで、以下のメカニズムで、ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物によりさらに確実に相互作用しうる。ただし、下記のメカニズムは推測に過ぎず、本発明の技術的範囲を制限しないことは言うまでもない。すなわち、窒素原子はわずかにプラスに帯電（電子密度が低くなった状態）し、酸素原子はわずかにマイナスに帯電（電子密度が高くなった状態）した状態となっている。この関係は、元素の電気陰性度の関係から、どちらがプラスに帯電しやすいかマイナスに帯電しやすいかが決まる。このような同一の有機化合物の分子中での電子の相互作用は、それぞれの原子間距離が近ければ近いほど、強く互いに影響をおよぼしあうため、それぞれの原子の電荷の強さが強くなっていく。このような理論から、作用部位において、酸素-ケイ素構造に十分に作用しうる強さの範囲が炭素数で3以下の範囲になると推測される。また、それぞれの電子密度を有する構造の作用機構であるが、電子密度が低くなった状態の窒素原子が酸素-ケイ素構造を有する膜の表面の酸素原子に、また、電子密度が高くなった状態の酸素原子がケイ素原子に、それぞれ作用することで、有機化合物の作用部位が酸素-ケイ素構造を有する膜の表面に化学吸着しているものと考えられる。

[0023] 上記のうち、作用部位としては、N-オキシド構造およびベタイン構造の少なくとも一方であることが好ましい。このうち、前記作用部位が、ベタイン構造である場合において、前記抑制部位の有機基が、炭素数8以上のアルキル基を有する部位であると、特に好ましい。また、本発明の好ましい実施形態によれば、作用部位として、N-オキシド構造を有する場合、同時に、作用部位として、カルボキシル基を有していないことが好ましい。

[0024] また、本発明の好ましい実施形態によれば、有機化合物は、3級アミンの

酸化物であることが好ましい。なお、3級アミンから3級アミンの酸化物にする方法にも特に制限はないが、例えば、過酸化水素などの下記に列挙する酸化剤を用いて行うことができる。

[0025] また、本発明の一実施形態によると、前記作用部位が、N-オキシド構造であり、前記抑制部位が、炭素数8以上を有する、アルキル基またはアシル基である。このような構造を有すると、N-オキシド構造が、ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の表面に強固な化学吸着作用をし、また、炭素数8以上を有する、アルキル基またはアシル基が立体障害的に研磨成分の作用を抑制する働きを持つようになる。ただし、上記のメカニズムは推測に過ぎず、本発明の技術的範囲を制限しないことは言うまでもない。

[0026] アルキル基またはアシル基の炭素数は、9以上であっても、10以上であってもよいし、上限としては、20以下であっても、15以下であってもよい。ここで、アルキル基の具体例は、以下に列挙したものが好適である。また、アシル基は、「-COR」の構造を有し、Rは、同様のアルキル基であることが好ましい。

[0027] また、本発明の他の形態においては、作用部位として窒素原子を有する場合であって、上記N-オキシド構造およびベタイン構造を採らないとき、作用部位は、炭素原子を介さず水素原子と結合していることが好ましい。

[0028] また、本発明の他の形態においては、作用部位として酸素原子を有する場合であって、上記N-オキシド構造およびベタイン構造を採らないとき、三重結合を分子内に有さず、かつ、酸素原子は2つ有していることが好ましい。

[0029] また、本発明の他の形態においては、作用部位として酸素原子を有する場合であって、上記N-オキシド構造およびベタイン構造を採らないときで、酸素原子が1つのとき、ベンゼンやナフタレンなどの芳香族環と結合していることが好ましい。

[0030] また、本発明の他の形態においては、作用部位として酸素原子を有する場合であって、上記N-オキシド構造およびベタイン構造を採らないときで、

酸素原子が3つのとき、リン原子を有していることが好ましい。

[0031] (抑制部位)

また上記のように、本発明の有機化合物は、研磨対象物を研磨する研磨成分が、研磨対象物に接近することを抑制するための抑制部位を有する。ここで、「抑制部位」とは、研磨対象物を研磨する研磨成分が、研磨対象物に接近することを抑制する作用を有すれば、どのような構造を有していてもよい。なお、抑制部位の数も1分子中に1個以上であれば特には制限されず、2個以上であってもよいし、3個以上であってもよい。

[0032] 本発明の一形態では、抑制部位は、合計で炭素数3以上を有する部位であることが好ましい。本発明の一形態では、抑制部位は、合計で炭素数4以上を有する。また、本発明の一形態では、抑制部位は、合計で炭素数6以上を有する。また、本発明の一形態では、抑制部位は、合計で炭素数8以上を有する。特に、合計で炭素数が3以上であると、抑制部位の疎水性の低下を抑止し、抑制膜である分子配列膜を作製し易くなる。また、合計で炭素数が3以上であると、研磨対象物（基板）の表面に研磨成分が接近することをより抑止するので、抑制効果を向上させる。

[0033] ここで「合計で」とは、例えば、有機化合物が、「ラウリルホスホン酸」である場合、「作用部位」が「ホスホン酸基」で、「抑制部位」が「ラウリル基」となるので、「抑制部位」の炭素数は12となる。また、有機化合物が、「ベタイン」である場合、「作用部位」が「ベタイン構造」で、「作用部位」が3つの「メチル基」であるので、炭素数の合計は3となる。

[0034] また他方で、本発明の一形態では、抑制部位は、合計で炭素数20以下を有する。また他方で、本発明の一形態では、抑制部位は、合計で炭素数18以下を有する。また他方で、本発明の一形態では、抑制部位は、合計で炭素数16以下を有する。抑制部位の有機鎖（炭素数）が大き過ぎると、スラリー（研磨用組成物）への溶解性が低くなるため、抑制するのに十分な抑制剤（本発明の有機化合物）の量を添加できなくなる虞がある。また、有機鎖が長くなりすぎた場合、抑制部位が曲がりやすくなり（直線ではなく、あちこ

ちに曲がった状態)、抑制膜の密度の低下や分子配列膜の生成速度の低下が起こり、抑制効果が低下する虞もある。

[0035] また、本発明の一形態によれば、前記抑制部位が、炭素数 1 以上のアルキル基を有する部位である。本発明の一形態によれば、前記抑制部位が、炭素数 4 以上のアルキル基を有する部位である。本発明の一形態によれば、前記抑制部位が、炭素数 7 以上のアルキル基を有する部位である。本発明の好ましい実施形態によれば、前記抑制部位が、炭素数 1 ~ 6 の比較的短いアルキル基である場合、前記作用部位は、ベタイン構造である。

[0036] 本発明の好ましい形態によれば、前記抑制部位が、炭素数 8 以上のアルキル基を有する部位である。このようにアルキル基が有意に長いことによって、研磨対象物を研磨する研磨成分が、研磨対象物に接近することを抑制する作用をより確実に有する。また、本発明の好ましい形態によれば、前記抑制部位が、炭素数 10 以上のアルキル基を有する部位である。

[0037] 他方で、ある有機化合物が、かような有意に長いアルキル基を有していたとしても、ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位を有していなければ、酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物を十分に制御することはできない。つまりは、かような有機化合物を研磨用組成物に含有させたとしても、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物を十分に制御する効果を期待できない。このように、本発明の有機化合物は、作用部位と、抑制部位とを一分子中に共存させている点が重要である。

[0038] 本発明のより好ましい形態によれば、前記抑制部位が、炭素数 11 以上のアルキル基を有する部位であり、本発明のさらに好ましい形態によれば、前記抑制部位が、炭素数 12 以上のアルキル基を有する部位である。本発明の好ましい形態によれば、前記抑制部位が、炭素数 20 以下のアルキル基を有する部位であり、本発明のより好ましい形態によれば、前記抑制部位が、炭素数 18 以下のアルキル基を有する部位であり、本発明のより好ましい形態によれば、炭素数 16 以下のアルキル基を有する部位である。このように、

前記抑制部位におけるアルキル基の炭素数の上限をこのようなものとすることによって、抑制に十分な量の添加剤を添加でき、かつ、研磨成分と、研磨対象物（基板）の表面との間の距離を十分に離しながら密度が高い分子配列膜により、研磨対象物（基板）の表面が保護される。

[0039] なお、アルキル基は直鎖状であっても、分岐状であってもよいが、分岐状の場合、同一面積に作用できる有機分子の個数が低下する（有機分子の密度が低下する）ため、抑制能が低下する虞がある。また、分岐状のアルキル基では、構造の複雑さゆえに、有機化合物（抑制剤の有機分子）で構成される抑制膜の分子配列速度が低下することが考えられる。よって、直鎖状であることが好ましい。

[0040] なお、アルキル基は、水酸基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

[0041] 炭素数1～20のアルキル基の具体例についての特に制限はないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基（ミリスチル基）、ペンタデシル基、ヘキサデシル基（パルミチル基）、ヘプタデシル基、オクタデシル基（ステアリル基）、ノナデシル基、イコシル基などを挙げることができる。また、ベヘニル基などの炭素数20以上であってもよい。また、オレイル基など一部不飽和結合があってもよい。また、実施例で使用した有機化合物におけるアルキル基も好適な例として挙げることができる。

[0042] また、本発明の好ましい形態によれば、抑制部位の数には特に制限はないが、本発明の有機化合物中における、抑制部位における炭素数4以上のアルキル基の数は、1～3つであることが好ましく、抑制剤有機分子（本発明の有機化合物）の分子配列膜のしやすさの観点から、より好ましくは1つである。また、本発明のより好ましい形態によれば、本発明の有機化合物中にお

ける、抑制部位における炭素数10以上のアルキル基の数は、1～3つであることが好ましく、抑制剤有機分子（本発明の有機化合物）の分子配列膜のしやすさの観点から、より好ましくは1つである。

[0043] 以上より、本発明の有機化合物としては、ラウリルベタイン、4-ラウリルピリジンN-オキシド、N,N-ジメチルドデシルアミンN-オキシド、N,N-ジヒドロキシエチルラウリルアミンN-オキシド、4-ヘプチルフェノール、n-オクチルアミン、ノナン酸、ラウリルホスホン酸、ベタイン、4-n-オクチルベンゼンカルボン酸、エチレングリコールジブチルエーテル、ヘプチルメチルスルフィド、4-オクチルピリジンN-オキシド、4-ヘキシルピリジンN-オキシド、4-ブチルピリジンN-オキシド、4-エチルピリジンN-オキシド、カルボキシラトメチルオクチルジメチルアンモニウム、カルボキシラトメチルヘキシルジメチルアンモニウム、カルボキシラトメチルブチルジメチルアンモニウム、N,N-ジメチルデシルアミンN-オキシド、N,N-ジメチルオクチルアミンN-オキシド、N,N-ジメチルヘキシルアミンN-オキシド、N,N-ジメチルブチルアミンN-オキシド、N,N-ジメチルエチルアミンN-オキシド、N-ラウロイルサルコシンN-オキシド（N-Lauroylsarcosine N-oxide）、N,N-ジメチルラウリルアミンN-オキシド（N,N-ジメチルドデシルアミンN-オキシド）およびN,N-ジヒドロキシエチルラウリルアミンN-オキシドなどが好適である。これらは、1種または2種以上を組み合わせてもよい。

[0044] また、本発明の好ましい形態によれば、相互作用が、イオン結合、共有結合および水素結合の少なくとも一つから選ばれる化学結合によるものであることが好ましい。相互作用が、例えば、疎水性相互作用や分子間力（ファンデルワールス力）のようなものによる場合は、ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物に強固に吸着せず、本発明の効果を奏しない場合がある。特に、研磨対象物（基板）の表面に吸着した本発明の有機化合物（研磨速度抑制剤）が、砥粒や研磨パッドにより研磨対象物（基板）表面から除去されにくく

する観点から、イオン結合および共有結合のような強固な結合の少なくとも一方であることが好ましい。

[0045] 本発明においては、酸性、中性または塩基性のいずれかの領域で、前記ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制することができればよいが、様々な用途に適用できるという汎用性の観点、また他の研磨対象物の研磨効率の制御を優先したい場合等でpHを変更する場合、酸性、中性または塩基性のすべての領域で、前記ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制することが好ましい。

[0046] 本発明の研磨用組成物における有機化合物の含有量にも特に制限はないが、研磨効率をコントロールする観点から、0.01mM以上が好ましく、0.1mM以上がより好ましく、0.5mM以上がさらに好ましく、1.0mM以上であることがよりさらに好ましく、1.5mM以上であることがよりさらに好ましく、2.0mM以上であることがよりさらに好ましく、2.5mM以上であることが特に好ましい。また一方で、溶解性やコストの観点から、100mM以下が好ましく、50mM以下がより好ましく、30mM以下がさらに好ましく、20mM以下であることがよりさらに好ましく、15mM以下であることがよりさらに好ましく、10mM以下であることがよりさらに好ましく、5mM以下であることが特に好ましい。

[0047] 上記のように、本発明の作用部位（特に、N-オキシド、ペタイン）がケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の表面に化学結合することができ、他方で、有機化合物の抑制部位が研磨対象物の表面から接液側に向く形で、あるいは、表面を覆うように、分子配列膜を形成し、研磨対象物を研磨する研磨成分の作用を阻害する。この有機化合物の抑制部位は、疎水性が高いため、同様の作用部位と抑制部位とを有する有機化合物が、疎水性相互作用により集合することで、ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の表面に抑制膜を形成する。そのため、本発明によれば、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で（好ましくは、二以上またはすべての領域で）、酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御するこ

とができる研磨用組成物を提供することができる。

[0048] また、本発明によれば、酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御することができる研磨用組成物を提供することができるため、例えば、半導体のトランジスタ構造の設計にあたり、意図しない層が研磨されることを抑制することができる。よってひいては、デバイスの高さが変わってしまうことを抑制し、電気特性やデバイスの信頼性を向上させることができる。

[0049] [砥粒]

本発明の研磨用組成物は、砥粒を含む。

[0050] 使用される砥粒は、無機粒子、有機粒子、および有機無機複合粒子のいずれであってもよい。無機粒子の具体例としては、例えば、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア等の金属酸化物からなる粒子、窒化ケイ素粒子、炭化ケイ素粒子、窒化ホウ素粒子が挙げられる。有機粒子の具体例としては、例えば、ラテックス粒子、ポリスチレン粒子、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子が挙げられる。該砥粒は、単独でもまたはこれらの複合物でもまたは2種以上混合して用いてもよい。また、該砥粒は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。

[0051] 砥粒の作用としては、研磨対象物を砥粒でかきとることで研磨対象物を機械的な作用で除去を行っているが、この機械的な作用は、砥粒の素材や形状、粒子径、粒度分布、が大きく影響を与える。モース硬度が低い砥粒や、解砕されやすい素材では、機械的な作用が弱まり、酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できる。粒子の形状が、表面凹凸が無く、真球に近い粒子では、研磨対象物との引っかかりが弱まるため、酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できる。粒子径が小さな砥粒では、研磨対象物表面に与える歪を小さくすることができるため、酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できる。粒度分布の幅が狭い砥粒ほど、1粒子あたりにかかる力を軽減できるため、酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有

する研磨対象物の研磨速度を抑制できる。

[0052] 特に、砥粒のゼータ電位が酸化ケイ素膜と同符号になったり、ゼータ電位差が同符号で大きくなったりすると、粒子-基板表面間に働く静電気的な斥力の増大もしくは、静電気的な引力の低下により、酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できる。しかし、これらの手法で機械的な作用を調整して酸化ケイ素膜の研磨レートを抑制した場合、他の膜種の研磨効率も合わせて抑制されることが多いことから、添加剤の効果で研磨効率を制御することが望ましい。

[0053] これら砥粒の中でも、シリカが好ましく、研磨傷の発生を抑制する観点から、特に好ましいのはコロイダルシリカである。

[0054] 使用しうるコロイダルシリカの種類は特に限定されないが、例えば、表面修飾したコロイダルシリカの使用が可能である。コロイダルシリカの表面修飾（担持コロイダルシリカ）は、例えば、アルミニウム、チタンまたはジルコニウムなどの金属、あるいはそれらの酸化物をコロイダルシリカと混合してシリカ粒子の表面にドーブさせることにより行うことができる。

[0055] あるいは、シリカ粒子の表面に有機酸の官能基を化学的に結合させること、すなわち有機酸の固定化により行うこともできる。

[0056] なお、コロイダルシリカと有機酸とを単に共存させただけではコロイダルシリカへの有機酸の固定化は果たされない。例えば、有機酸の一種であるスルホン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“Sulfonic acid-functionalized silica through of thiol groups”, Chem. Commun. 246-247 (2003)に記載の方法で行うことができる。具体的には、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのチオール基を有するシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後に過酸化水素でチオール基を酸化することにより、スルホン酸が表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。実施例で使用したコロイダルシリカも、このようにしてスルホン酸基を修飾されている。

- [0057] あるいは、有機酸の一種であるカルボン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“Novel Silane Coupling Agents Containing a Photolabile 2-Nitrobenzyl Ester for Introduction of a Carboxy Group on the Surface of Silica Gel”, Chemistry Letters, 3, 228-229 (2000)に記載の方法で行うことができる。具体的には、光反応性2-ニトロベンジルエステルを含むシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後に光照射することにより、カルボン酸が表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。
- [0058] この中で特に好ましいのは、容易に製造できるという観点からスルホン酸を固定したコロイダルシリカである。また、スルホン酸をコロイダルシリカに固定化した形態であれば、以下のメカニズムで酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できる。
- [0059] 一般的な酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の表面は、pH 2付近に表面ゼータ電位がゼロとなる等電点を持っており、それ超のpHではマイナスに帯電しており、pHが高くなるにつれてその値の絶対値は大きくなる。それ以下のpHではわずかにプラスに帯電するものの、ほぼ等電点と同等の値をとる。
- [0060] このことから、一般的な酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の表面は広いpH範囲でマイナスに帯電している。このような研磨対象物の研磨効率を抑制したい場合、広い範囲でマイナスのゼータ電位をとる砥粒を用いることが有効である。このような広いpH範囲でマイナスのゼータ電位をとる粒子として、砥粒表面に官能基のpKaが低い酸基を修飾することが有効である。一般的なpKaが低い酸基として、スルホン酸基が好ましい。この理由として、一般的なスルホン酸基は、pKaが1以下の値をとることから、このものを砥粒表面に修飾することで、pHが1以上の範囲でマイナスを帯びた砥粒が得られる。このようなpHが1以上でマイナスの

値を有する砥粒を用いて酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物を研磨する場合、広いpH領域で砥粒-基板間に電気的な反発力が発生することから、研磨対象物の研磨効率を抑制する上で有効な手段となる。

[0061] 上記では、好ましい形態としてアニオンゾルの製法についても記載したが、カチオンゾルの製法によって作製した砥粒であってもよい。その他に、複合砥粒や、コアシェル構造を有する砥粒を使用することもできる。

[0062] 研磨用組成物中の砥粒の平均一次粒子径の下限は、5 nm以上であることが好ましく、7 nm以上であることがより好ましく、10 nm以上であることがさらに好ましく、15 nm以上であることがよりさらに好ましく、25 nm以上であることが特に好ましい。また、砥粒の平均一次粒子径の上限は、200 nm以下であることが好ましく、150 nm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることがさらに好ましく、70 nm以下であることがよりさらに好ましく、60 nm以下であることがよりさらに好ましく、50 nm以下であることが特に好ましい。

[0063] このような範囲であれば、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面にスクラッチなどのディフェクトを抑えることができる。なお、砥粒の平均一次粒子径は、例えば、BET法で測定される砥粒の比表面積に基づいて算出される。本発明の実施例でもそのように算出される。

[0064] 研磨用組成物中の砥粒の平均二次粒子径の下限は、5 nm以上であることが好ましく、7 nm以上であることがより好ましく、10 nm以上であることがさらに好ましく、26 nm以上であることがよりさらに好ましく、36 nm以上あることがよりさらに好ましく、45 nm以上であることがよりさらに好ましく、55 nm以上であることが特に好ましい。また、砥粒の平均二次粒子径の上限は、300 nm以下であることが好ましく、260 nm以下であることがより好ましく、220 nm以下であることがさらに好ましく、150 nm以下であることがよりさらに好ましく、120 nm以下であることがよりさらに好ましく、100 nm以下であることがよりさらに好ましく、80 nm以下であることが特に好ましい。このような範囲であれば、研

磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に表面欠陥が生じるのをより抑えることができる。特に、砥粒の平均二次粒子径を小さくすると、酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できると考えられる。

[0065] なお、ここでいう二次粒子とは、砥粒が研磨用組成物中で会合して形成する粒子をいい、この二次粒子の平均二次粒子径は、例えばレーザー回折散乱法に代表される動的光散乱法により測定することができる。本発明の実施例でもそのように算出される。

[0066] 研磨用組成物中の砥粒における、レーザー回折散乱法により求められる粒度分布において微粒子側から積算粒子質量が全粒子質量の90%に達するときの粒子の直径 D_{90} と、全粒子の全粒子質量の10%に達するときの粒子の直径 D_{10} との比（本明細書中、単に「 D_{90}/D_{10} 」とも称する）の下限は、1.1以上であることが好ましく、1.2以上であることがより好ましく、1.3以上であることがよりさらに好ましく、1.4以上であることが特に好ましい。 D_{90}/D_{10} の上限は特に制限はないが、5.0以下であることが好ましく、3.0以下であることがより好ましく、2.5以下であることがよりさらに好ましく、2.0以下であることがよりさらに好ましく、1.8以下であることが特に好ましい。本発明の実施例でもそのように算出される。このような範囲であれば、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に表面欠陥が生じるのをより抑えることができる。 D_{90}/D_{10} が小さい（1.0に近い）ものでは、粒度分布幅が狭いことを表し、この値が大きくなるにつれて粒度分布の幅が広いことを表す。酸化ケイ素研磨効率に及ぼす D_{90}/D_{10} の値の影響に関しては、 D_{90}/D_{10} が小さくなるほど、粒子1個（作用点）にかかる応力が分散される（作用点ごとに均一に力がかかる）ことから、 D_{90}/D_{10} の値が小さくするほど抑制効果は高くなる。一方で、 D_{90}/D_{10} の値が大きい（粒度分布が広い）場合では、大きな粒子と小さな粒子で粒径差が大きくなり、大きな粒子に集中して力がかかるため、基板表面への歪が大きくなり、研磨効率は向上

してしまう。

[0067] 研磨用組成物中の砥粒の含有量の下限は、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であるとより好ましく、0.1質量%以上であることがよりさらに好ましく、0.5質量%以上であるとよりさらに好ましく、1質量%以上であることが特に好ましい。下限がこのようであると、酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物以外の研磨対象物に対して十分な研磨効率を得る上で好ましい。

[0068] また、研磨用組成物中の砥粒の含有量の上限は、50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましく、8質量%以下であることがよりさらに好ましく、6質量%以下であることがよりさらに好ましく、4質量%以下であることが特に好ましい。上限がこのようであると、研磨用組成物のコストを抑えることができ、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に表面欠陥が生じるのをより抑えることができる。特に、研磨用組成物中の砥粒の含有量を少なくすると、酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できると考えられる。

[0069] [分散媒]

本発明の研磨用組成物は、各成分の分散のために分散媒が用いられる。分散媒としては有機溶媒、水が考えられるが、その中でも水を含むことが好ましい。

[0070] 研磨対象物の汚染や他の成分の作用を阻害するという観点から、不純物ができる限り含有しない水が好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後フィルタを通して異物を除去した純水や超純水、または蒸留水が好ましい。

[0071] [研磨対象物]

上記のように、本発明においては、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物を十分に制御することができる研磨用組成物を提供する。

[0072] ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物としては、酸化ケイ素膜、BD（ブラックダイヤモンド：SiOCH）、FSG（フルオロシリケートガラス）、HSQ（水素シルセスキオキサン）、CYCLOTENE、SILK、MSQ（Methyl silsesquioxane）などが挙げられる。

[0073] [他の成分]

本発明の研磨用組成物は、必要に応じて、pH調整剤、酸化剤、還元剤、界面活性剤、水溶性高分子、防カビ剤等の他の成分をさらに含んでもよい。

[0074] 以下、pH調整剤、酸化剤、還元剤、界面活性剤、水溶性高分子、防カビ剤について説明する。

[0075] なお仮に、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、を有する化合物であって、それが「他の成分」としても作用しうる場合、本発明では、本発明の有機化合物に分類する。

[0076] (pH調整剤)

本発明の研磨用組成物は、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する。よって、pH調整剤は、特に酸性または塩基性の領域へと調整するために用いることが好ましい。

[0077] 本発明において酸性領域とは、pHが7未満を意味し、好ましくはpH1～4である。また、本発明において中性領域とは、pH7を意味する。また、本発明において塩基性領域とは、pH7超を意味し、好ましくはpH8～13である。なお、本発明におけるpHの値は、実施例に記載の条件で測定した値を言うものとする。

[0078] 酸性の領域に調整するためのpH調整剤の具体例としては、無機化合物および有機化合物のいずれであってもよいが、例えば、硫酸（ H_2SO_4 ）、硝酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸およびリン酸等の無機酸；クエン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、

および乳酸などのカルボン酸、ならびにメタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびイセチオン酸等の有機硫酸等の有機酸等が挙げられる。また、上記の酸で2価以上の酸（たとえば、硫酸、炭酸、リン酸、シュウ酸など）の場合、プロトン（ H^+ ）が1つ以上放出できるようであれば、塩の状態でもよい。具体的には、例えば、炭酸水素アンモニウム、リン酸水素アンモニウム（カウンターの陽イオン種の種類は基本的に何でもよいが、弱塩基の陽イオン（アンモニウム、トリエタノールアミンなど）が好ましい）。

[0079] 特に塩の形態を使用した場合は、塩濃度（スラリーの電導度）が低いほどポリシリコンなどのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できると考えられる。

[0080] また、塩濃度（スラリーの電導度）が高くなり、砥粒表面の電気二重層の厚さが薄くなる。そのため、砥粒の静電的な反発力が弱まることから、酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度が向上する虞がある。このことから、本発明の研磨用組成物では、酸性の領域に調整するためのpH調整剤には、塩を含まないものがより好ましい。かかる塩としては、例えば、塩酸等のハロゲン酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸等の無機酸のアンモニウム塩、カリウム塩、アミン塩、酢酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸等の有機酸のアンモニウム塩、カリウム塩、アミン塩である。

[0081] 塩基性の領域に調整するためのpH調整剤の具体例としては、無機化合物および有機化合物のいずれであってもよいが、アルカリ金属の水酸化物またはその塩、第四級アンモニウム、水酸化第四級アンモニウムまたはその塩、アンモニア、アミン等が挙げられる。

[0082] アルカリ金属の具体例としては、カリウム、ナトリウム等が挙げられる。塩の具体例としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、酢酸塩等が挙げられる。

[0083] 第四級アンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

[0084] 水酸化第四級アンモニウムまたはその塩としては、具体例としては、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、水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

[0085] 中でも、研磨用組成物には、塩基として、金属汚染防止や半導体デバイス構造中への金属イオンの拡散のしやすさの観点から、アンモニア、アミンまたはカリウムを含むことがさらに好ましい。具体的には水酸化カリウム（ KOH ）、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、硫酸カリウム、酢酸カリウム、塩化カリウム等が挙げられる。

[0086] （酸化剤）

酸化剤の具体例としては、過酸化水素、過酢酸、過炭酸塩、過酸化尿素、過塩素酸；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、一過硫酸カリウム、オキソン（ $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ）等の過酸化物との複塩などの過硫酸塩、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、次亜臭素酸塩、亜臭素酸塩、臭素酸塩、過臭素酸塩、次亜ヨウ素酸塩、亜ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、過ヨウ素酸塩等のハロゲン系酸化剤、硝酸セリウムアンモニウム、過マンガン酸カリウム、クロム酸カリウム等の幅広い酸化数を取りうる金属元素の化合物などが挙げられる。これら酸化剤は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。

[0087] 研磨用組成物中の酸化剤の含有量（濃度）の下限は、0.001質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.01質量%以上である。下限をこのようにすることで、酸化剤を添加すると研磨効率が向上するような研磨対象物を研磨する際に、砥粒濃度を上げることなくケイ素-酸素結合を有する研磨対象物以外の研磨対象物の研磨効率を上げることができるという利点がある。また、研磨用組成物中の酸化剤の含有量（濃度）の上限は、30質量%以下であることが好ましく、より好ましくは10質量%以下である。上限をこのようにすることで、研磨用組成物の材料コストを抑えることができるのに加え、研磨使用後の研磨用組成物の処理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる利点を有する。また、酸化剤による研磨対象物表面の過剰な酸化が起こりにくくなる利点も有する。

[0088] (還元剤)

また、本発明の研磨用組成物は、還元剤を含有させてもよい。還元剤としては、研磨用組成物に使用されている従来公知のものを含有させることができ、例えば、有機物では、ヒドラジン、ギ酸、シュウ酸、ホルムアルデヒド水溶液、アスコルビン酸、グルコース等の還元糖類、無機物では、亜硝酸またはその塩、亜リン酸またはその塩、次亜リン酸またはその塩、亜硫酸またはその塩、チオ硫酸またはその塩、水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、複数の安定な価数をとる金属とその化合物などがある。任意の金属の酸化を還元剤で抑制することで、その金属の腐食を抑制したり、研磨効率を制御できたりする。

[0089] 研磨用組成物中の還元剤の含有量（濃度）の下限は、0.001質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.01質量%以上である。下限をこのようにすることで、還元剤を添加すると研磨効率が向上するような、ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物以外の研磨対象物を研磨する際に、砥粒濃度を上げることなく研磨効率を上げることができるという利点がある。これ以外にも、還元剤を添加することで、研磨対象物に任意の金属が含まれている場合の腐食を抑制することができる。また、研磨用組成物中の還元剤の含有量（濃度）の上限は、30質量%以下であることが好ましく、より好ましくは10質量%以下である。上限をこのようにすることで、研磨用組成物の材料コストを抑えることができるのに加え、研磨使用後の研磨用組成物の処理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる利点を有する。

[0090] (界面活性剤)

研磨用組成物中には界面活性剤が含まれてもよい。界面活性剤は、研磨後の研磨表面に親水性を付与することにより研磨後の洗浄効率を良くし、汚れの付着等を防ぐことが出来る。また、洗浄性を良くするだけでなく、適切な界面活性剤を選択することで、ディッシング等の段差性能も向上できる。

[0091] 界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、および非イオン性界面活性剤のいずれであってもよい。これらの界

面活性剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0092] 研磨用組成物中の界面活性剤の含有量は、 0.001 g/L 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.005 g/L 以上である。このような下限とすることによって、研磨後の洗浄効率がより向上する。また、適切な界面活性剤を選択することで、ディッシング等の段差性能も向上できる。

[0093] (水溶性高分子)

水溶性高分子とは、該水溶性高分子が最も溶解する温度で、 0.5 質量%の濃度に水に溶解させた際、G2ガラスフィルタ(最大細孔 $40\sim 50\text{ }\mu\text{m}$)で濾過した場合に濾別される不溶物の質量が、加えた該水溶性高分子の 50 質量%以内であるものを言う。

[0094] 研磨用組成物中に水溶性高分子を加えた場合には、研磨用組成物を用いた研磨した後の研磨対象物の表面粗さがより低減する。これらの水溶性高分子は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0095] 研磨用組成物中の水溶性高分子の含有量は、 0.01 g/L 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.05 g/L 以上である。このような下限とすることで、研磨用組成物による研磨面の表面粗さがより低減する。

[0096] 研磨用組成物中の水溶性高分子の含有量は、 100 g/L 以下であることが好ましく、より好ましくは 50 g/L 以下である。このような上限とすることによって、研磨面への水溶性高分子の残存量が低減され洗浄効率がより向上する。

[0097] (防カビ剤)

本発明に係る研磨用組成物に添加し得る防腐剤および防カビ剤としては、例えば、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンや5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾリン系防腐剤、パラオキシ安息香酸エステル類、およびフェノキシエタノール等が挙げられる。これら防腐剤および防カビ剤は、単独でもまたは2種以上混合して用いてもよい。

[0098] 以上のように、特に、ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、を有する、有機化合物を、研磨用組成物に含有するとの構成を有することによって、酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御することができる。ここで、研磨用途等によって、研磨環境を適宜調整する。すなわち、酸性環境で研磨する場合もあれば、中性環境で研磨する場合もあれば、塩基性環境で研磨する場合もある。つまりは、本発明の酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制するので、その研磨用途等に応じて、特定のpH領域で酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御することができる研磨用組成物を適宜選択して使用すればよい。よって別の観点で考えると、異なるpH領域間で、研磨速度を比較するという事は意味のあることではないことを付言する。

[0099] ここで、酸性環境下における酸化ケイ素膜などのケイ素-酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度は、155 [$\text{\AA}/\text{min}$] 未満であることが好ましく、より好ましくは、150 [$\text{\AA}/\text{min}$] 以下であり、さらに好ましくは135 [$\text{\AA}/\text{min}$] 以下であり、よりさらに好ましくは100 [$\text{\AA}/\text{min}$] 以下であり、よりさらに好ましくは80 [$\text{\AA}/\text{min}$] 以下であり、よりさらに好ましくは70 [$\text{\AA}/\text{min}$] 以下であり、よりさらに好ましくは50 [$\text{\AA}/\text{min}$] 以下であり、特に好ましくは30 [$\text{\AA}/\text{min}$] 以下である。下限としては、特に制限ないが、実質、0 [$\text{\AA}/\text{min}$] 以上である。

[0100] なお、実施例/比較例の検証実験で用いた砥粒のコロイダルシリカは、ゼータ電位が酸性側で、マイナスチャージを有している。ここで、砥粒としてコロイダルシリカを使用した場合、酸性環境下では、研磨速度を抑制しにくい条件ではあるが、本発明の着目すべき点は、酸性でも抑制しているところである。

[0101] 中性環境下における酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度は、15 [Å/min] 未満であることが好ましく、より好ましくは、14 [Å/min] 以下であり、さらに好ましくは13 [Å/min] 以下である。下限としては、特に制限ないが、実質、0 [Å/min] 以上である。

[0102] 塩基性環境下における酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度は、10 [Å/min] 未満であることが好ましく、より好ましくは、9 [Å/min] 以下であり、さらに好ましくは8 [Å/min] 以下である。下限としては、特に制限ないが、実質、0 [Å/min] 以上である。

[0103] なお、研磨速度は、実施例に記載の方法によって測定された値を意味するものとする。

[0104] また、本発明の技術的効果はこれだけでなく、このように酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物を十分に制御することができるだけでなく、研磨対象物に、ポリシリコンや、窒化膜が含まれる場合でも、これらの研磨速度と同等程度としながら、酸化ケイ素膜などのケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できる。

[0105] <研磨用組成物の製造方法>

本発明においては、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する、研磨用組成物の製造方法であって、(1)有機化合物と；(2)砥粒と；(3)分散媒と；を混合することを有し、前記有機化合物が、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、を有する、研磨用組成物の製造方法をも提供する。

[0106] 上記の研磨用組成物の製造方法は、特に制限されないが、本発明の研磨用組成物を構成する各成分、および必要に応じて他の成分を、分散媒中で攪拌混合することにより得ることができる。

[0107] 各成分を混合する際の温度は特に制限されないが、10～40℃が好ましく、溶解速度を上げるために加熱してもよい。また、混合時間も特に制限されない。

[0108] <研磨方法>

本発明においては、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物を、上記の研磨用組成物または上記の製造方法によって得た研磨用組成物で研磨する、研磨方法が提供される。

[0109] 研磨装置としては、研磨対象物を有する基板等を保持するホルダーと回転数を変更可能なモータ等とが取り付けられてあり、研磨パッド（研磨布）を貼り付け可能な研磨定盤を有する一般的な研磨装置を使用することができる。

[0110] 前記研磨パッドとしては、一般的な不織布、ポリウレタン、および多孔質フッ素樹脂等を特に制限なく使用することができる。研磨パッドには、研磨用組成物が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。

[0111] 研磨条件にも特に制限はなく、例えば、研磨定盤の回転速度は、10～500rpmが好ましく、ヘッド（キャリア）の回転速度は、10～500rpmが好ましく、研磨対象物を有する基板にかける圧力（研磨圧力）は、0.1～10psiが好ましい。研磨パッドに研磨用組成物を供給する方法も特に制限されず、例えば、ポンプ等で連続的に供給する方法が採用される。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に本発明の研磨用組成物で覆われていることが好ましい。また研磨時間も特には制限されない。

[0112] <ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する方法>

本発明においては、（1）ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位とを有する、有機化合物と；（2）砥粒と；（3）分散媒と；を有する、研磨用組成物を用いて、前記研磨対象物を研磨することによって、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する方法もが提供される。

[0113] かかる発明の構成要件の具体的な説明については、上記のものが同様に妥当するので、ここではその説明を割愛する。

実施例

[0114] 本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

[0115] (研磨用組成物の調製)

実施例および比較例の研磨用組成物を、砥粒（スルホン酸基修飾コロイダルシリカ；平均一次粒子径：35 nm 平均二次粒子径：65 nm D90/D10：1.6）2質量%、pH調整剤、表1に示す有機化合物 3 mMを純水中で混合することにより調製した（混合温度：約25℃、混合時間：約10分）。

[0116] なお、実施例13～15については、下記の原料の3級アミンの濃度を3 mMとした。

[0117] また、実施例13～15のN-ラウロイルサルコシンN-オキシド（N-Lauroylsarcosine N-oxide）、N,N-ジメチルラウリルアミンN-オキシド（N,N-ジメチルドデシルアミンN-オキシド）およびN,N-ジヒドロキシエチルラウリルアミンN-オキシドについては、以下のように調製した。

[0118] すなわち、原料の3級アミン（つまり、N-ラウロイルサルコシン（N-Lauroylsarcosine）、N,N-ジメチルラウリルアミン（N,N-Dimethyl laurylamine）およびN-ラウリルジエタノールアミン（N-Lauryldiethanolamine））をそれぞれ10gはかり取り、これに31wt% H₂O₂を90g添加し溶液を調製した。その後、この溶液を2時間攪拌し、実施例13～15の有機化合物を調製した。

[0119] なお、pHは、H₂SO₄およびKOHを適量選択して添加することによって、研磨用組成物のpHを2、7および10に調製した。

[0120] 研磨用組成物（液温：25℃）のpHは、pHメータ（堀場製作所社製

型番：L A Q U A) により確認した。

[0121] (研磨性能評価)

得られた、実施例および比較例の研磨用組成物を用い、研磨用対象物（酸化ケイ素膜つきウェーハ）を以下の研磨条件で研磨した際の研磨速度を測定した。

[0122] <研磨条件>

研磨機：片面CMP研磨機（E N G I S）

研磨パッド：ポリウレタン製パッド（I C 1 0 1 0：ロームアンドハース社製）

圧力：3. 0 4 p s i

プラテン（定盤）回転数：9 0 r p m

ヘッド（キャリア）回転数：4 0 r p m

研磨用組成物の流量：1 0 0 m l / m i n

研磨時間：6 0 s e c

<研磨速度>

研磨速度（研磨レート）は、以下の式により計算した。

[0123] [数1]

$$\text{研磨レート}[\text{Å}/\text{min}] = \frac{\text{研磨前の膜厚}[\text{Å}] - \text{研磨後の膜厚}[\text{Å}]}{\text{研磨時間}[\text{min}]}$$

[0124] 膜厚は、光干渉式膜厚測定装置（大日本スクリーン製造株式会社製 型番：ラムダエース）によって求めて、その差を研磨時間で除することにより評価した。

[0125] 研磨速度の測定結果を下記表1に示す。

[0126]

[表1]

表 1

実施例/比較例	有機化合物(添加剤)	有機鎖のアルキルC数	作用部位	抑制部位	酸化ケイ素膜研磨速度 [A./min]		
					pH 2	pH 7	pH 10
実施例 1	ラウリルヘタイン	C12 x 1, C1 x 2	ヘタイン構造	ラウリル基 メチル基 x 2	17	13	6
実施例 2	4-ラウリルピリジンN-オキシド	C12 x 1	Nオキシド構造	ラウリル基	19	11	7
実施例 3	N,N-ジメチルピリジンN-オキシド	C12 x 1, C1 x 2	Nオキシド構造	ラウリル基 メチル基 x 2	19	13	8
実施例 4	N,N-ジヒドロキシエチルラウリルアミンN-オキシド	C12 x 1, C2 x 2	Nオキシド構造	ラウリル基 ヒドロキシエチル基 x 2	21	12	6
実施例 5	4-ヘプタフルフェノール	C7 x 1	ヒドロキシフェニル基	ヘプタフル基	156	14	9
実施例 6	n-オクタリン	C8 x 1	アミノ基	オクタリン基	150	18	14
実施例 7	ノナン酸	C8 x 1	カルボキシル基	オクタリン基	150	23	16
実施例 8	ラウリルホスホン酸	C12 x 1	ホスホン酸基	ラウリル基	130	34	21
実施例 9	ヘタイン	C1 x 3	ヘタイン構造	メチル基 x 3	153	21	17
実施例 10	4-n-オクタヒンセンチンカルボン酸	C8 x 1	カルボキシル基	オクタリン基	179	13	17
実施例 11	エチレンジアミンジブチルエーテル	C4 x 2	ジエーテル構造 (アルキレンオキシド構造)	ブチル基 x 2	176	19	8
実施例 12	ヘプタメチルスルファイト	C7 x 1, C1 x 1	スルファイト構造	ヘプタメチル基 メチル基	173	18	6
実施例 13	N-Lauroylsarcosine N-oxide	C12 x 1, C1 x 1	Nオキシド構造 カルボキシル基	-COR R=ウンデシル基 メチル基	115	39	38
実施例 14	N,N-ジメチルピリジンN-オキシド	C12 x 1, C1 x 2	Nオキシド構造	ラウリル基 メチル基 x 2	21	10	29
実施例 15	N,N-ジヒドロキシエチルラウリルアミンN-オキシド	C12 x 1, C2 x 2	Nオキシド構造	ラウリル基 ヒドロキシエチル基 x 2	21	15	6

[表2]

表 1 (続表)

比較例 1	添加剤なし	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	N,N-ジステアロイル-L-グルタミン酸	C1 x 2, C8 x 1	-	-	155	15	10	22
比較例 3	イソノニドール	C8	-	-	180	21	13	22
比較例 4	4-ステアロイルピリン	C8	-	-	171	18	13	13
比較例 5	1-ステアロイル-L-グルタミン酸	C8 x 1	-	-	179	15	13	17
比較例 6	4- <i>n</i> -ステアロイル-L-グルタミン酸	C8 x 1	-	-	187	25	13	13
比較例 7	ステアロール	C8 x 1	-	-	188	31	13	17
比較例 8	<i>n</i> -ステアロイル-L-グルタミン酸	C8 x 1, C1 x 3	-	-	180	20	13	13
比較例 9	2,4,7,9-テトラステアロイル-L-グルタミン酸	C8 x 1, C4 x 1, C1 x 4	-	-	187	18	13	13
比較例 10	N,N-Dimethylstearylamine	C12 x 1, C1 x 2	-	-	156	21	11	11
比較例 11	N-Lauryldiethanolamine	C12 x 1, C2 x 2	-	-	209	53	49	51

[0128] <考察>

表 1 より明らかなように、本発明の研磨用組成物によれば、比較例の研磨用組成物に比べて、酸化ケイ素膜の研磨速度を抑制させることができることが分かる。

[0129] 他方、比較例の研磨用組成物は、ケイ素-酸素構造を有する研磨対象物の

表面に作用部位を有していないので、酸化ケイ素膜の研磨速度を抑制することができないことを示唆している。寧ろ、比較例 1 と比較して、酸化ケイ素膜の研磨速度を向上してしまっているため、これらの有機化合物は、却って、酸化ケイ素膜の研磨速度を向上する構造を有しているということが示唆される。

[0130] なお、比較例 10、比較例 11 の有機化合物は、3級アミンであるため、ケイ素-酸素構造を有する研磨対象物の表面に作用部位を有さず、比較例である。しかし、これら比較例の有機化合物を、3級アミン-N-オキシド化し、実施例 14 および実施例 15 にそれぞれ示されるように、N, N-ジメチルドデシルアミンN-オキシド、N, N-ジヒドロキシエチルラウリルアミンN-オキシドにすると、研磨速度の抑制効果を発揮することが示唆される。なお、実施例 14、実施例 15 に関して、有機化合物としては、それぞれ実施例 3、4 と同じものを使用していることになるが、前者は、その合成過程で反応しきらなかった酸化剤 (H_2O_2) が含まれているため、それぞれの研磨速度の数値に違いが見られたものと推測される。

[0131] なお、本出願は、2015年2月19日に提出された日本国特許出願第2015-31036号および2015年9月30日に提出された日本国特許出願第2015-192756号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

請求の範囲

- [請求項1] (1) ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、を有する、有機化合物と；
(2) 砥粒と；
(3) 分散媒と；
を有する、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する、研磨用組成物。
- [請求項2] 前記抑制部位が、炭素数3以上を有する部位である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記作用部位が、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびリン原子からなる群から選択される少なくとも一つを有する、請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 前記作用部位が、窒素原子および酸素原子が直接結合している構造を有する、または、窒素原子および酸素原子の間に炭素数3以下の2価の有機基が介在している、請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] 前記作用部位が、スルフィド基、アミノ基、ホスホン酸基またはその塩の基、N－オキシド構造、カルボキシル基またはその塩の基、フェノール構造、アルキレンオキシド構造およびベタイン構造からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] 前記作用部位が、N－オキシド構造およびベタイン構造の少なくとも一方である、請求項5に記載の研磨用組成物。
- [請求項7] 酸性、中性または塩基性のすべての領域で、前記ケイ素－酸素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する、請求項1～6のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

- [請求項8] 前記作用部位が、ベタイン構造である場合において、前記抑制部位の有機基が、炭素数8以上のアルキル基を有する部位である、請求項5～7のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項9] 前記抑制部位が、炭素数10以上のアルキル基を有する部位である、請求項1～8のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の研磨用組成物を用いて、ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物を研磨することによって、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記研磨対象物の研磨速度を抑制する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/053718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)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, C09G1/02, 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	WO 2009/096495 A1 (Fujimi Inc.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraphs [0011] to [0048] & US 2010/0301014 A1 paragraphs [0021] to [0091] & EP 2237311 A1 & CN 102084465 A & KR 10-2010-0121469 A & TW 200946660 A1 & SG 188090 A1	1-10
X	JP 2012-15353 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), paragraphs [0044] to [0111] (Family: none)	1-7,10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 May 2016 (17.05.16)	Date of mailing of the international search report 31 May 2016 (31.05.16)
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053718

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/138558 A1 (CABOT MICROELECTRONICS CORP.), 19 September 2013 (19.09.2013), paragraphs [0049] to [0052]; examples 4 to 5 & JP 2015-516476 A & US 2013/0244433 A1 & CN 104284960 A & KR 10-2014-0133604 A & TW 201336978 A	1-7, 10
X	JP 2004-273547 A (Kao Corp.), 30 September 2004 (30.09.2004), paragraphs [0013] to [0049] & WO 2004/078410 A2 pages 7 to 24	1-3, 5, 10
X	JP 2004-269577 A (Kao Corp.), 30 September 2004 (30.09.2004), paragraphs [0011] to [0057] (Family: none)	1-3, 5, 10

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, C09G1/02(2006.01)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, C09G1/02, 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	WO 2009/096495 A1 (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2009.08.06, 段落[0011]-[0048] & US 2010/0301014 A1, 段落[0021]-[0091] & EP 2237311 A1 & CN 102084465 A & KR 10-2010-0121469 A & TW 200946660 A1 & SG 188090 A1	1-10
X	JP 2012-15353 A (日立化成工業株式会社) 2012.01.19, 段落[0044]-[0111] (ファミリーなし)	1-7, 10

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

17.05.2016

国際調査報告の発送日

31.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

竹口 泰裕

50

4054

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/138558 A1 (CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION) 2013.09.19, 段落[0049]-[0052], 例 4-5 & JP 2015-516476 A & US 2013/0244433 A1 & CN 104284960 A & KR 10-2014-0133604 A & TW 201336978 A	1-7, 10
X	JP 2004-273547 A (花王株式会社) 2004.09.30, 段落[0013]-[0049] & WO 2004/078410 A2, 第 7 頁-第 24 頁	1-3, 5, 10
X	JP 2004-269577 A (花王株式会社) 2004.09.30, 段落[0011]-[0057] (ファミリーなし)	1-3, 5, 10