

(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
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/199723 A1

(51) 国際特許分類:
C09G 1/02 (2006.01) *B24B 37/00* (2012.01)
C09K 3/14 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/005409

(22) 国際出願日: 2021年2月15日(15.02.2021)

(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 2020-063674 2020年3月31日(31.03.2020) 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: 後藤 修(GOTO, Osamu); 〒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).
浅田 真希(ASADA, Maki); 〒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). ▲高
▼間 大輝(TAKAMA, Daiki); 〒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). 土屋 公亮(TSUCHIYA, Kohsuke); 〒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: 安部 誠(ABE, Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号 B P R プレイス久屋大通 特許業務法人協働特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 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: A polishing composition is provided with which it is possible to obtain polished substrates having improved surface quality. The polishing composition comprises abrasive grains, a water-soluble polymer, a basic compound, and water. The polishing composition further contains a polyoxyalkylene alkyl ether in which a secondary carbon atom of the alkyl group has been bonded to the polyoxyalkylene by an ether linkage.

(57) 要約: 研磨後の基板の表面品質を向上させることのできる研磨用組成物を提供すること。研磨用組成物は、砥粒、水溶性高分子、塩基性化合物および水を含む。上記研磨用組成物は、さらに、アルキル基の第2級炭素がエーテル結合でポリオキシアルキレンと結合したポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含む。



WO 2021/199723 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。本出願は、2020年3月31日に出願された日本国特許出願2020-63674号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

背景技術

[0002] 従来、金属や半金属、非金属、その酸化物等の材料表面に対して研磨用組成物を用いた精密研磨が行われている。例えば、半導体製品の構成要素等として用いられるシリコンウェーハの表面は、一般に、ラッピング工程（粗研磨工程）とポリシング工程（精密研磨工程）とを経て高品位の鏡面に仕上げられる。上記ポリシング工程は、典型的には、予備ポリシング工程（予備研磨工程）と仕上げポリシング工程（最終研磨工程）とを含む。シリコンウェーハの研磨用組成物に関する技術文献として、例えば特許文献1および2が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許出願公開平10-22241号公報

特許文献2：日本国特許出願公開平11-140431号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] シリコンウェーハ等の半導体基板その他の基板の研磨に用いられる研磨用組成物には、研磨後において高品質の表面を実現する性能が求められる。かかる用途向けの研磨用組成物は、砥粒および水に加えて、基板表面の保護や濡れ性向上等の目的で水溶性高分子を含むものが多い。上記水溶性高分子は、砥粒やシリコンウェーハに吸着したり脱離したりすることによって、研磨表面の欠陥やヘイズの低減に寄与する。

[0005] また、上記の基板研磨において、例えば仕上げポリシング工程（特に、シリコンウェーハ等の半導体基板その他の基板の仕上げポリシング工程）では、より高品位の研磨面が求められており、よりヘイズの低い基板表面を効率的に実現可能な研磨用組成物が提供されれば実用上有益である。そこで本発明は、研磨後の基板の表面品質を向上させることの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

[0006] 本明細書によると研磨用組成物が提供される。この研磨用組成物は、砥粒、水溶性高分子、塩基性化合物および水を含み、アルキル基の第2級炭素がエーテル結合でポリオキシアルキレンと結合したポリオキシアルキレンアルキルエーテル（以下、「ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテル」ともいう。）をさらに含む。かかる研磨用組成物によると、研磨後の基板の表面品質を向上させることができる。例えばヘイズを改善することができる。

[0007] いくつかの態様において、上記ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの分子量は4000未満であることが好ましい。砥粒と塩基性化合物を含む組成において、水溶性高分子の含有に加えて、上記の分子量を有するポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルを用いることにより、ヘイズ改善効果が好適に発揮され得る。

[0008] いくつかの好ましい態様において、上記ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの含有量は0.01重量%未満である。このように上記ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルが少量である態様において、ヘイズ改善効果が好適に発揮され得る。

[0009] 上記砥粒としては、シリカ粒子が好ましく用いられる。ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテル使用によるヘイズ改善効果は、砥粒としてシリカ粒子を用いる研磨において好適に発揮される。

[0010] ここに開示される研磨用組成物は、シリコンウェーハの研磨に好適である。上記研磨用組成物を用いてシリコンウェーハに対しポリシングを行うことにより、ヘイズを改善し、高品質のシリコンウェーハ表面を好適に実現する

ことができる。特に、ここに開示される研磨用組成物は、シリコンウェーハの仕上げポリシング工程に好ましく用いられ得る。

[0011] また、本明細書によると、ここに開示されるいずれかの研磨用組成物を用いた基板の研磨方法が提供される。上記研磨方法はポリシング工程を含む。上記ポリシング工程において、砥粒と、水溶性高分子と、塩基性化合物と、水とを含み、ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルをさらに含む研磨用組成物を用いて基板を研磨する。

本明細書によって提供される研磨方法は、いくつかの態様において、シリコンウェーハの研磨方法である。すなわち、研磨される基板はシリコンウェーハである。ここに開示される技術によるヘイズ改善効果は、シリコンウェーハの研磨において好適に実現される。いくつかの好ましい態様では、上記研磨方法は、予備ポリシング工程と仕上げポリシング工程とを含む。そして、上記仕上げポリシング工程において、ここに開示される研磨用組成物を用いた研磨が実施される。かかる研磨方法によると、上記仕上げポリシング工程において、研磨後のウェーハ表面の濡れ性が向上し、より高品位なシリコン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

[0012] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

[0013] <砥粒>

ここに開示される研磨用組成物は、砥粒を含む。砥粒は、基板の表面を機械的に研磨する働きをする。砥粒の材質や性状は特に制限されず、研磨用組成物の使用目的や使用態様等に応じて適宜選択することができる。砥粒の例としては、無機粒子、有機粒子、および有機無機複合粒子が挙げられる。無機粒子の具体例としては、シリカ粒子、アルミナ粒子、酸化セリウム粒子、

酸化クロム粒子、二酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化マグネシウム粒子、二酸化マンガン粒子、酸化亜鉛粒子、ベンガラ粒子等の酸化物粒子；窒化ケイ素粒子、窒化ホウ素粒子等の窒化物粒子；炭化ケイ素粒子、炭化ホウ素粒子等の炭化物粒子；ダイヤモンド粒子；炭酸カルシウムや炭酸バリウム等の炭酸塩等が挙げられる。有機粒子の具体例としては、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子やポリ（メタ）アクリル酸粒子（ここで（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸およびメタクリル酸を包括的に指す意味である。）、ポリアクリロニトリル粒子等が挙げられる。このような砥粒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0014] 上記砥粒としては、無機粒子が好ましく、なかでも金属または半金属の酸化物からなる粒子が好ましく、シリカ粒子が特に好ましい。後述するシリコンウェーハ等のようにシリコンからなる表面を有する基板の研磨（例えば仕上げポリシング）に用いられ得る研磨用組成物では、砥粒としてシリカ粒子を採用することが特に有意義である。ここに開示される技術は、例えば、上記砥粒が実質的にシリカ粒子からなる態様で好ましく実施され得る。ここで「実質的に」とは、砥粒を構成する粒子の95重量%以上（好ましくは98重量%以上、より好ましくは99重量%以上であり、100重量%であってもよい。）がシリカ粒子であることをいう。

[0015] シリカ粒子の具体例としては、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、沈降シリカ等が挙げられる。シリカ粒子は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ用いることができる。研磨後において表面品位に優れた研磨面が得られやすいことから、コロイダルシリカの使用が特に好ましい。コロイダルシリカとしては、例えば、イオン交換法により水ガラス（珪酸Na）を原料として作製されたコロイダルシリカや、アルコキシド法コロイダルシリカ（アルコキシシランの加水分解縮合反応により製造されたコロイダルシリカ）を好ましく採用することができる。コロイダルシリカは、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0016] 砥粒構成材料（例えば、シリカ粒子を構成するシリカ）の真比重は、1.

5以上であることが好ましく、より好ましくは1.6以上、さらに好ましくは1.7以上である。シリカの真比重の上限は特に限定されないが、典型的には2.3以下であり、2.2以下が好ましく、2.0以下がさらに好ましく、例えば1.9以下である。砥粒（例えばシリカ粒子）の真比重としては、置換液としてエタノールを用いた液体置換法による測定値を採用し得る。

[0017] 砥粒（典型的にはシリカ粒子）の平均一次粒子径は特に限定されないが、研磨効率等の観点から、好ましくは5 nm以上、より好ましくは10 nm以上である。より高い研磨効果（例えば、ヘイズの低減、欠陥の除去等の効果）を得る観点から、上記平均一次粒子径は、15 nm以上が好ましく、20 nm以上（例えば20 nm超）がより好ましい。また、スクラッチ防止等の観点から、砥粒の平均一次粒子径は、好ましくは100 nm以下、より好ましくは50 nm以下、さらに好ましくは45 nm以下である。より低ヘイズの表面を得やすくする観点から、いくつかの態様において、砥粒の平均一次粒子径は、43 nm以下でもよく、40 nm未満でもよく、38 nm未満でもよく、35 nm未満でもよく、32 nm未満でもよく、30 nm未満でもよい。

[0018] なお、本明細書において平均一次粒子径とは、BET法により測定される比表面積（BET値）から、平均一次粒子径（nm）＝6000／（真密度（g／cm³）×BET値（m²／g））の式により算出される粒子径（BET粒子径）をいう。上記比表面積は、例えば、マイクロメリテックス社製の表面積測定装置、商品名「Flow Sorb II 2300」を用いて測定することができる。

[0019] 砥粒（例えばシリカ粒子）の平均二次粒子径は特に限定されず、例えば15 nm～300 nm程度の範囲から適宜選択し得る。研磨能率向上の観点から、上記平均二次粒子径は30 nm以上であることが好ましく、35 nm以上であることがより好ましい。いくつかの態様において、上記平均二次粒子径は、例えば40 nm以上であってもよく、42 nm以上でもよく、好ましくは44 nm以上でもよい。また、上記平均二次粒子径は、通常、250 n

m以下であることが有利であり、200nm以下であることが好ましく、150nm以下であることがより好ましい。いくつかの好ましい態様において、上記平均二次粒子径は120nm以下であり、より好ましくは100nm以下、さらに好ましくは70nm以下、例えば60nm以下であってもよく、50nm以下であってもよい。

[0020] なお、本明細書において平均二次粒子径とは、動的光散乱法により測定される粒子径（体積平均粒子径）をいう。砥粒の平均二次粒子径は、例えば、日機装株式会社製の「ナノトラック（登録商標）UPA-UT151」を用いた動的光散乱法により測定することができる。

[0021] 砥粒の形状（外形）は、球形であってもよく、非球形であってもよい。非球形をなす粒子の具体例としては、ピーナッツ形状（すなわち、落花生の殻の形状）、繭型形状、金平糖形状、ラグビーボール形状等が挙げられる。例えば、粒子の多くがピーナッツ形状または繭型形状をした砥粒を好ましく採用し得る。

[0022] 特に限定するものではないが、砥粒の長径／短径比の平均値（平均アスペクト比）は、原理的に1.0以上であり、好ましくは1.05以上、さらに好ましくは1.1以上である。平均アスペクト比の増大によって、より高い研磨能率の実現され得る。また、砥粒の平均アスペクト比は、スクラッチ低減等の観点から、好ましくは3.0以下であり、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.5以下である。

[0023] 砥粒の形状（外形）や平均アスペクト比は、例えば、電子顕微鏡観察により把握することができる。平均アスペクト比を把握する具体的な手順としては、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、独立した粒子の形状を認識できる所定個数（例えば200個）の砥粒粒子について、各々の粒子画像に外接する最小の長方形を描く。そして、各粒子画像に対して描かれた長方形について、その長辺の長さ（長径の値）を短辺の長さ（短径の値）で除した値を長径／短径比（アスペクト比）として算出する。上記所定個数の粒子のアスペクト比を算術平均することにより、平均アスペクト比を求めるこ

とができる。

[0024] 研磨用組成物における砥粒の含有量は特に制限されず、例えば0.01重量%以上であり、0.05重量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.10重量%以上、さらに好ましくは0.15重量%以上である。砥粒含有量の増大によって、より高い研磨能率が実現され得る。上記含有量は、10重量%以下が適当であり、好ましくは7重量%以下、より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下であり、例えば1重量%以下であってもよく、0.5重量%以下でもよい。これにより、よりヘイズの低い表面を実現することができる。上記の砥粒含有量は、研磨用組成物が研磨液（ワーキングスラリー）の形態で用いられる態様において好ましく採用され得る。

[0025] <水溶性高分子>

ここに開示される研磨用組成物は、水溶性高分子を含む。水溶性高分子は、基板表面の保護や、研磨後の基板表面の濡れ性向上等に役立ち得る。ここに開示される技術による効果は、水溶性高分子と、後述のポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルとを共存させることにより実現され得る。本発明の一実施形態において、水溶性高分子としては、分子中に、水酸基、カルボキシ基、アシルオキシ基、スルホ基、アミド構造、イミド構造、第四級アンモニウム構造、複素環構造、ビニル構造等を含む化合物が挙げられる。水溶性高分子としては、例えばセルロース誘導体、デンプン誘導体、オキシアルキレン単位を含むポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、窒素原子を含有するポリマー等が用いられ、窒素原子を含有するポリマーの一態様として、N-ビニル型ポリマー、N-(メタ)アクリロイル型ポリマー等が用いられ得る。水溶性高分子は、天然物由来のポリマーであってもよく、合成ポリマーであってもよい。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用いてもよい。

[0026] いくつかの態様では、水溶性高分子として天然物由来のポリマーが用いられる。天然物由来のポリマーとしては、セルロース誘導体やデンプン誘導体

が挙げられる。天然物由来のポリマーは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] いくつかの好ましい態様では、水溶性高分子としてセルロース誘導体がいられる。ここで、セルロース誘導体は、主たる繰返し単位として β -グルコース単位を含むポリマーである。セルロース誘導体の具体例としては、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。なかでもHECが好ましい。セルロース誘導体は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] 他のいくつかの態様では、水溶性高分子としてデンプン誘導体がいられる。デンプン誘導体は、主繰返し単位として α -グルコース単位を含むポリマーであり、例えばアルファ化デンプン、プルラン、カルボキシメチルデンプン、シクロデキストリン等が挙げられる。デンプン誘導体は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0029] 他のいくつかの態様では、水溶性高分子として合成ポリマーがいられる。ここに開示されるヘイズ改善効果は、水溶性高分子として合成ポリマーを用いる態様において好ましく発揮される。合成ポリマーは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] いくつかの好ましい態様では、水溶性高分子としてオキシアルキレン単位を含むポリマーがいられる。オキシアルキレン単位を含むポリマーとしては、ポリエチレンオキシド（PEO）や、エチレンオキシド（EO）とプロピレンオキシド（PO）またはブチレンオキシド（BO）とのブロック共重合体、EOとPOまたはBOとのランダム共重合体等が例示される。そのなかでも、EOとPOのブロック共重合体またはEOとPOのランダム共重合体が好ましい。EOとPOとのブロック共重合体は、PEOブロックとポリプロピレンオキシド（PPO）ブロックとを含むジブロック共重合体、また

はトリブロック共重合体等であり得る。上記トリブロック共重合体の例には、 $\text{PEO}-\text{PPO}-\text{PEO}$ 型トリブロック共重合体および $\text{PPO}-\text{PEO}-\text{PPO}$ 型トリブロック共重合体が含まれる。通常は、 $\text{PEO}-\text{PPO}-\text{PEO}$ 型トリブロック共重合体がより好ましい。

[0031] なお、本明細書中において共重合体とは、特記しない場合、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等の各種の共重合体を包括的に指す意味である。

[0032] EO と PO とのブロック共重合体またはランダム共重合体において、該共重合体を構成する EO と PO とのモル比 (EO/PO) は、水への溶解性や洗浄性等の観点から、1より大きいことが好ましく、2以上であることがより好ましく、3以上（例えば5以上）であることがさらに好ましい。

[0033] いくつかの好ましい態様では、水溶性高分子としてポリビニルアルコール系ポリマーが用いられる。ポリビニルアルコール系ポリマーとは、その繰返し単位としてビニルアルコール単位（以下「 VA 単位」ともいう。）を含むポリマーを指す。ポリビニルアルコール系ポリマーは、繰返し単位として VA 単位のみを含んでいてもよく、 VA 単位に加えて VA 単位以外の繰返し単位（以下「非 VA 単位」ともいう。）を含んでいてもよい。ポリビニルアルコール系ポリマーは、 VA 単位と非 VA 単位とを含むランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよく、交互共重合体やグラフト共重合体であってもよい。ポリビニルアルコール系ポリマーは、一種類の非 VA 単位のみを含んでもよく、二種類以上の非 VA 単位を含んでもよい。

[0034] 上記ポリビニルアルコール系ポリマーは、変性されていないポリビニルアルコール（非変性 PVA ）であってもよく、変性ポリビニルアルコール（変性 PVA ）であってもよい。ここで非変性 PVA とは、ポリ酢酸ビニルを加水分解（けん化）することにより生成し、酢酸ビニルがビニル重合した構造の繰返し単位 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$) および VA 単位以外の繰返し単位を実質的に含まないポリビニルアルコール系ポリマーをいう。上記非変性 PVA のけん化度は、例えば60%以上であってよく、水溶性の観点

から70%以上でもよく、80%以上でもよく、90%以上でもよい。

[0035] ポリビニルアルコール系ポリマーは、VA単位と、オキシアルキレン基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、水酸基、アミド基、イミド基、ニトリル基、エーテル基、エステル基、およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1つの構造を有する非VA単位とを含む変性PVAであってもよい。また、変性PVAに含まれ得る非VA単位としては、例えば後述するN-ビニル型のモノマーやN-(メタ)アクリロイル型のモノマーに由来する繰返し単位、エチレンに由来する繰返し単位、アルキルビニルエーテルに由来する繰返し単位、炭素原子数3以上のモノカルボン酸のビニルエステルに由来する繰返し単位、等であってもよいが、これらに限定されない。上記N-ビニル型のモノマーの一好適例として、N-ビニルピロリドンが挙げられる。上記N-(メタ)アクリロイル型のモノマーの一好適例として、N-(メタ)アクリロイルモルホリンが挙げられる。上記アルキルビニルエーテルは、例えばプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等の、炭素原子数1以上10以下のアルキル基を有するビニルエーテルであり得る。上記炭素原子数3以上のモノカルボン酸のビニルエステルは、例えばプロパン酸ビニル、ブタン酸ビニル、ペンタン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル等の、炭素原子数3以上7以下のモノカルボン酸のビニルエステルであり得る。また、ポリビニルアルコール系ポリマーは、ポリビニルアルコール系ポリマーに含まれるVA単位の一部がアルデヒドでアセタール化された変性PVAであってもよい。上記アルデヒドとしては、例えばアルキルアルデヒドを好ましく用いることができ、炭素原子数1以上7以下のアルキル基を有するアルキルアルデヒドが好ましく、なかでもアセトアルデヒド、n-プロピルアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、n-ペンチルアルデヒドが好ましい。ポリビニルアルコール系ポリマーとして、第四級アンモニウム構造等のカチオン性基が導入されたカチオン変性ポリビニルアルコールを使用してもよい。上記カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、ジアリルジアルキルアンモニウム塩、N-(メタ)アクリロイルアミノア

ルキルー N, N, N-トリアルキルアンモニウム塩等のカチオン性基を有するモノマーに由来するカチオン性基が導入されたものが挙げられる。

[0036] ポリビニルアルコール系ポリマーを構成する全繰返し単位のマール数に占める V A 単位のマール数の割合は、例えば 5 % 以上であってよく、 10 % 以上でもよく、 20 % 以上でもよく、 30 % 以上でもよい。特に限定するものではないが、いくつかの態様において、上記 V A 単位のマール数の割合は、 50 % 以上であってよく、 65 % 以上でもよく、 75 % 以上でもよく、 80 % 以上でもよく、 90 % 以上（例えば 95 % 以上、または 98 % 以上）でもよい。ポリビニルアルコール系ポリマーを構成する繰返し単位の実質的に 100 % が V A 単位であっててもよい。ここで「実質的に 100 %」とは、少なくとも意図的にはポリビニルアルコール系ポリマーに非 V A 単位を含有させないことをいい、典型的には全繰返し単位のマール数に占める非 V A 単位のマール数の割合が 2 % 未満（例えば 1 % 未満）であり、 0 % である場合を包含する。他のいくつかの態様において、ポリビニルアルコール系ポリマーを構成する全繰返し単位のマール数に占める V A 単位のマール数の割合は、例えば 95 % 以下であってよく、 90 % 以下でもよく、 80 % 以下でもよく、 70 % 以下でもよい。

[0037] ポリビニルアルコール系ポリマーにおける V A 単位の含有量（重量基準の含有量）は、例えば 5 重量 % 以上であってよく、 10 重量 % 以上でもよく、 20 重量 % 以上でもよく、 30 重量 % 以上でもよい。特に限定するものではないが、いくつかの態様において、上記 V A 単位の含有量は、 50 重量 % 以上（例えば 50 重量 % 超）であってよく、 70 重量 % 以上でもよく、 80 重量 % 以上（例えば 90 重量 % 以上、または 95 重量 % 以上、または 98 重量 % 以上）でもよい。ポリビニルアルコール系ポリマーを構成する繰返し単位の実質的に 100 重量 % が V A 単位であっててもよい。ここで「実質的に 100 重量 %」とは、少なくとも意図的にはポリビニルアルコール系ポリマーを構成する繰返し単位として非 V A 単位を含有させないことをいい、典型的にはポリビニルアルコール系ポリマーにおける非 V A 単位の含有量が 2 重量 %

未満（例えば1重量%未満）であることをいう。他のいくつかの態様において、ポリビニルアルコール系ポリマーにおけるVA単位の含有量は、例えば95重量%以下であってよく、90重量%以下でもよく、80重量%以下でもよく、70重量%以下でもよい。

[0038] ポリビニルアルコール系ポリマーは、VA単位の含有量の異なる複数のポリマー鎖を同一分子内に含んでいてもよい。ここでポリマー鎖とは、一分子のポリマーの一部を構成する部分（セグメント）を指す。例えば、ポリビニルアルコール系ポリマーは、VA単位の含有量が50重量%より高いポリマー鎖Aと、VA単位の含有量が50重量%より低い（すなわち、非VA単位の含有量が50重量%より多い）ポリマー鎖Bとを、同一分子内に含んでいてもよい。

[0039] ポリマー鎖Aは、繰返し単位としてVA単位のみを含んでいてもよく、VA単位に加えて非VA単位を含んでいてもよい。ポリマー鎖AにおけるVA単位の含有量は、60重量%以上でもよく、70重量%以上でもよく、80重量%以上でもよく、90重量%以上でもよい。いくつかの態様において、ポリマー鎖AにおけるVA単位の含有量は、95重量%以上でもよく、98重量%以上でもよい。ポリマー鎖Aを構成する繰返し単位の実質的に100重量%がVA単位であってもよい。

[0040] ポリマー鎖Bは、繰返し単位として非VA単位のみを含んでいてもよく、非VA単位に加えてVA単位を含んでいてもよい。ポリマー鎖Bにおける非VA単位の含有量は、60重量%以上でもよく、70重量%以上でもよく、80重量%以上でもよく、90重量%以上でもよい。いくつかの態様において、ポリマー鎖Bにおける非VA単位の含有量は、95重量%以上でもよく、98重量%以上でもよい。ポリマー鎖Bを構成する繰返し単位の実質的に100重量%が非VA単位であってもよい。

[0041] ポリマー鎖Aとポリマー鎖Bとを同一分子中に含むポリビニルアルコール系ポリマーの例として、これらのポリマー鎖を含むブロック共重合体やグラフト共重合体が挙げられる。上記グラフト共重合体は、ポリマー鎖A（主鎖

）にポリマー鎖B（側鎖）がグラフトした構造のグラフト共重合体であってもよく、ポリマー鎖B（主鎖）にポリマー鎖A（側鎖）がグラフトした構造のグラフト共重合体であってもよい。一態様において、ポリマー鎖Aにポリマー鎖Bがグラフトした構造のポリビニルアルコール系ポリマーを用いることができる。

[0042] ポリマー鎖Bの例としては、N-ビニル型のモノマーに由来する繰返し単位を主繰返し単位とするポリマー鎖、N-（メタ）アクリロイル型のモノマーに由来する繰返し単位を主繰返し単位とするポリマー鎖、オキシアルキレン単位を主繰返し単位とするポリマー鎖等が挙げられる。なお、本明細書において主繰返し単位とは、特記しない場合、50重量%を超えて含まれる繰返し単位をいう。

[0043] ポリマー鎖Bの一好適例として、N-ビニル型のモノマーを主繰返し単位とするポリマー鎖、すなわちN-ビニル系ポリマー鎖が挙げられる。N-ビニル系ポリマー鎖におけるN-ビニル型モノマーに由来する繰返し単位の含有量は、典型的には50重量%超であり、70重量%以上であってもよく、85重量%以上であってもよく、95重量%以上であってもよい。ポリマー鎖Bの実質的に全部がN-ビニル型モノマーに由来する繰返し単位であってもよい。

[0044] この明細書において、N-ビニル型のモノマーの例には、窒素を含有する複素環（例えばラクタム環）を有するモノマーおよびN-ビニル鎖状アミドが含まれる。N-ビニルラクタム型モノマーの具体例としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルモルホリノン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニル-1,3-オキサジン-2-オン、N-ビニル-3,5-モルホリンジオン等が挙げられる。N-ビニル鎖状アミドの具体例としては、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルプロピオン酸アミド、N-ビニル酪酸アミド等が挙げられる。ポリマー鎖Bは、例えば、その繰返し単位の50重量%超（例えば70重量%以上、または85重量%以上、または95重量%以上）がN-ビニルピロリドン単位であるN-ビニル系ポリマ

一鎖であり得る。ポリマー鎖Bを構成する繰返し単位の実質的に全部がNービニルピロリドン単位であってもよい。

[0045] ポリマー鎖Bの他の例として、Nー（メタ）アクリロイル型のモノマーに由来する繰返し単位を主繰返し単位とするポリマー鎖、すなわち、Nー（メタ）アクリロイル系ポリマー鎖が挙げられる。Nー（メタ）アクリロイル系ポリマー鎖におけるNー（メタ）アクリロイル型モノマーに由来する繰返し単位の含有量は、典型的には50重量%超であり、70重量%以上であってもよく、85重量%以上であってもよく、95重量%以上であってもよい。ポリマー鎖Bの実質的に全部がNー（メタ）アクリロイル型モノマーに由来する繰返し単位であってもよい。

[0046] この明細書において、Nー（メタ）アクリロイル型モノマーの例には、Nー（メタ）アクリロイル基を有する鎖状アミドおよびNー（メタ）アクリロイル基を有する環状アミドが含まれる。Nー（メタ）アクリロイル基を有する鎖状アミドの例としては、（メタ）アクリルアミド；Nーメチル（メタ）アクリルアミド、Nーエチル（メタ）アクリルアミド、Nープロピル（メタ）アクリルアミド、Nーイソプロピル（メタ）アクリルアミド、Nーnーブチル（メタ）アクリルアミド等のNーアルキル（メタ）アクリルアミド；N，Nージメチル（メタ）アクリルアミド、N，Nージエチル（メタ）アクリルアミド、N，Nージプロピル（メタ）アクリルアミド、N，Nージイソプロピル（メタ）アクリルアミド、N，Nージ（nーブチル）（メタ）アクリルアミド等のN，Nージアルキル（メタ）アクリルアミド；等が挙げられる。Nー（メタ）アクリロイル基を有する環状アミドの例としては、Nー（メタ）アクリロイルモルホリン、Nー（メタ）アクリロイルピロリジン等が挙げられる。

[0047] ポリマー鎖Bの他の例として、オキシアルキレン単位を主繰返し単位として含むポリマー鎖、すなわちオキシアルキレン系ポリマー鎖が挙げられる。オキシアルキレン系ポリマー鎖におけるオキシアルキレン単位の含有量は、典型的には50重量%超であり、70重量%以上であってもよく、85重量

%以上であってもよく、95重量%以上であってもよい。ポリマー鎖Bに含まれる繰返し単位の実質的に全部がオキシアルキレン単位であってもよい。

[0048] オキシアルキレン単位の例としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシブチレン単位等が挙げられる。このようなオキシアルキレン単位は、それぞれ、対応するアルキレンオキシドに由来する繰返し単位であり得る。オキシアルキレン系ポリマー鎖に含まれるオキシアルキレン単位は、一種類であってもよく、二種類以上であってもよい。例えば、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とを組合せて含むオキシアルキレン系ポリマー鎖であってもよい。二種類以上のオキシアルキレン単位を含むオキシアルキレン系ポリマー鎖において、それらのオキシアルキレン単位は、対応するアルキレンオキシドのランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよく、交互共重合体やグラフト共重合体であってもよい。

[0049] ポリマー鎖Bのさらに他の例として、アルキルビニルエーテル（例えば、炭素原子数1以上10以下のアルキル基を有するビニルエーテル）に由来する繰返し単位を含むポリマー鎖、モノカルボン酸ビニルエステル（例えば、炭素原子数3以上のモノカルボン酸のビニルエステル）に由来する繰返し単位を含むポリマー鎖、カチオン性基（例えば、第四級アンモニウム構造を有するカチオン性基）が導入されたポリマー鎖、等が挙げられる。

[0050] ヘイズ低減性能向上の観点から、ここに開示される技術における水溶性高分子としてのポリビニルアルコール系ポリマーは、VA単位および非VA単位を含む共重合体である変性ポリビニルアルコールであることが好ましい。また、水溶性高分子としてのポリビニルアルコール系ポリマーのけん化度は、通常は50モル%以上であり、好ましくは65モル%以上、より好ましくは70モル%以上、例えば75モル%以上である。なお、ポリビニルアルコール系ポリマーのけん化度は、原理上、100モル%以下である。

[0051] 他のいくつかの態様においては、水溶性高分子としてN-ビニル型ポリマーが用いられ得る。N-ビニル型ポリマーの例には、窒素を含有する複素環（例えばラクタム環）を有するモノマーに由来する繰返し単位を含むポリマ

ーが含まれる。このようなポリマーの例には、N-ビニルラクタム型モノマーの単独重合体および共重合体（例えば、N-ビニルラクタム型モノマーの共重合割合が50重量%を超える共重合体）、N-ビニル鎖状アミドの単独重合体および共重合体（例えば、N-ビニル鎖状アミドの共重合割合が50重量%を超える共重合体）等が含まれる。

[0052] N-ビニルラクタム型モノマー（すなわち、一分子内にラクタム構造とN-ビニル基とを有する化合物）の具体例としては、N-ビニルピロリドン（VP）、N-ビニルピペリドン、N-ビニルモルホリノン、N-ビニルカプロラクタム（VC）、N-ビニル-1,3-オキサジン-2-オン、N-ビニル-3,5-モルホリンジオン等が挙げられる。N-ビニルラクタム型のモノマー単位を含むポリマーの具体例としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカプロラクタム、VPとVCとのランダム共重合体、VPおよびVCの一方または両方と他のビニルモノマー（例えば、アクリル系モノマー、ビニルエステル系モノマー等）とのランダム共重合体、VPおよびVCの一方または両方を含むポリマー鎖を含むブロック共重合体、交互共重合体やグラフト共重合体等が挙げられる。

N-ビニル鎖状アミドの具体例としては、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルプロピオン酸アミド、N-ビニル酪酸アミド等が挙げられる。

[0053] 他のいくつかの態様においては、水溶性高分子としてN-（メタ）アクリロイル型ポリマーが用いられ得る。N-（メタ）アクリロイル型ポリマーの例には、N-（メタ）アクリロイル型モノマーの単独重合体および共重合体（典型的には、N-（メタ）アクリロイル型モノマーの共重合割合が50重量%を超える共重合体）が含まれる。N-（メタ）アクリロイル型モノマーの例には、N-（メタ）アクリロイル基を有する鎖状アミドおよびN-（メタ）アクリロイル基を有する環状アミドが含まれる。

[0054] N-（メタ）アクリロイル基を有する鎖状アミドの例としては、（メタ）アクリルアミド；N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-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、N-イソプロピル

(メタ) アクリルアミド、N-*n*-ブチル (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; N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジイソプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジ (*n*-ブチル) (メタ) アクリルアミド等のN, N-ジアルキル (メタ) アクリルアミド; 等が挙げられる。N- (メタ) アクリロイル基を有する鎖状アミドをモノマー単位として含むポリマーの例として、N-イソプロピルアクリルアミドの単独重合体およびN-イソプロピルアクリルアミドの共重合体 (例えば、N-イソプロピルアクリルアミドの共重合割合が50重量%を超える共重合体) が挙げられる。

[0055] N- (メタ) アクリロイル基を有する環状アミドの例としては、N-アクリロイルモルホリン、N-アクリロイルチオモルホリン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-メタクリロイルモルホリン、N-メタクリロイルピペリジン、N-メタクリロイルピロリジン等が挙げられる。N- (メタ) アクリロイル基を有する環状アミドをモノマー単位として含むポリマーの例として、アクリロイルモルホリン系ポリマー (PACMO) が挙げられる。アクリロイルモルホリン系ポリマーの典型例として、N-アクリロイルモルホリン (ACMO) の単独重合体およびACMOの共重合体 (例えば、ACMOの共重合割合が50重量%を超える共重合体) が挙げられる。アクリロイルモルホリン系ポリマーにおいて、全繰返し単位のもル数に占めるACMO単位のもル数の割合は、通常は50%以上であり、80%以上 (例えば90%以上、典型的には95%以上) であることが適当である。水溶性高分子の全繰返し単位が実質的にACMO単位から構成されていてもよい。

[0056] ここに開示される技術において、水溶性高分子の重量平均分子量 (M_w) は特に限定されない。水溶性高分子の M_w は、例えば凡そ 200×10^4 以下であってよく、凡そ 150×10^4 以下が適当であり、洗浄性等の観点から、好ましくは凡そ 100×10^4 以下であり、凡そ 50×10^4 以下であっても

よい。また、研磨表面の保護性の観点から、水溶性高分子のMwは、例えば 0.2×10^4 以上であってもよく、 0.5×10^4 以上であることが好ましい。いくつかの態様において、上記Mwは 1.0×10^4 以上が適当であり、 2×10^4 以上であってもよく、例えば 5×10^4 以上でもよい。

[0057] ここに開示される技術において、好ましい水溶性高分子化合物の分子量の範囲は、使用するポリマーの種類によって異なり得る。例えば、セルロース誘導体およびデンプン誘導体のMwは、それぞれ凡そ 200×10^4 以下とすることができ、 150×10^4 以下が適当である。上記Mwは、凡そ 100×10^4 以下であってもよく、凡そ 50×10^4 以下（例えば凡そ 30×10^4 以下）でもよい。また、研磨表面の保護性の観点から、上記Mwは、例えば凡そ 0.2×10^4 以上であり、凡そ 0.5×10^4 以上であることが適当であり、好ましくは凡そ 1.0×10^4 以上、より好ましくは凡そ 3.0×10^4 以上、さらに好ましくは凡そ 10×10^4 以上であり、凡そ 20×10^4 以上であってもよい。

[0058] また例えば、ポリビニルアルコール系ポリマーおよび窒素原子を含有するポリマーのMwは、それぞれ、 100×10^4 以下とすることができ、 60×10^4 以下が適当である。濃縮効率等の観点から、上記Mwは、 30×10^4 以下であってもよく、好ましくは 20×10^4 以下、例えば 10×10^4 以下、典型的には 8×10^4 以下であってもよい。また、研磨表面を好適に保護してヘイズを低減するという観点から、Mwは例えば 0.2×10^4 以上であってもよく、通常は 0.5×10^4 以上であることが好ましい。いくつかの態様において、Mwは 1.0×10^4 以上が適当であり、好ましくは 1.5×10^4 以上、より好ましくは 2×10^4 以上、さらに好ましくは 3×10^4 以上であり、例えば 4×10^4 以上であってもよく、 5×10^4 以上でもよい。

[0059] 水溶性高分子のMwとしては、水系のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）に基づく値（水系、ポリエチレンオキシド換算）から算出される分子量を採用することができる。GPC測定装置としては、東ソー株式会社製の機種名「HLC-8320GPC」を用いるとよい。測定は、例え

ば下記の条件で行うことができる。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

[GPC測定条件]

サンプル濃度：0.1重量%

カラム：TSK gel GMPWXL

検出器：示差屈折計

溶離液：100mM 硝酸ナトリウム水溶液／アセトニトリル＝10～8／0～2

流速：1mL／分

測定温度：40℃

サンプル注入量：200μL

[0060] 凝集物の低減や洗浄性向上等の観点から、水溶性高分子としてはノニオン性のポリマーを好ましく採用し得る。また、化学構造や純度の制御容易性の観点から、水溶性高分子として合成ポリマーを好ましく採用し得る。例えば、ここに開示される技術が、水溶性高分子として合成ポリマーを含む態様で実施される場合、研磨用組成物は、水溶性高分子として天然物由来のポリマーを実質的に使用しないものであり得る。ここで、実質的に使用しないとは、水溶性高分子の合計含有量100重量部に対する天然物由来のポリマーの使用量が、典型的には3重量部以下、好ましくは1重量部以下であることをいい、0重量部または検出限界以下であることを包含する。

[0061] 研磨用組成物における水溶性高分子の含有量（重量基準の含有量）は、特に限定されない。例えば 1.0×10^{-4} 重量%以上とすることができる。ヘイズ低減等の観点から、好ましい含有量は 5.0×10^{-4} 重量%以上であり、より好ましくは 1.0×10^{-3} 重量%以上、さらに好ましくは 2.0×10^{-3} 重量%以上、例えば 5.0×10^{-3} 重量%以上である。また、研磨除去速度等の観点から、上記含有量を0.2重量%以下とすることが好ましく、0.1重量%以下とすることがより好ましく、0.05重量%以下（例えば0.02重量%以下）とすることがさらに好ましい。なお、上記研磨用組成

物が二種以上の水溶性高分子を含む場合、上記含有量とは該研磨用組成物に含まれる全ての水溶性高分子の合計含有量（重量基準の含有量）のことをいう。これらの含有量は、例えば、基板に供給される研磨液（ワーキングスラリー）における含有量に好ましく適用され得る。

[0062] 水溶性高分子の含有量（二種以上の水溶性高分子を含む場合にはそれらの合計量）は、砥粒との相対的關係によっても特定され得る。特に限定するものではないが、いくつかの態様において、砥粒 100 重量部に対する水溶性高分子の含有量は、例えば 0.01 重量部以上とすることができ、ヘイズ低減等の観点から 0.1 重量部以上とすることが適当であり、好ましくは 0.5 重量部以上、より好ましくは 1 重量部以上、さらに好ましくは 3 重量部以上であり、例えば 4 重量部以上であってもよい。また、砥粒 100 重量部に対する水溶性高分子の含有量は、例えば 50 重量部以下であってもよく、30 重量部以下でもよい。研磨用組成物の分散安定性等の観点から、いくつかの態様において、砥粒 100 重量部に対する水溶性高分子の含有量は、15 重量部以下とすることが適当であり、好ましくは 10 重量部以下であり、8 重量部以下としてもよく、7 重量部以下でもよい。

[0063] <塩基性化合物>

ここに開示される研磨用組成物は、塩基性化合物を含有する。本明細書において塩基性化合物とは、水に溶解して水溶液の pH を上昇させる機能を有する化合物を指す。塩基性化合物としては、窒素を含む有機または無機の塩基性化合物、リンを含む塩基性化合物、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、各種の炭酸塩や炭酸水素塩等を用いることができる。窒素を含む塩基性化合物の例としては、第四級アンモニウム化合物、アンモニア、アミン（好ましくは水溶性アミン）等が挙げられる。リンを含む塩基性化合物の例としては、第四級ホスホニウム化合物が挙げられる。このような塩基性化合物は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0064] アルカリ金属の水酸化物の具体例としては、水酸化カリウム、水酸化ナト

リウム等が挙げられる。炭酸塩または炭酸水素塩の具体例としては、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。アミンの具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、N-(β -アミノエチル)エタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、無水ピペラジン、ピペラジン六水和物、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン、グアニジン、イミダゾールやトリアゾール等のアゾール類等が挙げられる。第四級ホスホニウム化合物の具体例としては、水酸化テトラメチルホスホニウム、水酸化テトラエチルホスホニウム等の水酸化第四級ホスホニウムが挙げられる。

[0065] 第四級アンモニウム化合物としては、テトラアルキルアンモニウム塩、ヒドロキシアлкиルトリアルキルアンモニウム塩等の第四級アンモニウム塩（典型的には強塩基）を用いることができる。かかる第四級アンモニウム塩におけるアニオン成分は、例えば、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BH_4^- 等であり得る。上記第四級アンモニウム化合物の例として、アニオンが OH^- である第四級アンモニウム塩、すなわち水酸化第四級アンモニウムが挙げられる。水酸化第四級アンモニウムの具体例としては、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、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラペンチルアンモニウムおよび水酸化テトラヘキシルアンモニウム等の水酸化テトラアルキルアンモニウム；水酸化2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム（コリンともいう。）等の水酸化ヒドロキシアлкиルトリアルキルアンモニウム；等が挙げられる。

[0066] これらの塩基性化合物のうち、例えば、アルカリ金属水酸化物、水酸化第四級アンモニウムおよびアンモニアから選択される少なくとも一種の塩基性化合物を好ましく使用し得る。なかでも水酸化テトラアルキルアンモニウム

(例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム) およびアンモニアがより好ましく、アンモニアが特に好ましい。

- [0067] 研磨用組成物全量に対する塩基性化合物の含有量は、特に制限されない。研磨レート向上等の観点から、通常は、上記含有量を0.0005重量%以上とすることが適当であり、0.001重量%以上とすることが好ましく、0.003重量%以上とすることがさらに好ましい。また、ヘイズ低減等の観点から、上記含有量は、0.1重量%未満とすることが適当であり、0.05重量%未満とすることが好ましく、0.03重量%未満（例えば0.025重量%未満）とすることがより好ましい。なお、二種以上を組み合わせる場合は、上記含有量は二種以上の塩基性化合物の合計含有量を指す。これらの含有量は、例えば、基板に供給される研磨液（ワーキングスラリー）における含有量に好ましく適用され得る。

[0068] <ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテル>

ここに開示される研磨用組成物は、アルキル基の第2級炭素がエーテル結合でポリオキシアルキレンと結合したポリオキシアルキレンアルキルエーテル（すなわち、ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテル）を含む。本明細書においてポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルとは、第2級アルコールがその水酸基の酸素原子を介してポリオキシアルキレン（POA）鎖の末端とエーテル結合している、セカンダリーアルコールアルコキシレートという。研磨用組成物に水溶性高分子と組み合わせてポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルを含有させることにより、研磨後の基板表面のヘイズをよりよく低減し得る。その理由としては、特に限定解釈されるものではないが、親水性傾向を有するPOA鎖と疎水性傾向を有する第2級アルキル基がエーテル結合で結びつくことで、親疎水性のバランスを兼ね備えたポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルが基板表面の保護性に寄与し、研磨後の基板表面のヘイズ低減効果をもたらしているものと考えられる。

- [0069] ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの分子量は、研磨される基板や研磨用組成物の組成によって異なり得るので、特定の範囲に限定されな

い。いくつかの態様では、ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの分子量は4000未満であり、好ましくは3000以下、より好ましくは2500以下、さらに好ましくは2000以下であり、1500以下であってもよく、900以下（例えば700以下）でもよい。分子量が比較的小さいポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルは、濾過性や洗浄性等の点でも有利である。また、ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの分子量は、界面活性等観点から、200以上であることが適当であり、ヘイズ低減効果等観点から250以上（例えば300以上）であることが好ましく、400以上であってもよく、500以上でもよく、600以上でもよく、800以上（例えば1000以上）でもよい。ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの分子量としては、上記GPCにより求められる重量平均分子量（Mw）または化学式から算出される分子量を採用することができる。

[0070] ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの分子中に含まれる第2級アルキル基の炭素数は、特に制限されない。第2級アルキル基の炭素数は、3以上であってもよく、5以上でもよく、7以上でもよい。表面保護性等の観点から、第2級アルキル基の炭素数は、8以上が好ましく、10以上がより好ましく、12以上がさらに好ましい。第2級アルキル基の炭素数は、27以下であってもよく、25以下でもよく、20以上でもよい。溶解性等の観点から、第2級アルキル基の炭素数は、18以下が好ましく、16以下がより好ましく、14以下がさらに好ましい。第2級アルキル基の第2級炭素に結合する2つのアルキル基は同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。第2級炭素に結合する2つのアルキル基は、それぞれ直鎖であってもよく、分岐していてもよい。

[0071] ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルに含まれるポリオキシアルキレン（POA）鎖は、オキシアルキレン単位を主繰返し単位として含むポリマー鎖である。POA鎖におけるオキシアルキレン単位の含有量は、例えば50重量%超であり、70重量%以上であってもよく、85重量%以上で

もよく、95重量%以上でもよい。POA鎖に含まれる繰返し単位の実質的に全部がオキシアルキレン単位であってもよい。

[0072] 上記アルキレンオキシドの付加モル数は、適当な分子量のポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルを得るために調整され得る。アルキレンオキシドの付加モル数の上限は特に制限されず、例えば100以下であり、80以下が適当であり、好ましくは60以下、より好ましくは40以下、さらに好ましくは30以下であり、25以下であってもよく、18以下（例えば14以下）でもよい。アルキレンオキシドの付加モル数の下限は特に制限されず、例えば3以上であり、5以上が適当であり、7以上（例えば9以上）が好ましく、10以上であってもよく、12以上でもよく、15以上（例えば20以上）でもよい。

[0073] 上記オキシアルキレン単位の例としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシブチレン単位等が挙げられる。このようなオキシアルキレン単位は、それぞれ、対応するアルキレンオキシドに由来する繰返し単位であり得る。POA鎖に含まれるオキシアルキレン単位は、一種類であってもよく、二種類以上であってもよい。例えば、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とを組み合わせる含むPOA鎖であってもよい。二種類以上のオキシアルキレン単位を含むPOA鎖において、それらのオキシアルキレン単位は、対応するアルキレンオキシドのランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよく、交互共重合体やグラフト共重合体であってもよい。

[0074] 二種類以上のオキシアルキレン単位を含むPOA鎖において、それらのオキシアルキレン単位の含有比率は特に制限されない。例えば上記アルキレンオキシドの付加モル数のうち0~100%がエチレンオキシド（EO）であってもよく、0~100%がプロピレンオキシド（PO）であってもよく、0~100%がブチレンオキシド（BO）であってもよい。例えばオキシアルキレン単位の例としてオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とを含むPOA鎖の場合、上記アルキレンオキシドの付加モル数のうちEO付加モル

数とPO付加モル数の比は、90:10~10:90の範囲でもよく、80:20~20:80の範囲でもよく、75:35~35:75の範囲でもよい。

[0075] ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。研磨用組成物におけるポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの含有量は、特に限定されない。例えば 1.0×10^{-6} 重量%以上とすることができる。ヘイズ低減等の観点から、好ましい含有量は 5.0×10^{-6} 重量%以上であり、より好ましくは 1.0×10^{-5} 重量%以上、さらに好ましくは 5.0×10^{-5} 重量%以上、例えば 1.0×10^{-4} 重量%以上である。また、洗浄性等の観点から、上記含有量を0.2重量%未満とすることが適当であり、好ましくは0.05重量%未満、より好ましくは0.01重量%未満であり、例えば0.005重量%未満であってもよく、0.001重量%未満でもよい。なお、上記研磨用組成物が二種以上のポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルを含む場合、上記含有量とは該研磨用組成物に含まれる全てのポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの合計含有量のことをいう。これらの含有量は、例えば、基板に供給される研磨液（ワーキングスラリー）における含有量に好ましく適用され得る。

[0076] ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの含有量（二種以上のポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルを含む場合にはそれらの合計量）は、砥粒との相対的關係によっても特定され得る。特に限定するものではないが、いくつかの態様において、砥粒100重量部に対するポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの含有量は、例えば0.0001重量部以上とすることができ、ヘイズ低減等の観点から0.001重量部以上とすることが適当であり、好ましくは0.005重量部以上、より好ましくは0.01重量部以上、さらに好ましくは0.05重量部以上である。また、砥粒100重量部に対するポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルの含有量は、例えば0.5重量部以下であり、0.3重量部以下でもよい。研磨用組

成物の分散安定性等の観点から、いくつかの態様において、砥粒 100 重量部に対するポリオキシアルキレン第 2 級アルキルエーテルの含有量は、0.30 重量部未満とすることが適当であり、好ましくは 0.20 重量部以下であり、0.10 重量部以下でもよい。

[0077] 水溶性高分子の含有量 W_A とポリオキシアルキレン第 2 級アルキルエーテルの含有量 W_S との重量比 (W_A/W_S) は特に制限されない。重量比 (W_A/W_S) の下限は例えば 0.01 以上とすることができ、通常は 0.05 以上が好ましく、0.1 以上がより好ましい。例えば重量比 (W_A/W_S) の下限は 1 以上であってもよく、10 以上であってもよく、20 以上であってもよい。また、重量比 (W_A/W_S) の上限は例えば 200 以下とすることができ、通常は 100 以下が好ましく、80 以下がより好ましい。

[0078] <水>

ここに開示される研磨用組成物に含まれる水としては、イオン交換水（脱イオン水）、純水、超純水、蒸留水等を好ましく用いることができる。使用する水は、研磨用組成物に含有される他の成分の働きが阻害されることを極力回避するため、例えば遷移金属イオンの合計含有量が 100 ppb 以下であることが好ましい。例えば、イオン交換樹脂による不純物イオンの除去、フィルタによる異物の除去、蒸留等の操作によって水の純度を高めることができる。なお、ここに開示される研磨用組成物は、必要に応じて、水と均一に混合し得る有機溶剤（低級アルコール、低級ケトン等）をさらに含有してもよい。研磨用組成物に含まれる溶媒の 90 体積%以上が水であることが好ましく、95 体積%以上（例えば 99～100 体積%）が水であることがより好ましい。

[0079] <その他の成分>

ここに開示される研磨用組成物は、本発明の効果が著しく妨げられない範囲で、例えば界面活性剤、有機酸、有機酸塩、無機酸、無機酸塩、キレート剤、防腐剤、防カビ剤等の、研磨用組成物（例えばシリコンウェーハの仕上げポリシング工程に用いられる研磨用組成物）に用いられ得る公知の添加剤

を、必要に応じてさらに含有してもよい。

- [0080] ここに開示される研磨用組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、任意成分として界面活性剤を含有させることができる。なお、本明細書における界面活性剤には、ポリオキシアルキレン第1級アルキルエーテル等の上記ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテル以外のポリオキシアルキレンアルキルエーテルは含まれ得るが、上記ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルは含まれない。
- [0081] 界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性のいずれのものも使用可能である。アニオン性またはノニオン性の界面活性剤が採用され得る。低起泡性やpH調整の容易性の観点から、ノニオン性の界面活性剤が用いられ得る。また、界面活性剤としては、例えば、Mwが 0.2×10^4 未満の有機化合物が用いられる。研磨液の濾過性や研磨対象物の洗浄性等の観点から界面活性剤のMwは 0.2×10^4 未満であることが好ましい。また、ここに開示される技術の好ましい一態様において、界面活性剤のMwは、100以上であり、より好ましくは200以上であり、さらに好ましくは250以上、特に好ましくは300以上である。界面活性剤のMwの増大によって研磨速度が向上する傾向がある。
- [0082] 界面活性剤としては例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のオキシアルキレン重合体；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリルエーテル脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のポリオキシアルキレン誘導体（例えば、ポリオキシアルキレン付加物）；複数種のオキシアルキレンの共重合体（例えば、ジブロック型共重合体、トリブロック型共重合体、ランダム型共重合体、交互共重合体）；等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。上記界面活性剤としては、ポリオキシアルキレン構造を含有する界面活性剤を含み得る。界面活性剤は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ用い

ることができる。

[0083] ここに開示される研磨用組成物が界面活性剤を含む場合、その含有量は、本発明の効果を著しく阻害しない範囲であれば特に制限はない。砥粒 100 重量部に対する界面活性剤の含有量は、例えば 20 重量部以下であり、10 重量部未満であってもよく、3 重量部未満でもよく、1 重量部未満でもよく、0.3 重量部未満（例えば 0.1 重量部未満）でもよい。ここに開示される研磨用組成物は、上記界面活性剤を実質的に含まない態様で好ましく実施され得る。

[0084] 有機酸およびその塩、ならびに無機酸およびその塩は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせる用いることができる。有機酸の例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸、安息香酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸、イタコン酸、クエン酸、シュウ酸、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、グリコール酸、マロン酸、グルコン酸、アラニン、グリシン、乳酸、ヒドロキシエチリデンニリン酸（HEDP）、メタンスルホン酸等の有機スルホン酸、ニトリロトリス（メチレンリン酸）（NTMP）、ホスホノブタントリカルボン酸（PBTC）等の有機ホスホン酸等が挙げられる。有機酸塩の例としては、有機酸のアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）やアンモニウム塩等が挙げられる。無機酸の例としては、塩酸、リン酸、硫酸、ホスホン酸、硝酸、ホスフィン酸、ホウ酸、炭酸等が挙げられる。無機酸塩の例としては、無機酸のアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）やアンモニウム塩が挙げられる。

[0085] 上記キレート剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせる用いてもよい。上記キレート剤の例としては、アミノカルボン酸系キレート剤および有機ホスホン酸系キレート剤が挙げられる。キレート剤の好適例としては、例えばエチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）およびジエチレントリアミン五酢酸が挙げられる。上記防腐剤および防カビ剤の例としては、イソチアゾリン系化合物、パラオキシ安息香酸エステル類、フェノキシエタノール等

が挙げられる。

[0086] ここに開示される研磨用組成物は、酸化剤を実質的に含まないことが好ましい。研磨用組成物中に酸化剤が含まれていると、当該研磨用組成物が基板（例えばシリコンウェーハ）に供給されることで該基板の表面が酸化されて酸化膜が生じ、これにより研磨レートが低下してしまうことがあり得るためである。ここでいう酸化剤の具体例としては、過酸化水素（ H_2O_2 ）、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム等が挙げられる。なお、研磨用組成物が酸化剤を実質的に含まないとは、少なくとも意図的には酸化剤を含有させないことをいう。したがって、原料や製法等に由来して微量（例えば、研磨用組成物中における酸化剤のモル濃度が 0.0005 モル/L 以下、好ましくは 0.0001 モル/L 以下、より好ましくは 0.00001 モル/L 以下、特に好ましくは 0.000001 モル/L 以下）の酸化剤が不可避免的に含まれている研磨用組成物は、ここでいう酸化剤を実質的に含有しない研磨用組成物の概念に包含され得る。

[0087] < pH >

ここに開示される研磨用組成物の pH は特に限定されず、基板や砥粒種等に応じて適当な pH が採用され得る。いくつかの態様において、研磨用組成物の pH は 8.0 以上が適当であり、好ましくは 8.5 以上、より好ましくは 9.0 以上である。研磨用組成物の pH が高くなると、研磨能率が向上する傾向にある。一方、砥粒（例えばシリカ粒子）の溶解を防いで機械的な研磨作用の低下を抑制する観点から、研磨用組成物の pH は、通常、 12.0 以下であることが適当であり、 11.0 以下であることが好ましく、 10.8 以下であることがより好ましく、 10.5 以下であることがさらに好ましい。

[0088] なお、ここに開示される技術において、研磨用組成物の pH は、pH メーター（例えば、堀場製作所製のガラス電極式水素イオン濃度指示計（型番 F-72））を使用し、標準緩衝液（フタル酸塩 pH 緩衝液 pH : 4.01 （ 25°C ）、中性リン酸塩 pH 緩衝液 pH : 6.86 （ 25°C ）、炭酸塩

pH緩衝液 pH: 10.01 (25℃)) を用いて3点校正した後で、ガラス電極を測定対象の組成物に入れて、2分以上経過して安定した後の値を測定することにより把握することができる。

[0089] <研磨液>

ここに開示される研磨用組成物は、典型的には該研磨用組成物を含む研磨液の形態で基板の表面上に供給され、その基板の研磨に用いられる。上記研磨液は、例えば、ここに開示されるいずれかの研磨用組成物を希釈（典型的には、水により希釈）して調製されたものであり得る。あるいは、該研磨用組成物をそのまま研磨液として使用してもよい。すなわち、ここに開示される技術における研磨用組成物の概念には、基板に供給されて該基板の研磨に用いられる研磨液（ワーキングスラリー）と、希釈して研磨液として用いられる濃縮液（研磨液の原液）との双方が包含される。ここに開示される研磨用組成物を含む研磨液の他の例として、該組成物のpHを調整してなる研磨液が挙げられる。

[0090] <濃縮液>

ここに開示される研磨用組成物は、基板に供給される前には濃縮された形態（すなわち、研磨液の濃縮液の形態）であってもよい。このように濃縮された形態の研磨用組成物は、製造、流通、保存等の際における利便性やコスト低減等の観点から有利である。濃縮倍率は特に限定されず、例えば、体積換算で2倍～100倍程度とすることができ、通常は5倍～50倍程度（例えば10倍～40倍程度）が適当である。

このような濃縮液は、所望のタイミングで希釈して研磨液（ワーキングスラリー）を調製し、該研磨液を基板に供給する態様で使うことができる。上記希釈は、例えば、上記濃縮液に水を加えて混合することにより行うことができる。

[0091] また、希釈して研磨に用いられる研磨用組成物（すなわち濃縮液）の場合、上記濃縮液における砥粒の含有量は、例えば25重量%以下とすることができる。研磨用組成物の分散安定性や濾過性等の観点から、通常、上記含有

量は、好ましくは20重量%以下であり、より好ましくは15重量%以下である。好ましい一態様において、砥粒の含有量を10重量%以下としてもよく、5重量%以下としてもよい。また、製造、流通、保存等の際における利便性やコスト低減等の観点から、濃縮液における砥粒の含有量は、例えば0.1重量%以上とすることができ、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは0.7重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上である。

[0092] <研磨用組成物の調製>

ここに開示される技術において使用される研磨用組成物は、一剤型であってもよく、二剤型を始めとする多剤型であってもよい。例えば、研磨用組成物の構成成分のうち少なくとも砥粒を含むパートAと、残りの成分の少なくとも一部を含むパートBとを混合し、これらを必要に応じて適切なタイミングで混合および希釈することにより研磨液が調製されるように構成されていてもよい。

[0093] 研磨用組成物の調製方法は特に限定されない。例えば、翼式攪拌機、超音波分散機、ホモミキサー等の周知の混合装置を用いて、研磨用組成物を構成する各成分を混合するとよい。これらの成分を混合する態様は特に限定されず、例えば全成分を一度に混合してもよく、適宜設定した順序で混合してもよい。

[0094] <用途>

ここに開示される研磨用組成物は、種々の材質および形状を有する基板の研磨に適用され得る。基板の材質は、例えば、シリコン、アルミニウム、ニッケル、タングステン、銅、タンタル、チタン、ステンレス鋼等の金属もしくは半金属、またはこれらの合金；石英ガラス、アルミノシリケートガラス、ガラス状カーボン等のガラス状物質；アルミナ、シリカ、サファイア、窒化ケイ素、窒化タンタル、炭化チタン等のセラミック材料；炭化ケイ素、窒化ガリウム、ヒ化ガリウム等の化合物半導体基板材料；ポリイミド樹脂等の樹脂材料；等であり得る。これらのうち複数の材質により構成された基板であってもよい。基板の形状は特に制限されない。ここに開示される研磨用組

成物は、例えば、板状や多面体状等の、平面を有する基板の研磨、もしくは基板の端部の研磨（例えばウェーハエッジの研磨）に適用され得る。

[0095] ここに開示される研磨用組成物は、シリコンからなる表面の研磨（典型的にはシリコンウェーハの研磨）に特に好ましく使用され得る。ここでいうシリコンウェーハの典型例はシリコン単結晶ウェーハであり、例えば、シリコン単結晶インゴットをスライスして得られたシリコン単結晶ウェーハである。

[0096] ここに開示される研磨用組成物は、基板（例えばシリコンウェーハ）のポリシング工程に好ましく適用することができる。基板には、ここに開示される研磨用組成物によるポリシング工程の前に、ラッピングやエッチング等の、ポリシング工程より上流の工程において基板に適用され得る一般的な処理が施されていてもよい。

[0097] ここに開示される研磨用組成物は、基板（例えばシリコンウェーハ）の仕上げ工程またはその直前のポリシング工程に用いることが効果的であり、仕上げポリシング工程における使用が特に好ましい。ここで、仕上げポリシング工程とは、目的物の製造プロセスにおける最後のポリシング工程（すなわち、その工程の後にはさらなるポリシングを行わない工程）を指す。ここに開示される研磨用組成物は、また、仕上げポリシングよりも上流のポリシング工程（粗研磨工程と最終研磨工程との間の予備研磨工程を指す。典型的には少なくとも1次ポリシング工程を含み、さらに2次、3次・・・等のポリシング工程を含み得る。）、例えば仕上げポリシングの直前に行われるポリシング工程に用いられてもよい。

[0098] ここに開示される研磨用組成物は、例えば、上流の工程によって表面粗さ $0.01\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の表面状態に調製されたシリコンウェーハのポリシング（典型的には仕上げポリシングまたはその直前のポリシング）への適用が効果的である。仕上げポリシングへの適用が特に好ましい。基板の表面粗さ R_a は、例えば、Schmitt Measurement System Inc. 社製のレーザースキャン式表面粗さ計「TMS-3000WRC」を用いて測定することができ

る。

[0099] <研磨>

ここに開示される研磨用組成物は、例えば以下の操作を含む態様で、基板の研磨に使用することができる。以下、ここに開示される研磨用組成物を用いて基板としてのシリコンウェーハを研磨する方法の好適な一態様につき説明する。

すなわち、ここに開示されるいずれかの研磨用組成物を含む研磨液を用意する。上記研磨液を用意することには、研磨用組成物に濃度調整（例えば希釈）、pH調整等の操作を加えて研磨液を調製することが含まれ得る。あるいは、研磨用組成物をそのまま研磨液として使用してもよい。

[0100] 次いで、その研磨液を基板に供給し、常法により研磨する。例えば、シリコンウェーハの仕上げ研磨を行う場合、典型的には、ラッピング工程を経たシリコンウェーハを一般的な研磨装置にセットし、該研磨装置の研磨パッドを通じて上記シリコンウェーハの研磨対象面に研磨液を供給する。典型的には、上記研磨液を連続的に供給しつつ、シリコンウェーハの研磨対象面に研磨パッドを押しつけて両者を相対的に移動（例えば回転移動）させる。かかる研磨工程を経て基板の研磨が完了する。

[0101] 上記研磨工程に使用される研磨パッドは、特に限定されない。例えば、発泡ポリウレタンタイプ、不織布タイプ、スウェードタイプ等の研磨パッドを用いることができる。各研磨パッドは、砥粒を含んでもよく、砥粒を含まなくてもよい。通常は、砥粒を含まない研磨パッドが好ましく用いられる。

[0102] ここに開示される研磨用組成物を用いて研磨された基板は、典型的には洗浄される。洗浄は、適当な洗浄液を用いて行うことができる。使用する洗浄液は特に限定されず、例えば、半導体等の分野において一般的なSC-1洗浄液（水酸化アンモニウム（ NH_4OH ）と過酸化水素（ H_2O_2 ）と水（ H_2O ）との混合液）、SC-2洗浄液（ HCl と H_2O_2 と H_2O との混合液）等を用いることができる。洗浄液の温度は、例えば室温（典型的には約 15°C ～ 25°C ）以上、約 90°C 程度までの範囲とすることができる。洗浄効果を

向上させる観点から、50℃～85℃程度の洗浄液を好ましく使用し得る。

[0103] 上述したように、ここに開示される技術には、上述したいずれかの研磨方法によるポリシング工程（好ましくは仕上げポリシング）を含む研磨物の製造方法（例えば、シリコンウェーハの製造方法）および該方法により製造された研磨物（例えばシリコンウェーハ）の提供が含まれ得る。

実施例

[0104] 以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明にかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の説明において「部」および「%」は、特に断りがない限り重量基準である。

[0105] <研磨用組成物の調製>

（実施例1）

砥粒、水溶性高分子、塩基性化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよび脱イオン水を混合して、本例に係る研磨用組成物の濃縮液を調製した。砥粒としてはコロイダルシリカ（平均一次粒子径：27 nm）を使用し、水溶性高分子としては重量平均分子量が約 2.8×10^5 のヒドロキシエチルセルロース（HEC）を使用し、塩基性化合物としてはアンモニアを使用した。ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、第2級アルキル基の炭素数が約13であり、表1に示す値の分子量を有し、表1に示すアルキレンオキシド付加モル数のポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルを使用した。本例におけるポリオキシアルキレンアルキルエーテルのオキシアルキレン単位はオキシエチレン単位である。得られた研磨用組成物の濃縮液を脱イオン水（DIW）で体積比20倍に希釈することにより、砥粒の濃度を0.175%、水溶性高分子の濃度を0.0088%、塩基性化合物の濃度を0.005%、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの濃度を0.00015%とする、本例に係る研磨用組成物を得た。

[0106] （実施例2～4）

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとして、表1に示す値の分子量を有し、表1に示すアルキレンオキシド付加モル数のポリオキシアルキレン第

2級アルキルエーテルを使用したこと以外は実施例1と同様にして、各例に係る研磨用組成物を調製した。各例においてポリオキシアルキレンアルキルエーテルの第2級アルキル基の炭素数は約13であり、オキシアルキレン単位はオキシエチレン単位およびオキシプロピレン単位である。

[0107] (比較例1)

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとして、第1級アルキル基の炭素数が約10であり、分子量378を有するエチレンオキシド付加モル数5のポリオキシアルキレン第1級アルキルエーテルを使用したこと以外は実施例1と同様にして、本例に係る研磨用組成物を調製した。

[0108] (実施例5～7)

水溶性高分子として、重量平均分子量が約 7.0×10^4 のポリビニルアルコール（以下「PVA」と表記）を使用したことと、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとして、表2に示す値の分子量を有し、表2に示すアルキレンオキシド付加モル数のポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルを使用したこと以外は実施例1と同様にして、各例に係る研磨用組成物を調製した。各例においてポリオキシアルキレンアルキルエーテルの第2級アルキル基の炭素数は約13であり、オキシアルキレン単位はオキシエチレン単位である。

[0109] (実施例8、9)

水溶性高分子として、重量平均分子量が約 7.0×10^4 のPVAを使用したことと、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとして、表2に示す値の分子量を有し、表2に示すアルキレンオキシド付加モル数のポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルを使用したこと以外は実施例1と同様にして、各例に係る研磨用組成物を調製した。各例においてポリオキシアルキレンアルキルエーテルの第2級アルキル基の炭素数は約13であり、オキシアルキレン単位はオキシエチレン単位およびオキシプロピレン単位である。

[0110] (比較例2)

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに代えて、アルキレンオキシド付

加モル数が190で、分子量が約3000であるポリアルキレンオキシドを使用し、その含有量を0.00125%としたこと以外は実施例5と同様に、本例に係る研磨用組成物を調製した。本例においてポリアルキレンオキシドのオキシアルキレン単位はオキシエチレン単位およびオキシプロピレン単位である。

[0111] (比較例3)

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとして、第1級アルキル基の炭素数が約10であり、分子量378を有するエチレンオキシド付加モル数5のポリオキシアルキレン第1級アルキルエーテルを使用したこと以外は実施例5と同様に、本例に係る研磨用組成物を調製した。

[0112] <シリコンウェーハの研磨>

基板として、ラッピングおよびエッチングを終えた直径200mmの市販シリコン単結晶ウェーハ（伝導型：P型、結晶方位：<100>、COP（Crystal Originated Particle：結晶欠陥）フリー）を下記の研磨条件1により予備ポリシングしたシリコンウェーハを用意した。予備ポリシングは、脱イオン水中に砥粒（平均一次粒子径が42nmのコロイダルシリカ）1.0%および水酸化カリウム0.068%を含む研磨液を使用して行った。

[0113] [研磨条件1]

研磨装置：株式会社岡本工作機械製作所製の枚葉研磨装置 型式「PNX-322」

研磨荷重：15kPa

定盤の回転速度：30rpm

ヘッド（キャリア）の回転速度：30rpm

研磨パッド：フジボウ愛媛株式会社製 製品名「FP55」

予備研磨液の供給レート：550mL/min

予備研磨液の温度：20℃

定盤冷却水の温度：20℃

研磨時間：3 m i n

[0114] 上記で調製した各例に係る研磨用組成物を研磨液として使用し、上記予備ポリシング後のシリコンウェーハを下記の研磨条件2により研磨した。

[0115] [研磨条件2]

研磨装置：株式会社岡本工作機械製作所製の枚葉研磨装置 型式「PNX-322」

研磨荷重：15 k P a

定盤の回転速度：30 r p m

ヘッド（キャリア）の回転速度：30 r p m

研磨パッド：フジボウ愛媛株式会社製 製品名「POLYPAS27NX」

研磨液の供給レート：400 m L / m i n

研磨液の温度：20℃

定盤冷却水の温度：20℃

研磨時間：4 m i n

[0116] 研磨後のシリコンウェーハを研磨装置から取り外し、 NH_4OH （29%）： H_2O_2 （31%）：脱イオン水（DIW）＝1：1：12（体積比）の洗浄液を用いて洗浄した（SC-1洗浄）。具体的には、第1および第2の2つの洗浄槽を用意し、それらの洗浄槽の各々に上記洗浄液を収容して60℃に保持した。研磨後のシリコンウェーハを第1の洗浄槽に5分浸漬し、その後超純水に浸漬して超音波を付与するリンス槽を経て、第2の洗浄槽に5分浸漬した後、超純水に浸漬して超音波を付与するリンス槽を経て、スピンドライヤーを用いて乾燥させた。

[0117] <ヘイズ測定>

洗浄後のシリコンウェーハ表面につき、ケーエルエー・テンコール社製のウェーハ検査装置、商品名「Surfscan SP2^{XP}」を用いて、DWOモードでヘイズ（ppm）を測定した。得られた結果を、比較例1についてのヘイズ値を100%とする相対値（ヘイズ比）に換算して表1に、比較例

3についてのヘイズ値を100%とする相対値（ヘイズ比）に換算して表2に、それぞれ示した。ヘイズ比が100%未満であれば、ヘイズ改善効果が有意に確認できるといえ、ヘイズ比の値が小さいほど、ヘイズ改善効果が高いことを示している。

[0118] [表1]

サンプル	水溶性 高分子	表1 ポリオキシアルキレンアルキルエーテル				ヘイズ比 DWO [%]
		含有量 [重量%]	アルキル 級数	アルキレンオキシド 付加モル数	分子量	
実施例1	HEC	0.00015	2級	50	約2350	93
実施例2		0.00015	2級	10	約600	91
実施例3		0.00015	2級	16	約940	91
実施例4		0.00015	2級	14	約830	87
比較例1		0.00015	1級	5	378	100

[0119] [表2]

サンプル	水溶性 高分子	表2 ポリオキシアルキレンアルキルエーテル				ヘイズ比 DWO [%]
		含有量 [重量%]	アルキル 級数	アルキレンオキシド 付加モル数	分子量	
実施例5	PVA	0.00015	2級	7	約460	83
実施例6		0.00015	2級	9	約550	79
実施例7		0.00015	2級	12	約680	86
実施例8		0.00015	2級	10	約600	79
実施例9		0.00015	2級	24	約1400	73
比較例2		0.00125	-	190	約3000	126
比較例3		0.00015	1級	5	378	100

[0120] 表1 および表2に示されるように、ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルを使用した実施例1～9の研磨用組成物は、ポリオキシアルキレン第1級アルキルエーテルを使用した比較例1および3の研磨用組成物に比べて、優れたヘイズ改善効果を示した。また、実施例5～9の研磨用組成物は、ポリオキシアルキレン第2級アルキルエーテルに代えてポリアルキレンオキシドを使用した比較例2の研磨用組成物に比べて、優れたヘイズ改善効果を示した。

上記の結果から、砥粒、水溶性高分子、塩基性化合物および水を含み、さらに、アルキル基の第2級炭素がエーテル結合でポリオキシアルキレンと結合したポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含む研磨用組成物によると、研磨後の基板の表面品質を向上させ得ることがわかる。

[0121] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 砥粒、水溶性高分子、塩基性化合物および水を含み、
アルキル基の第2級炭素がエーテル結合でポリオキシアルキレンと結合したポリオキシアルキレンアルキルエーテルをさらに含む、研磨用組成物。
- [請求項2] 前記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの分子量は4000未満である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの含有量は0.01重量％未満である、請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 前記砥粒としてシリカ粒子を含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] シリコンウェーハの研磨に用いられる、請求項1から4のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/005409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09G1/02 (2006.01) i, C09K3/14 (2006.01) i, B24B37/00 (2012.01) i, H01L21/304 (2006.01) i
FI: C09K3/14 550Z, C09G1/02, B24B37/00 H, H01L21/304 622D, C09K3/14 550D
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)

Int. Cl. C09G1/02, C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 2018/124226 A1 (NITTA HAAS INCORPORATED) 05 July 2018, claims 2, 4, paragraph [0032], examples 14-16, tables 3, 4	1-5
X	JP 2006-160964 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 22 June 2006, claim 2, paragraph [0032], examples 5-6, table 1	1-2
A		3-5
X	WO 2020/013332 A1 (NIHON CABOT MICROELECTRONICS KK) 16 January 2020, claims 1-3, paragraphs [0013], [0031], examples 14-17, table 1	1-5

☐ 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
23.04.2021

Date of mailing of the international search report
11.05.2021

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/005409

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/124226 A1	05.07.2018	CN 110023449 A KR 10-2019-0098152 A TW 201831645 A (Family: none)	
JP 2006-160964 A	22.06.2006		
WO 2020/013332 A1	16.01.2020	JP 2020-13824 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09G 1/02(2006.01)i; C09K 3/14(2006.01)i; B24B 37/00(2012.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: C09K3/14 550Z; C09G1/02; B24B37/00 H; H01L21/304 622D; C09K3/14 550D		
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）） C09G1/02; C09K3/14; B24B37/00; H01L21/304 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 2018/124226 A1 (ニッタ・ハース株式会社) 05.07.2018 (2018-07-05) 請求項 2, 4, [0032]、実施例 14-16、表 3-4	1-5
X A	JP 2006-160964 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 22.06.2006 (2006-06-22) 請求項 2, [0032]、実施例 5-6、表 1	1-2 3-5
X	WO 2020/013332 A1 (日本キャボット・マイクロエレクトロニクス株式会社) 16.01.2020 (2020-01-16) 請求項 1-3, [0013]、[0031]、実施例 14-17、表 1	1-5
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 23.04.2021		国際調査報告の発送日 11.05.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		権限のある職員（特許庁審査官） 柴田 啓二 4V 5810 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/005409

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/124226	A1	05.07.2018	CN	110023449	A	
				KR	10-2019-0098152	A	
				TW	201831645	A	
JP	2006-160964	A	22.06.2006	(ファミリーなし)			
WO	2020/013332	A1	16.01.2020	JP	2020-13824	A	