(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
2015 年 4 月 16 日(16.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/053207 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/JP2014/076656

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 6 日(06.10.2014)

(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 2013-209778 2013 年 10 月 7 日(07.10.2013) JP

(71) 出願人: 東亞合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 竹本　貴之(TAKEMOTO Takayuki); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地　東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 斎藤　直彦(SAITO Naohiko); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地　東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 松崎　英男(MATSUZAKI Hideo); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地　東亞合成株式会社内 Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/053207 A1

(54) **Title**: SEMICONDUCTOR WETTING AGENT AND POLISHING COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 半導体用濡れ剤及び研磨用組成物

(57) **Abstract**: A semiconductor wetting agent including an aqueous polymer having within a molecule 70-99 mol% of the structural unit represented by formula (1), and 1-30 mol% of the specific structural unit represented by formula (2). [-$CH_2CH(OH)$-] (1) [-$CH_2CH(X)$-] (2) (In formula (2), X represents an alkyl ether group or the like having an alkyl group with a carbon number of 1-10.)

(57) 要約: 分子中に、式（１）で表される構造単位７０～９９ｍｏｌ％及び式（２）で表される特定の構造単位１～３０ｍｏｌ％を有する水溶性高分子を含む半導体用濡れ剤。　［－ＣＨ２ＣＨ（ＯＨ）－］（１）　［－ＣＨ２ＣＨ（Ｘ）－］　（２）　〔式（２）中、Ｘは炭素数１～１０のアルキル基を有するアルキルエーテル基等を表す。〕

明　細　書

発明の名称 ： 半導体用濡れ剤及び研磨用組成物

技術分野

[0001] 関連出願の相互参照

本出願は、２０１３年１０月７日に出願された日本国特許出願である特願２０１３－２０９７７８の関連出願であり、この日本出願に基づく優先権を主張するものであり、この日本出願に記載された全ての内容を参照により本明細書に組み込まれたものとする。

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

背景技術

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

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

一般に、ＣＭＰによるウェーハ研磨では、３～４段階の研磨を行うことに

より、高精度の平滑化を実現している。第１段階および第２段階に行う１次研磨および２次研磨では、表面の平滑化を主な目的としていることから、研磨速度が重要視される傾向がある。これに対し、第３段階または第４段階の仕上げ研磨では、ウェーハ表面のヘイズ及びＣＯＰ（Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｏｒｉｇｉｎａｔｅｄ　Ｐａｒｔｉｃｌｅｓ；結晶欠陥）の抑制、更には凝集した研磨砥粒、研磨パッド屑、研磨により除去されたシリコン粉といったいわゆるパーティクルの付着による汚染防止などについても重要視される。

[0004] 上記仕上げ研磨に使用される研磨用組成物としては、研磨用組成物中に水溶性高分子化合物を添加する方法が有効であることが知られている。特許文献１には、分子量１０万以上の水溶解性の高分子化合物及び水溶解性の塩類等を含有してなる研磨用組成物が開示されている。また、特許文献２には、水溶性高分子化合物を含む研磨用組成物が記載され、該水溶性高分子化合物として、セルロース誘導体又はポリビニルアルコールを用いることができる旨が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平２－１５８６８４号公報

特許文献2：特開平１１－１１６９４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献１に記載の発明では、用いられる水溶解性高分子化合物のウェーハ表面への吸着性が十分ではなく、仕上げ研磨後のウェーハ表面のヘイズ及びＣＯＰが満足できるものではなかった。また、研磨性向上の目的で添加される水溶解性の塩類もシリカ砥粒の分散性の観点からは好ましくないものであった。シリカ砥粒の分散性が不十分な場合、仕上げ研磨後のウェーハ表面の表面粗さが大きくなり、さらにはスクラッチ傷が発生するなどの問題が起こり易くなる傾向がある。

また、特許文献２に記載のセルロース誘導体又はポリビニルアルコールも同様にウェーハ表面に対する吸着性は十分なものではなかった。加えて、特許文献２の実施例では、具体的な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を用いた実験例が開示されているが、天然物由来の化合物であるために品質のばらつきが大きいという問題もあった。

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、シリコンウェーハの表面研磨において、ウェーハ表面を高精度に平滑化し、ＣＯＰの抑制に有効な半導体用濡れ剤及び研磨用組成物を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明者らは、特定の構造単位を含むポリビニルアルコール系重合体を含む半導体用濡れ剤を用いることにより、研磨後のウェーハ表面の平滑化及びＣＯＰ抑制に効果を奏することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明は以下の通りである。

〔１〕分子中に、式（１）で表される構造単位７０～９９ｍｏｌ％及び式（２）で表される構造単位１～３０ｍｏｌ％を有する水溶性高分子を含む半導体用濡れ剤。

［－CH_2CH（ＯＨ）－］　（１）

［－CH_2CH（Ｘ）－］　（２）

〔式（２）中、Ｘは炭素数１～１０のアルキル基を有するアルキルエーテル基、炭素数６～１０のアリール基、式（３）若しくは式（４）で表される有機基、炭素数１～１０のアルキル基を有するウレタンアルキル基、炭素数３以上のアルキレン基を有するアルキレンオキシド基、水素又は炭素数１～３のアルキル基を表す。〕

－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－（CH_2）$_m$－R^1　（３）

〔式（３）中、R^1は炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、ｍは０～３の整数を表

す。〕

－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－（ＣＨ$_2$）$_n$－Ｒ^2　　（４）

〔式（４）中、Ｒ^{2}は炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、ｎは０～３の整数を表す。〕

〔２〕前記水溶性高分子が、酢酸ビニル及び他のビニル系単量体を共重合した後、鹸化することにより得られることを特徴とする前記〔１〕に記載の半導体用濡れ剤。

〔３〕前記水溶性高分子の数平均分子量が１，０００～２００，０００であることを特徴とする前記〔１〕又は〔２〕に記載の半導体用濡れ剤。

〔４〕前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の半導体用濡れ剤、水、砥粒及びアルカリ化合物を含んでなることを特徴とする研磨用組成物。

〔５〕前記砥粒がコロイダルシリカである前記〔４〕に記載の研磨用組成物。

〔６〕シリコンウェーハの仕上げ研磨用である、〔４〕又は〔５〕に記載の研磨用組成物。

〔７〕　分子中に、式（１）で表される構造単位７０～９９ｍｏｌ％及び式（２）で表される構造単位１～３０ｍｏｌ％を有する水溶性高分子を用いて、シリコンウエーハを研磨する方法。

［－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）－］　　（１）

［－ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｘ）－］　　（２）

〔式（２）中、Ｘは炭素数１～１０のアルキル基を有するアルキルエーテル基、炭素数６～１０のアリール基、式（３）若しくは式（４）で表される有機基、炭素数１～１０のアルキル基を有するウレタンアルキル基、炭素数３以上のアルキレン基を有するアルキレンオキシド基、水素又は炭素数１～３のアルキル基を表す。〕

－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－Ｒ^1　　（３）

〔式（３）中、Ｒ^{1}は炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基

を有するアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、ｍは０～３の整数を表す。〕

－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－（CH_2）$_n$－R^2　　（４）

〔式（４）中、R^2は炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、ｎは０～３の整数を表す。〕

発明の効果

[0010] 本発明の半導体用濡れ剤は、研磨後のウェーハ表面への吸着性に優れるものである。このため、該半導体用濡れ剤を含む研磨用組成物を用いることにより、研磨後のウェーハ表面の平滑性を高め、かつ、耐エッチング性に優れることからＣＯＰを抑制することが可能となる。さらに、シリカの分散性も良好であることから、凝集したシリカ砥粒による擦傷や表面荒れも少なく、無傷性に優れたウェーハ表面を得ることができる。

発明を実施するための形態

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

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

[0013] 本明細書及び／又はクレームに記載された全ての特徴は、実施例及び／又

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

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

[0015] ＜水溶性高分子＞

本発明の半導体用濡れ剤は、以下の式（１）で表される構造単位７０～９９ｍｏｌ％及び式（２）で表される構造単位１～３０ｍｏｌ％を有する水溶性高分子を含む。

［－CH_2ＣＨ（ＯＨ）－］　（１）

［－CH_2ＣＨ（Ｘ）－］　（２）

〔式（２）中、Ｘは炭素数１～１０のアルキル基を有するアルキルエーテル基、炭素数６～１０のアリール基、式（３）若しくは式（４）で表される有機基、炭素数１～１０のアルキル基を有するウレタンアルキル基、炭素数３以上のアルキレン基を有するアルキレンオキシド基、水素又は炭素数１～３のアルキル基を表す。〕

－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－（CH_2）$_m$－R^1　（３）

〔式（３）中、R^1は炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、ｍは０～３の整数を表す。〕

－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－（CH_2）$_n$－R^2　（４）

〔式（４）中、R^2は炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、ｎは０～３の整数を表

す。〕

[0016] 本発明における水溶性高分子は、式（１）で表される構造単位を７０～９９ｍｏｌ％の範囲で有する。該構造単位の好ましい範囲は７０～９５ｍｏｌ％であり、より好ましい範囲は７５～９０ｍｏｌ％である。式（１）で表される構造単位は、ウェーハへの吸着性が良好であるとともに、水溶性高分子の水への溶解性を確保する点で重要である。

水溶性高分子における式（１）で表される構造単位が７０ｍｏｌ％未満の場合、水への溶解性が十分でなく、本発明の半導体用濡れ剤の効果が得られない場合がある。また、９９ｍｏｌ％を超える場合、式（２）で表される構造単位が１ｍｏｌ％未満となるため、ウェーハへの吸着性が不十分となることがある。

[0017] 式（２）において、Ｘは炭素数１～１０のアルキル基を有するアルキルエーテル基、炭素数６～１０のアリール基、式（３）若しくは式（４）で表される有機基、炭素数１～１０のアルキル基を有するウレタンアルキル基、炭素数３以上のアルキレン基を有するアルキレンオキシド基、水素又は炭素数１～３のアルキル基である。Ｘは、これらの内の１種でもよく、又２種以上を併用してもよい。上記の内、ウェーハに対する吸着性が良好であり、かつ、対応する原料が入手し易い点から、炭素数１～１０のアルキル基を有するアルキルエーテル基、式（３）若しくは式（４）で表される有機基が好ましい。また、耐アルカリ加水分解性が良好である点から炭素数１～１０のアルキル基を有するアルキルエーテル基がさらに好ましい。

[0018] また、水溶性高分子において、式（２）で表される構造単位は１～３０ｍｏｌ％の範囲にあることが必要である。該構造単位の好ましい範囲は５～３０ｍｏｌ％であり、より好ましい範囲は１０～２５ｍｏｌ％である。式（２）で表される構造単位は、ウェーハへの吸着性を付与するために重要な構造単位である。

式（２）で表される構造単位が１ｍｏｌ％未満の場合はウェーハへの吸着性が不十分となる場合があり、３０ｍｏｌ％を超える場合は水への溶解性が

不十分となることが懸念される。

[0019] 水溶性高分子の数平均分子量は、１，０００～２００，０００の範囲であることが好ましく、より好ましくは１，５００～１００，０００の範囲であり、さらに好ましくは２，０００～５０，０００の範囲である。数平均分子量が１，０００以上の場合、ウェーハの濡れ性が良好となる傾向があり、２００，０００以下であれば、研磨砥粒の分散性を確保することができる。なお、数平均分子量は、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、例えば、ＨＬＣ－８２２０、東ソー製）を用いて、ポリスチレン換算により測定できる。

[0020] ＜水溶性高分子の製造方法＞

本発明における水溶性高分子は、例えば、重合溶媒中、重合開始剤等の存在下でギ酸ビニル、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル等のビニルエステル類と式（２）で表される構造単位を有する単量体からなる単量体混合物を共重合した後、ビニルエステル類由来の構造単位を鹸化することにより得ることができる。尚、ビニルエステル類としては、重合安定性等の観点から酢酸ビニルが好ましい。

また、これとは別に、ポリビニルアルコール類の水酸基の一部を炭素数１～１０のアルキル基を有するイソシアネート化合物と反応させ、ウレタン変性することによっても得ることができる。

さらに、ポリビニルアルコール類の水酸基の一部に炭素数３以上の酸化アルキレンを付加することによっても得ることができる。付加する酸化アルキレンは、炭素数３～６のものが好ましく、炭素数３～４のものがより好ましい。

[0021] 式（２）で表される構造単位を有する単量体の具体的な化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、ｎ－ヘキシルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、ｎ－オクチルビニルエーテル、ｎ－

ノニルビニルエーテル及びｎ－デシルビニルエーテル等の炭素数１～１０のアルキル基を有するアルキルビニルエーテル類；スチレン、ビニルトルエン及びビニルキシレン等の芳香族ビニル化合物；メチル（メタ）アクリルアミド、エチル（メタ）アクリルアミド、ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド及び２－エチルヘキシル（メタ）アクリルアミド等のＮ－アルキル（メタ）アクリルアミド；メチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、エチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド及びジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等の（ジ）アルキルアミノアルキルアミド類；メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、エチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の（ジ）アルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類；エチレン、プロピレン、ブチレン等のα－オレフィン類等が挙げられ、これらの内の１種又は２種以上を用いることができる。

[0022] また、前記単量体混合物は、本発明の効果が得られる範囲において、ビニルエステル類及び式（２）で表される構造単位を有する単量体以外の単量体を含んでいてもよい。具体的な化合物としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル及び（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸及びフマル酸等の不飽和酸並びにこれらのアルキルエステル類；無水マレイン酸等の不飽和酸無水物；２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸及びその塩類等のスルホン酸基含有単量体などが挙げられる。

水溶性高分子におけるこれらの単量体の使用量は、０～２５ｍｏｌ％の範囲が好ましく、０～１５ｍｏｌ％の範囲がより好ましい。

[0023] 前記共重合方法は特に制限されるものではないが、溶液重合法が好ましい。溶液重合によれば、均一な溶液として本発明の水溶性高分子たる共重合体

を得ることができる。

溶液重合の際の重合溶媒には、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、及びＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド類等が挙げられ、これらの内の１種、又は２種以上を併用して用いてもよい。上記の中でも、重合後のポリマー溶液をそのまま後述する鹸化反応に用いることができる点からメタノールが好ましい。

[0024] また、重合の際には公知の重合開始剤を使用出来るが、特にラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。

ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、過酸化水素等の水溶性過酸化物、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート等のパーオキシエステル類等の油溶性の過酸化物、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）等のアゾ化合物等が挙げられる。

前記ラジカル重合開始剤は１種類のみ使用しても又は２種以上を併用してもよい。

前記ラジカル重合開始剤の中でも、重合反応の制御が行い易い点より過硫酸塩類やアゾ化合物が好ましく、特に好ましくはアゾ化合物である。

ラジカル重合開始剤の使用割合は特に制限されないが、水溶性高分子全体を構成する全単量体の合計重量に基づいて、０．１～１０質量％の割合で使用することが好ましく、０．１～５質量％の割合がより好ましく、０．２～３質量％の割合がさらに好ましい。

[0025] 本発明における水溶性高分子の製造において、分子量を調整するために、連鎖移動剤を重合系に適宜添加してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、

メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、２－プロパンチオール、２－メルカプトエタノールが挙げられる。

上記した連鎖移動剤は１種類のみ使用しても又は２種以上を併用してもよい。連鎖移動剤を用いる際、その好ましい使用量は、全単量体の量に対して０．１～１０質量％であり、さらに好ましくは０．５～５質量％である。

[0026] 重合時における反応温度としては、３０～１００℃が好ましく、４０～９０℃がより好ましく、５０～８０℃がさらに好ましい。

[0027] 上記共重合の後、得られた共重合体を、有機溶媒中において、触媒の存在下で鹸化する。この鹸化工程で使用する有機溶媒(以下、鹸化溶媒という。)としては、メタノール、エタノール、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、グリセリン及びジエチレングリコールなどのアルコール類を使用することができるが、特に、メタノールが好ましい。

[0028] また、鹸化触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアルコラート及び炭酸ナトリウムなどのアルカリ触媒、硫酸、燐酸及び塩酸などの酸触媒が挙げられる。これら鹸化触媒の中でも、アルカリ触媒を使用することが好ましく、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを使用することがより好ましい。これにより、鹸化速度を早くして、生産性を向上させることができる。

[0029] この鹸化により、共重合体におけるビニルエステル単位の一部又は全部が鹸化されて、ビニルアルコール単位となる。なお、鹸化度は、特に限定されるものではなく、水溶性高分子の組成などに応じて適宜設定することができるが、一般には、７０～９９．９ｍｏｌ％、好ましく８０～９９ｍｏｌ％、さらに好ましくは９０～９９ｍｏｌ％である。

[0030] 鹸化により得られた水溶性高分子は、有機溶媒及び水等を公知の方法により乾燥除去し、固体の状態で扱うこともできる。乾燥後、必要に応じて粉砕及び分級等の工程を経てもよい。

また、乾燥前に、例えば酢酸メチル、メタノール及び水等を洗浄液として洗浄することにより、塩類や揮発成分等を低減することもできる。

[0031] ＜半導体用濡れ剤＞

本発明の半導体用濡れ剤は、前記水溶性高分子を含んでなる。概して、半導体用濡れ剤は、水を含むことができる。また、半導体用濡れ剤は、水溶性高分子が水に溶解した水溶液であることが好ましい。水は、濡れ剤としての効果を損なわないよう、純度の高いものを用いることが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂により不純物イオンを除去した後、濾過により異物を除去した純水若しくは超純水、又は、蒸留水を使用することが好ましい。濡れ剤には、この他に、水との混和性が高いアルコール及びケトン類等の有機溶剤等を含んでいてもよい。

半導体用濡れ剤中の水溶性高分子の割合は、水溶液として扱いやすい粘度であれば特に限定されないが、１～５０質量％の範囲が好ましく、３～４０質量％の範囲がより好ましく、５～３０質量％の範囲がさらに好ましい。

[0032] 本発明における水溶性高分子は、ウェーハ表面等への吸着性に優れ、特に完全に酸化膜が除去された状態のウェーハ表面に対して高い吸着性を示す。このため、ウェーハの表面処理工程に本発明の半導体用濡れ剤を用いた場合、研磨後のウェーハ表面の平滑性を高め、ＣＯＰ及びパーティクル付着による汚染等を低減することができる。これらの効果が得られる理由として、以下のメカニズムを想定している。

ウェーハ表面の平滑性に関しては、半導体用濡れ剤中の水溶性高分子がウェーハ表面に吸着することで、ＣＭＰのメカニカル研磨においてウェーハ表面と砥粒との間の摩擦が緩和される。このため、メカニカル研磨によりウェーハ表面に形成される微小な凹凸が低減され、平滑性が向上すると考えられる。

[0033] また、上述した通り、メカニカル研磨では、ウェーハ表面に研磨用組成物が供給されるとともに研磨パッドがウェーハ表面に押し付けられて回転することにより、ウェーハ表面を物理的に研磨する。よって、ウェーハ表面ではＣＯＰ以外の箇所に研磨パッドが押し付けられ、ウェーハ表面に対して垂直方向に研磨されることとなる。メカニカル研磨の進行に伴いＣＯＰは次第に

小さくなり、その深さ以上にウェーハ表面が研磨されたときにＣＯＰは消滅することとなる。したがって、メカニカル研磨は、ＣＯＰの数を減少させ、又その大きさを低減する効果を示すと考えられる。

一方、ケミカル研磨では、研磨の際にＣＯＰ内に研磨用組成物が入り込み、塩基性化合物がＣＯＰ内部を腐食又はエッチングする。このように、ＣＯＰ内部では、その内部壁に対して垂直方向に研磨されるため、ケミカル研磨の進行に伴いウェーハ表面のＣＯＰは大きくなると考えられる。

本発明では、ウェーハ表面に吸着した水溶性高分子は、メカニカル研磨以上にケミカル研磨を抑制する働きを有するものと想定している。ウェーハに対する水溶性高分子の吸着性が高いほどこの傾向は強くなり、結果として平滑性が高くＣＯＰの少ないウェーハ表面を得ることができると推察される。

[0034] さらに、ウェーハ表面に水溶性高分子が吸着することにより、その表面が親水化される。これにより、研磨の際のパーティクルの付着による汚染も防止することができる。

[0035] なお、本発明によれば、こうした水溶性高分子をウェーハに対して吸着させてウェーハを研磨する方法も提供される。水溶性高分子をウェーハに対して吸着させる形態としては、水溶性高分子と水とを含む半導体用濡れ剤として供給するほか、本開示の水溶性高分子、水、砥粒及びアルカリ化合物を含む研磨用組成物をウエーハに対して供給する形態が含まれる。

[0036] ＜研磨用組成物＞

本発明の研磨用組成物は、上記半導体用濡れ剤、水、砥粒及びアルカリ化合物を含んでなるものである。研磨用組成物中の半導体用濡れ剤の割合は、特に限定されるものではないが、研磨用組成物がＣＭＰにおける扱い上、又ウェーハ表面に吸着するにあたり適度な粘度とすることが好ましい。研磨用組成物の具体的な粘度は、０．１～１０ｍＰａ・ｓの範囲であることが好ましく、０．３～８ｍＰａ・ｓの範囲であることがより好ましく、０．５～５ｍＰａ・ｓの範囲であることがさらに好ましい。

また、上記水溶性高分子は、研磨剤用組成物全体の０．００１～１０質量

％の範囲となるよう用いることが好ましく、０．００５～５質量％の範囲であることがより好ましい。

[0037] 砥粒としてはコロイダルシリカ等を用いることができる。砥粒としてコロイダルシリカを用いる場合、研磨用組成物におけるその含有量は、０．１～５０質量％であることが好ましく、１～３０質量％であることがより好ましく、３～２０質量％であることがさらに好ましい。コロイダルシリカの使用量が０．１質量％以上であればメカニカル研磨の研磨速度が良好なものとなる。また、５０質量％以下であれば、砥粒の分散性が保持され、ウェーハ表面の平滑性が良好なものとすることができる。

[0038] コロイダルシリカの平均粒子径は、必要とする研磨速度と研磨後のウェーハ表面の平滑性から適宜選択されるが、一般的には、２～５００ｎｍの範囲であり、５～３００ｎｍの範囲が好ましく、５～２００ｎｍの範囲がより好ましい。

[0039] アルカリ化合物としては、水溶性のアルカリ化合物であれば特に制限はなく、アルカリ金属水酸化物、アミン類又はアンモニア若しくは４級水酸化アンモニウム塩等を使用することができる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム及び水酸化セシウム等が挙げられる。アミン類としては、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチルペンタミン及びテトラエチルペンタミン等が挙げられる。４級水酸化アンモニウム塩としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム及び水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。これらの内では、半導体基板に対する汚染が少ないという点からアンモニア又は４級水酸化アンモニウム塩が好ましい。

本発明の研磨用組成物は、前記アルカリ化合物を添加することにより、そのｐＨが８～１３となるように調整されるのが好ましい。ｐＨの範囲は８．５～１２に調整するのがより好ましい。

[0040] 研磨剤用組成物には、上記以外にも、必要に応じて有機溶剤、各種キレート剤及び界面活性剤等を添加することができる。

実施例

[0041] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。尚、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。尚、以下において「部」及び「％」は、特に断らない限り質量部及び質量％を意味する。

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

[0042] ＜鹸化度＞

ＪＩＳ　Ｋ６７２６に従って測定した。

[0043] ＜数平均分子量（Ｍｎ）＞

各製造例で得られた鹸化前の共重合体について、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー　ＨＬＣ－８２２０、東ソー製）を用いて、ポリスチレン換算により測定した。

[0044] ＜耐エッチング性（Ｅ．Ｒ．）＞

ガラスカッターで３×６ｃｍに切出したウェーハの重量を測定後、３％フッ酸水溶液に２０秒浸漬してウェーハ表面の酸化膜を除去し、その後純水で１０秒洗浄した。この工程をウェーハの表面が完全撥水になるまで繰り返した。次いで、アンモニア：水の重量比が１：１９であるアンモニア水に、水溶性高分子の濃度が０．１８ｗｔ％となるように半導体用濡れ剤を加えて、エッチング薬液を調整した。ウェーハをエッチング薬液に完全に浸漬させ、２５℃、１２時間静置してエッチングした。エッチング前後のウェーハ重量変化から、次式に従いエッチングレート（Ｅ．Ｒ．）を算出した。

[数1]

$$E.R.(nm/\min)=\frac{\left(\text{試験前のウェーハ重量}(g)-\text{試験後のウェーハ重量}(g)\right)\times\text{ウェーハ厚さ}(cm)\times10^{7}}{\text{試験前のウェーハ重量}(g)\times\text{エッチング時間}(\min)}$$

[0045] ＜濡れ性＞

耐エッチング性と同様の方法にてウェーハ表面の酸化膜を除去後、０．１

８ｗｔ％の水溶性高分子溶液中に５分間浸漬した。浸漬後、ピンセットを用いて、ウェーハの表面が液面に対して垂直になるように引き上げ、１０秒経過時点におけるウェーハ端部からの撥水距離を目視で確認し、以下の基準により判定した。

〇：撥水距離　５ｍｍ未満

△：撥水距離　５～１０ｍｍ

×：撥水距離　１０ｍｍ超

[0046] ＜ウェーハ外観＞

耐エッチング性と同様の方法でエッチングを行った後の、ウェーハ表面を目視で確認し、以下の基準により判定した。

〇：表面に荒れが認められない

△：表面がやや荒れている

×：表面が著しく荒れている

[0047] ＜耐アルカリ性＞

５０ｃｃのスクリュー瓶に水酸化ナトリウムを水に溶かして調整したｐＨ１０のアルカリ水溶液４０ｇに水溶性高分子５．０ｇを加え、蓋をして良く混合した。アルミブロックヒーター内で５０℃、１ヶ月静置後の加水分解率をＧＣ、（ガスクロマトグラフィー　ＧＣ－２０１４、島津製作所製）で評価し、以下の基準より判定した。

〇：水溶性高分子の加水分解率が１％未満

△：水溶性高分子の加水分解質が１％以上５％未満

×：水溶性高分子の加水分解率が５％以上

[0048] ＜シリカ分散性＞

９ｃｃスクリュー瓶にコロイダルシリカ（１次粒子径：３０～５０ｎｍ）５．０ｇに樹脂固形分２０％の水溶性高分子水溶液を０．５ｇ加えて、良く混合した。一晩静置後のシリカの粒子径（Ａ）を動的光散乱法（ＥＬＳＺ－１０００、大塚電子製）により測定し、水溶性高分子を加えていないコロイダルシリカの粒子径（Ｂ）からの変化率を下式に従って算出し、以下の基準

より判定した。

変化率（％）＝｛（Ａ－Ｂ）／Ｂ｝×１００

〇：変化率が１０％未満

△：変化率が１０％以上～３０％未満

×：変化率が３０％以上

[0049] 製造例１

≪酢酸ビニルとアルキルビニルエーテル共重合体の合成≫

攪拌翼、還流冷却管、温度計、各種導入管を備えた３Ｌの４つ口フラスコを用意し、初期モノマーとして酢酸ビニル（日本酢ビ・ポバール社製、以下「ＶＡｃ」という）３７５部及びｎ－プロピルビニルエーテル（日本カーバイド社製、以下「ＮＰＶＥ」という）２５０部、重合溶剤としてメタノールを２５０部を仕込み、攪拌混合した。さらに窒素導入管から１０ｍｌ／ｍｉｎの流量にて窒素を吹き込みつつ、４０ｍｉｎかけて混合液を６０℃に昇温した。

昇温を確認後、２，２－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル（和光純薬工業製、商品名「Ｖ－６５」）２．０部をメタノール５０部に溶解した初期開始剤の溶液を一括で加え、重合を開始した。

重合の開始と共に、滴下モノマーとしてＶＡｃ４５０部をモノマー導入管から６時間かけて滴下しながら重合した。一方で、２－メルカプトエタノール（以下、「ＭＴＧ」という）４．０部をメタノール１５０部に溶解した連鎖移動剤溶液、及びＶ－６５の８．０部をメタノール１２０部に溶解した滴下開始剤の溶液も、重合開始共にそれぞれの導入管から６時間かけて滴下した。

６時間重合させた後、フラスコを室温まで冷却し、４－メトキシフェノールを０．３部加えて重合を停止し、共重合体１Ａを得た。この共重合体１Ａの数平均分子量はＭｎ＝１０，０００であり、重合収率は８５％であった。共重合体１Ａに含まれる残モノマーは、真空ポンプをフラスコに繋いで、減圧下、５０℃で加熱することでメタノールと共に除去した。

≪水溶性高分子の合成（共重合体の鹸化）≫

フラスコから共重合体１Ａを抜出さずに、引き続き鹸化反応を行った。窒素導入管から１０ｍｌ／ｍｉｎの流量にて窒素を吹き込みつつ、３０ｍｉｎかけて混合液を６０℃に昇温した。昇温を確認後、水酸化ナトリウム３．９部をメタノール７５部に溶かしたアルカリ溶液を一括で加えて鹸化反応を開始した。４時間後、温度を下げて反応を停止した。溶剤をロータリーエバポレーターにてカット後、６０℃で一晩真空乾燥して、黄褐色固体の水溶性高分子１Ｂを得た。

水溶性高分子１Ｂについて^{1}Ｈ－ＮＭＲで組成を測定したところ、ポリビニルアルコール／ＮＰＶＥ＝７７／２３ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．０ｍｏｌ％であった。

[0050] 製造例２

製造例１において、使用したＭＴＧの量を１０．０部に変更した以外は同様にして、共重合体２Ａを得た。共重合体２Ａの分子量は、Ｍｎ＝２，２００であり、重合収率は７８％であった。

共重合体２Ａを製造例１と同様に鹸化して、水溶性高分子２Ｂを得た。水溶性高分子２Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／ＮＰＶＥ＝７７／２３ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．０ｍｏｌ％であった

[0051] 製造例３

製造例１において、使用したモノマーのうち、初期モノマーをＶＡｃ４８０部、ＮＰＶＥ２００部、滴下モノマーをＶＡｃ３２０部に変更した以外は同様にして、共重合体３Ａを得た。共重合体３Ａの分子量は、Ｍｎ＝１１，０００であり、重合収率は８３％であった。

共重合体３Ａを製造例１と同様に鹸化して、水溶性高分子３Ｂを得た。水溶性高分子３Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／ＮＰＶＥ＝８４／１６ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．４ｍｏｌ％であった。

[0052] 製造例４

製造例１において、使用したモノマーのうち、初期モノマーをＶＡｃ７２０部、ＮＰＶＥ１００部、滴下モノマーをＶＡｃ１８０部に変更した以外は同様にして、共重合体４Ａを得た。共重合体４Ａの分子量は、Ｍｎ＝１０，０００であり、重合収率は８１％であった。

共重合体４Ａを製造例１と同様に鹸化して、水溶性高分子４Ｂを得た。水溶性高分子４Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／ＮＰＶＥ＝９１／９ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．０ｍｏｌ％であった。

[0053] 製造例５

製造例４において、ＮＰＶＥをｎ－ブチルビニルエーテル（日本カーバイド社製、以下「ＮＢＶＥ」という）１００部に変更した以外は同様にして、共重合体５Ａを得た。共重合体５Ａの分子量は、Ｍｎ＝９，０００であり、重合収率は８０％であった。

共重合体５Ａを製造例１と同様に鹸化して、水溶性高分子５Ｂを得た。水溶性高分子５Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／ＮＢＶＥ＝９０／１０ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．１ｍｏｌ％であった。

[0054] 製造例６

製造例１において、使用したモノマーのうち、初期モノマーをＶＡｃ４７５部、２－エチルヘキシルビニルエーテル（日本カーバイド社製、以下「ＥＨＶＥ」という）５０部、滴下モノマーをＶＡｃ４７５部に変更した以外は同様にして、共重合体６Ａを得た。共重合体６Ａの分子量は、Ｍｎ＝８，０００であり、重合収率は７５％であった。

共重合体６Ａを製造例１と同様に鹸化して、水溶性高分子６Ｂを得た。水溶性高分子６Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／ＥＨＶＥ＝９７／３ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９９．０ｍｏｌ％であった。

[0055] 製造例７

製造例４において、連鎖移動剤の滴下を行わず、初期開始剤０．４部及び滴下開始剤１．６部を用い、さらに溶剤をｔｅｒｔ－ブタノールに変更した以外は同様の操作を行い、共重合体７Ａを得た。共重合体７Ａの分子量は、Ｍｎ＝１７０，０００であり、重合収率は６９％であった。

共重合体７Ａを製造例１と同様に鹸化して、水溶性高分子７Ｂを得た。水溶性高分子７Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／ＮＰＶＥ＝９１／９ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．１ｍｏｌ％であった。

[0056] 製造例８

製造例７において、初期開始剤を０．２部、滴下開始剤を０．８に変更した以外は同様の操作を行い、共重合体８Ａを得た。共重合体８Ａの分子量は、Ｍｎ＝２２０，０００であり、重合収率は５２％であった。

共重合体８Ａを製造例１と同様に鹸化して、水溶性高分子８Ｂを得た。水溶性高分子８Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／ＮＰＶＥ＝９１／９ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．１ｍｏｌ％であった。

[0057] 製造例９

攪拌翼、還流冷却管、温度計、窒素導入管を備えた３Ｌの４つ口フラスコに、ＶＡｃ４７５部、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルアクリルアミド（興人製、以下「ＮＩＰＡＭ」という）２５部、重合溶剤としてＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（以下「ＤＭＦ」という）１１５０部を仕込み、攪拌混合した。さらに窒素導入管から１０ｍｌ／ｍｉｎの流量にて窒素を吹き込みつつ、４０ｍｉｎかけて混合液を６０℃に昇温した。

昇温を確認後、Ｖ－６５　０．５部をＤＭＦ５０部に溶解した開始剤溶液を一括で加え、重合を開始した。

１時間重合させた後、フラスコを室温まで冷却し、４－メトキシフェノールを０．１８部加えて重合を停止し、共重合体９Ａを得た。この共重合体９

Ａの分子量は、Ｍｎ＝１６，０００であり、重合収率は１７％であった。共重合体９Ａに含まれる溶剤及び残モノマーは、ロータリーエバポレーターにてカット後、８０℃、一晩真空乾燥して除去した。

共重合体９Ａを製造例１と同様に鹸化して、水溶性高分子９Ｂを得た。水溶性高分子９Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／ＮＩＰＡＭ＝７５／２５ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．３ｍｏｌ％であった。

[0058] 製造例１０

調圧弁を備えたオートクレーブ中に、メタノールを５００部、ＶＡｃを１８０部、Ｖ－６５を０．２部加えて良く混合した。次いで、窒素を吹き込んでオートクレーブ中の空気を置換した後、調圧弁を通してエチレンを圧入した。オートクレーブを攪拌しながら、６０℃に昇温して重合を行った。

重合中のエチレン圧を３０ｋｇ／ｃｍ^{2}に保持しながら、３時間重合させた後、オートクレーブを室温まで冷却した。次いで、４－メトキシフェノールを０．１部加えて重合を停止し、共重合体１０Ａを得た。この共重合体１０Ａの分子量は、Ｍｎ＝１５，０００であり、重合収率は６３％であった。共重合体１０Ａに含まれる溶剤及び残モノマーは、８０℃、一晩真空乾燥して除去した。

共重合体１０Ａを製造例１と同様に鹸化して、水溶性高分子１０Ｂを得た。水溶性高分子１０Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／エチレン＝９２／８ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．５ｍｏｌ％であった。

[0059] 製造例１１

製造例１において、使用したモノマーのうち、初期モノマーをＶＡｃ２２７．５部、ＮＰＶＥ３５０部、滴下モノマーをＶＡｃ４２２．５部に変更した以外は同様にして、共重合体１１Ａを得た。共重合体１１Ａの分子量は、Ｍｎ＝１０，０００であり、重合収率は７０％であった。

共重合体１１Ａを製造例１と同様に鹸化して、高分子１１Ｂを得た。高分

子１１Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／ＮＰＶＥ＝６５／３５ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．５ｍｏｌ％であった。

[0060] 製造例１２

製造例１において、使用したモノマーのうち、初期モノマーをＶＡｃ４７５部、ｎ－ドデシルビニルエーテル（ＢＡＳＦ社製、以下「ＮＤＶＥ」という）５０部、滴下モノマーをＶＡｃ４７５部に変更した以外は同様にして、重合体１２Ａを得た。重合体１２Ａの分子量は、Ｍｎ＝１０，０００であり、重合収率は９０％であった。

重合体１２Ａを製造例１と同様に鹸化して、高分子１２Ｂを得た。高分子１２Ｂの鹸化率は９７．５ｍｏｌ％であった。

[0061] 製造例１３

製造例９において、使用したモノマーをＶＡｃ４４０部、ＮＩＰＡＭ６０部に変更した以外は同様にして、共重合体１３Ａを得た。共重合体１３Ａの分子量は、Ｍｎ＝１０，０００であり、重合収率は２４％であった。

共重合体１３Ａを製造例１と同様に鹸化して、水溶性高分子１３Ｂを得た。水溶性高分子１３Ｂの組成について測定したところ、ポリビニルアルコール／ＮＩＰＡＭ＝５０／５０ｍｏｌ％の共重合体であり、鹸化率は９８．０ｍｏｌ％であった。

[0062] 実施例１

水溶性高分子１Ｂの濃度が１５質量％となるように水を加え、半導体用濡れ剤を調整した。得られた半導体用濡れ剤について、耐エッチング性、濡れ性、ウェーハ外観及び耐アルカリ性の評価を行った。得られた結果について表１に示した。

また、アンモニア水を加えてｐＨを１０．０に調整したコロイダルシリカ分散液（１次粒子系３０～５０ｎｍ、シリカ固形分１０％）１０．０ｇ、上記半導体用濡れ剤を０．１ｇ添加して、研磨剤用組成物を得た。得られた研磨剤用組成物についてシリカ分散性を評価し、表１に結果を示した。

[0063] 実施例２～１０及び比較例１～７

表１に示された水溶性高分子を用いた以外は実施例１と同様に半導体用濡れ剤及び研磨剤組成物を調製した。ただし、比較例１及び２では、鹸化後の高分子の一部もしくは大部分が水に溶解しないため、濡れ剤及び研磨剤組成物としての評価ができなかった。各試料の評価結果について表１に示した。

[0064]

[表1]

	水溶性高分子			耐エッチング性	濡れ性	ウェーハ外観	耐アルカリ性	シリカ分散性
	種類	式(2)の構造単位	Mn	E.R. (mm)				
実施例1	1B	23 mol%	10,000	0.3	○	○	○	○
実施例2	2B	23 mol%	2,200	0.2	○	○	○	○
実施例3	3B	16 mol%	11,000	0.5	○	○	○	○
実施例4	4B	9 mol%	10,000	0.8	○	○	○	○
実施例5	5B	10 mol%	9,000	0.2	○	○	○	○
実施例6	6B	3 mol%	8,000	0.2	○	○	○	○
実施例7	7B	9 mol%	170,000	8	○	○	○	○
実施例8	8B	9 mol%	220,000	0.9	○	○	○	△
実施例9	9B	25 mol%	16,000	0.3	○	○	△	○
実施例10	10B	8 mol%	15,000	1.3	○	○	○	○
比較例1	11B	35 mol%	10,000	鹸化後の高分子が溶解しない				
比較例2	12B	–	–	鹸化後の高分子が溶解しない				
比較例3	13B	50 mol%	10,000	0.3	○	○	×	○
比較例4	PVA105	0 mol%	43,000	3.0	×	×	○	○
比較例5	PVA505	0 mol%	43,000	0.5	△	○	×	○
比較例6	HEC	–	–	3.4	○	△	○	×
比較例7	PVP K30	–	20,000	1.6	△	○	○	△

[0065] 表１に示された水溶性高分子の詳細は以下の通り。

ＰＶＡ１０５：完全鹸化ポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名「クラレポバール

ＰＶＡ１０５」、鹸化度９８．５ｍｏｌ％、重合度５００）

ＰＶＡ５０５：低鹸化ポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名「クラレポバール

ＰＶＡ５０５」、鹸化度７３．５ｍｏｌ％、重合度５００）

ＨＥＣ：ヒドロキシエチルセルロース（和光純薬工業社製、重量平均分子量９０，０００）

ＰＶＰ　Ｋ３０：ポリビニルピロリドン（東京化成工業社製）

[0066] 実施例１～１０は、本発明で規定する水溶性高分子を用いた実験例であり、ウェーハへの吸着性が高いため、耐エッチング性、濡れ性及びウェーハへの外観に優れる結果が得られている。また、研磨剤組成物とした場合のシリカ分散性にも優れることが確認された。

一方、式（２）で表される構造単位を有さない水溶性高分子を用いた比較例４は、ウェーハ表面への吸着性が不十分であるため、耐エッチング性、濡れ性及びウェーハ外観の点で劣る結果となった。また、鹸化率の低いポリビニルアルコールを用いた比較例５は、酢酸ビニル由来のユニットの加水分解が生じるため、耐アルカリ性が不足するものであった。本発明の水溶性高分子と構造単位の異なる水溶性高分子を用いた比較例６及び７は、ウェーハ表面への吸着性及びシリカ分散性の点で、満足するものではなかった。

また、上記の通り、比較例１及び２では、鹸化後の高分子が水に溶解しないため、濡れ剤及び研磨剤組成物としての評価ができなかった。比較例１は、式（２）で表される構造単位が多く、鹸化後に得られた高分子の水への溶解性が不十分であったためと思われる。比較例２は、酢酸ビニルとｎ-ドデシルビニルエーテルとの共重合性が悪いことから、ｎ－ドデシルビニルエーテルを主成分とする水に不溶な高分子成分が生成したためと推察される。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の半導体用濡れ剤は、研磨後のウェーハ表面への吸着性に優れるため、該半導体用濡れ剤を含む研磨用組成物を用いることにより、研磨後のウェーハ表面の平滑性を高め、かつ、ＣＯＰを抑制することが可能となる。さ

らに、シリカの分散性も良好であることから、シリコンウェーハの仕上げ研磨用組成物として特に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 分子中に、式（１）で表される構造単位７０～９９ｍｏｌ％及び式（２）で表される構造単位１～３０ｍｏｌ％を有する水溶性高分子を含む半導体用濡れ剤。

［－CH_2CH（ＯＨ）－］ （１）

［－CH_2CH（Ｘ）－］ （２）

〔式（２）中、Ｘは炭素数１～１０のアルキル基を有するアルキルエーテル基、炭素数６～１０のアリール基、式（３）若しくは式（４）で表される有機基、炭素数１～１０のアルキル基を有するウレタンアルキル基、炭素数３以上のアルキレン基を有するアルキレンオキシド基、水素又は炭素数１～３のアルキル基を表す。〕

－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－（CH_2）$_m$－R^1 （３）

〔式（３）中、R^1は炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、ｍは０～３の整数を表す。〕

－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－（CH_2）$_n$－R^2 （４）

〔式（４）中、R^2は炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、ｎは０～３の整数を表す。〕

[請求項2] 前記水溶性高分子が、酢酸ビニル及び他のビニル系単量体を共重合した後、鹸化することにより得られることを特徴とする請求項１に記載の半導体用濡れ剤。

[請求項3] 前記水溶性高分子の数平均分子量が１，０００～２００，０００であることを特徴とする請求項１又は２に記載の半導体用濡れ剤。

[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載の半導体用濡れ剤、水、砥粒及びアルカリ化合物を含んでなることを特徴とする研磨用組成物。

[請求項5] 前記砥粒がコロイダルシリカである請求項４に記載の研磨用組成物。

[請求項6] シリコンウェーハの仕上げ研磨用である、請求項４又は５に記載の研磨用組成物。

[請求項7] 分子中に、式（１）で表される構造単位７０～９９ｍｏｌ％及び式（２）で表される構造単位１～３０ｍｏｌ％を有する水溶性高分子を用いて、シリコンウエーハを研磨する方法。

［－CH_2CH（ＯＨ）－］ （１）

［－CH_2CH（Ｘ）－］ （２）

〔式（２）中、Ｘは炭素数１～１０のアルキル基を有するアルキルエーテル基、炭素数６～１０のアリール基、式（３）若しくは式（４）で表される有機基、炭素数１～１０のアルキル基を有するウレタンアルキル基、炭素数３以上のアルキレン基を有するアルキレンオキシド基、水素又は炭素数１～３のアルキル基を表す。〕

$-C(=O)O-(CH_2)_m-R^1$ （３）

〔式（３）中、R^1は炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、ｍは０～３の整数を表す。〕

$-C(=O)NH-(CH_2)_n-R^2$ （４）

〔式（４）中、R^2は炭素数１～８のアルキル基、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基、ｎは０～３の整数を表す。〕

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/076656

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2013-138153 A (Kao Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), paragraphs [0011] to [0013], [0039] to [0052] (Family: none)	1-7
A	JP 2009-147267 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2011/111421 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), & US 2012/0322346 A1 & CN 102666014 A & KR 10-2013-0136593 A & KR 10-2012-0081196 A & TW 201132749 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 11 December, 2014 (11.12.14)	Date of mailing of the international search report 22 December, 2014 (22.12.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７６６５６

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2013-138153 A (花王株式会社) 2013.07.11, [0011]-[0013], [0039]-[0052] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-147267 A (第一工業製薬株式会社) 2009.07.02, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2011/111421 A1 (日立化成工業株式会社) 2011.09.15, & US 2012/0322346 A1 & CN 102666014 A & KR 10-2013-0136593 A & KR 10-2012-0081196 A & TW 201132749 A	1-7

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１１．１２．２０１４	２２．１２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　３Ｐ　９３４６
福島　和幸
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３６４