

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203749 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
C09G 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011096
- (22) 国際出願日: 2024年3月21日(21.03.2024)
- (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 2023-056598 2023年3月30日(30.03.2023) 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: 古本 有加里 (KOMOTO, Yukari);
〒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). 百田 怜史(MOMOTA, Satoshi);
〒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). 市坪 大輝(ICHITSUBO, Taiki);
〒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 弁理士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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: Provided is a polishing composition with which surface roughness after polishing can be improved. Also provided is a polishing composition used for polishing a surface composed of a silicon material. This polishing composition comprises abrasive grains and a water-soluble polymer, wherein the abrasive grains includes organic particles. In some aspects, the organic particles may be one or more types of particles selected from among an acrylic resin, a styrene resin, a styrene-acrylic resin, a polyamide resin, a polyimide resin, an epoxy resin, a polyester resin, a polyurethane resin, a phenolic resin, a melamine resin, a benzoguanamine resin, a polyethersulfone resin, and a polytetrafluoroethylene resin.

(57) 要約: 研磨後の表面粗さを改善させ得る研磨用組成物を提供する。シリコン材料からなる表面の研磨に用いられる研磨用組成物が提供される。上記研磨用組成物は、砥粒と、水溶性高分子とを含み、上記砥粒は、有機粒子を含む。いくつかの態様において、上記有機粒子は、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレン・アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリテトラフルオロエチレン樹脂のなかから選択される1種または2種以上の粒子であり得る。

WO 2024/203749 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、2023年3月30日に出版された日本国特許出願2023-56598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] 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、半導体装置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。シリコンウェーハ等の半導体基板その他の基板を研磨する用途で使用する研磨用組成物に関する技術文献として、特許文献1が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許第6446590号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述するようなシリコンウェーハ等の半導体基板その他の基板の研磨では従来、加工力を高める目的で、機械的研磨作用を有する砥粒が利用されている。特にシリコンウェーハの研磨では、適切な加工力に加えて、良好な品質を有する研磨面を実現させ得る砥粒として、シリカ粒子等の無機粒子が選択されて利用されることが一般的である。一方で、近年の高品質な研磨面を求める要望に応じて、研磨後の表面粗さをより一層低減させる等、研磨面の品質をさらに改善させ得る研磨用組成物を提供することができれば有益である

。

[0005] そこで本発明は、研磨後の表面粗さを改善させ得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、シリコン材料からなる表面の研磨に用いられる研磨用組成物が提供される。上記研磨用組成物は、砥粒と、水溶性高分子とを含み、上記砥粒は有機粒子を含む。有機粒子はシリカ粒子等の無機粒子に比べて、硬度が低く軟らかい傾向にある。このような有機粒子を砥粒として含み、さらに研磨面の保護作用を有する水溶性高分子を合わせて使用する研磨用組成物によると、シリコン材料からなる表面の研磨において、研磨面の表面粗さが低減（改善）しやすい。なお、シリコン材料からなる表面の研磨において、研磨面の表面粗さ低減は、研磨面のヘイズ低減により評価することができる。したがって、上記構成の研磨用組成物によると、シリコン材料からなる表面の研磨において、研磨面のヘイズ低減が実現しやすい、とも言える。

[0007] いくつかの態様において、上記有機粒子は、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレン・アクリル樹脂、ナイロン樹脂等のポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリテトラフルオロエチレン樹脂のなかから選択される1種または2種以上の粒子である。かかる有機粒子を砥粒として含む構成によると、ここに開示される技術による効果は好ましく実現され得る。

[0008] いくつかの態様において、上記有機粒子の平均粒子径は5 μ m未満である。上記上限値未満の有機粒子を用いると、研磨用組成物における砥粒分散性が向上しやすい。

[0009] いくつかの態様において、上記研磨用組成物は、上記水溶性高分子としてビニルアルコール系ポリマーを含む。かかる水溶性高分子と、砥粒としての有機粒子とを含む構成において、本願発明の効果は好ましく実現され得る。

[0010] いくつかの態様において、上記水溶性高分子の含有量は、上記砥粒100

重量部に対して、0.5重量部以上10重量部以下である。

[0011] いくつかの態様において、上記研磨用組成物は、塩基性化合物をさらに含む。かかる研磨用組成物によると、塩基性化合物の化学的研磨作用により、研磨対象物は効率よく研磨される傾向にある。

[0012] いくつかの態様において、上記研磨用組成物は、界面活性剤をさらに含む。かかる構成によると、研磨後の表面品質はより改善される傾向にある。好ましい一態様において、上記界面活性剤はノニオン性界面活性剤である。

[0013] ここに開示される研磨用組成物は、濃縮液であり得る。ここに開示される研磨用組成物は、濃縮液で製造、流通、保存され得る。

[0014] いくつかの態様において、上記研磨用組成物を用いてシリコン材料からなる表面を研磨することを含む研磨方法が提供される。上記研磨方法によると、研磨レートを維持しつつ、高品位の表面を実現できる。

発明を実施するための形態

[0015] 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。

[0016] 本明細書において「有機粒子」とは、有機物を含む粒子である。いくつかの好ましい態様において、上記有機粒子は、有機物を主成分として含む粒子である。ここで本明細書において「主成分」とは全体の50重量%を超える成分を指す。上記有機粒子は、25℃の水に対する溶解度が5g/100mL以下であり得る。上記有機物は、炭素を含むポリマー（典型的には樹脂）であり得る。

[0017] <砥粒>

ここに開示される研磨用組成物は、砥粒として有機粒子を含むことを特徴とする。研磨用組成物に砥粒を含ませることで、砥粒含有による機械的研磨作用に基づき、研磨レートを向上することができる。有機粒子を砥粒として

用いることにより表面粗さが低減する理由としては、特に限定されないが、以下のように考えられる。有機粒子は、シリカ粒子等の無機粒子に比べて、硬度が低く柔らかい傾向にある。このような有機粒子を砥粒として用いることにより、研磨において研磨面と砥粒が接触する際に研磨面に与えられるダメージが低減し、研磨後の表面粗さが低減しやすいと考えられる。

[0018] 有機粒子は、主成分として、炭素を含むポリマー（典型的には樹脂）により構成されていることが好ましい。有機粒子を構成する材料としては、熱可塑性樹脂でもよく、熱硬化性樹脂でもよい。

熱可塑性樹脂としては、汎用樹脂；エンジニアリング樹脂；等が挙げられる。上記汎用樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；ポリエチレンー酢酸ビニル樹脂；ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸等のアクリル樹脂；スチレン樹脂；スチレン・アクリル樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）等の飽和ポリエステル樹脂；塩化ビニル樹脂；等が挙げられる。上記エンジニアリング樹脂は、汎用エンジニアリング樹脂でもよく、スーパーエンジニアリング樹脂でもよい。汎用エンジニアリング樹脂としては、ナイロン樹脂等のポリアミド樹脂；ポリアセタール樹脂；ポリカーボネート樹脂；等が挙げられる。スーパーエンジニアリング樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂等のフッ素樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリエーテルスルホン（PES）樹脂；熱可塑性ポリイミド樹脂；等が挙げられる。

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂；メラミン樹脂；アミノ樹脂；エポキシ樹脂；尿素樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ポリウレタン樹脂；熱硬化性ポリイミド樹脂；ベンゾグアナミン樹脂；等が挙げられる。

[0019] 有機粒子を構成する材料としては、付加重合系樹脂でもよく、縮合重合系樹脂でもよく、その他の潤滑性樹脂でもよい。付加重合系樹脂としては、アクリル樹脂；スチレン樹脂；スチレン・アクリル樹脂；等が挙げられる。縮合重合系樹脂としては、ナイロン樹脂等のポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；エポキシ樹脂；ポリエステル樹脂；ポリウレタン樹脂；フェノール樹脂；

メラミン樹脂；ベンゾグアナミン樹脂；ポリエーテルスルホン樹脂；等が挙げられる。その他の潤滑性樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等が挙げられる。

[0020] 有機粒子としては、これらの材料からなる粒子のうちの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。いくつかの態様において、有機粒子として、（メタ）アクリル酸エステルを単量体成分として含むアクリル樹脂を用いることが好ましい。

[0021] 有機粒子は、電荷を帯びた粒子であってもよいし、電荷を帯びていない粒子であってもよい。有機粒子としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性のいずれの粒子も使用可能である。有機粒子の表面には、アニオン系、カチオン系、両性系、および非イオン系官能基から選択される少なくとも1種の官能基が導入されていてもよい。アニオン系官能基としては、例えば、カルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型、リン酸エステル型等が挙げられ、カチオン系官能基としては、例えば、アミン塩型、第4級アンモニウム塩型等が挙げられる。両性系官能基としては、例えば、アルカノールアミド型、カルボキシベタイン型、およびグリシン型等が挙げられ、非イオン系官能基としては、例えば、エーテル型、エステル型等が挙げられる。

[0022] いくつかの態様において、有機粒子を構成する材料は、アニオン系アクリル樹脂またはカチオン系アクリル樹脂である。また、他のいくつかの態様において、有機粒子を構成する材料は、アニオン系スチレン・アクリル樹脂である。

[0023] また、有機粒子を構成する材料としての樹脂としては、主剤と硬化剤を混合して反応させた架橋物である樹脂（架橋樹脂）および非架橋の樹脂（非架橋樹脂）のいずれの樹脂であってもよい。主剤としては、上記樹脂（例えばアクリル樹脂）が用いられる。硬化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、アルキルエーテル化メラミン樹脂等が用いられる。いくつかの態様において、有機粒子を構成する材料は、架橋アクリル樹脂または非架橋アクリル樹脂である。また、他

のいくつかの態様において、有機粒子を構成する材料は、架橋スチレン・アクリル樹脂または非架橋スチレン・アクリル樹脂である。

[0024] 有機粒子は、公知の方法を用いて調製したものを用いてもよいし、種々のメーカーから入手可能な市販品のなかから、粒子径、形状、性状等が基板等の研磨対象物（典型的にはシリコンウェーハ）を研磨するための砥粒として好適であるものを選択して用いることができる。例えば、アクリル樹脂粒子は、日本ペイント、D I C、アイカ工業等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。スチレン樹脂粒子は、日本ペイント等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。スチレン・アクリル樹脂粒子は、日本触媒、日本ペイント等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。ナイロン樹脂粒子は、東レ等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。エポキシ樹脂粒子は、東レ等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。飽和ポリエステル樹脂粒子は、ユニチカ、積水化成工業等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。ポリウレタン樹脂粒子は、アイカ工業等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。フェノール樹脂粒子は、エア・ウォーター、住友ベークライト等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。ベンゾグアナミン樹脂粒子は、日本触媒等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。P E S樹脂粒子は、日本材料技研等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。P T F E樹脂粒子は、テクノケミカル等から入手可能な市販品のなかから選択して用いることができる。このような砥粒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] 有機粒子の平均粒子径は特に限定されない。研磨用組成物における粒子分散性等の観点から、有機粒子の平均粒子径は、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満（例えば $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下）、より好ましくは 500 nm 以下、さらに好ましくは 400 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、有機粒子の平均粒子径は、 300 nm 以下でもよく、 200

n m以下でもよく、180 n m以下でもよく、165 n m以下でもよく、150 n m以下でもよい。研磨レート等の観点から、有機粒子の平均粒子径は15 n m以上が好ましく、20 n m以上がより好ましく、さらに好ましくは50 n m以上であり、75 n m以上でもよい。

[0026] 有機粒子の平均粒子径の測定方法としては、特に限定されず、粒径に応じて適切な公知の方法が用いられ得る。有機粒子の平均粒子径としては、例えば、レーザー回折散乱法で測定された粒度分布におけるメジアン径を採用することができる。また、市販品の有機粒子を用いる場合は、有機粒子の平均粒子径としてはメーカー公称値（カタログ値）を採用することができる。

[0027] いくつかの態様において、有機粒子は分散体、エマルション、粉体等の形態のものを用いることができる。研磨用組成物における粒子分散性の観点から、ここに開示される技術の好ましい一態様において、有機粒子としては水分散体の形態のものを用いることができる。

[0028] ここに開示される研磨用組成物は、発明の効果が著しく妨げられない範囲で、砥粒として有機粒子以外の粒子（以下「非有機粒子」ともいう。）を含んでもよい。非有機粒子の例としては、無機粒子が挙げられる。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。このような非有機粒子は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。いくつかの態様において、非有機粒子としてはシリカ粒子（典型的にはコロイダルシリカ）が用いられ得る。

[0029] いくつかの好ましい態様において、砥粒としての有機粒子と無機粒子は、組み合わせて用いられる。有機粒子と無機粒子とを組み合わせ用いることにより、無機粒子のみを用いる場合に比べて、研磨後の表面粗さが低減され

やすい。また、有機粒子と無機粒子とを組み合わせると、有機粒子のみを用いる場合に比べて、研磨後の欠陥が低減しやすい傾向にある。有機粒子と無機粒子を併用する場合において、無機粒子としてはここに開示される無機粒子の具体例から選択される1種または2種以上が好適に用いられ得る。いくつかの態様において、無機粒子としては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。

[0030] 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、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせると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、無機粒子としては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。無機粒子としてのコロイダルシリカは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせると用いることができる。

[0031] 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、例えば2.2以下である。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。

[0032] 有機粒子とともに用いられる無機粒子（典型的にはシリカ粒子、好適にはコロイダルシリカ）の平均一次粒子径は特に限定されないが、研磨レート等の観点から、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、上記無機粒子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50nm以下、さらに好ましくは45nm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、上記無機粒子の平均一次粒子径は、43nm以下でもよく、40nm未満でもよく、38nm未満でもよく、35nm未満でもよく、32nm未満でもよく、30nm未満でもよい。

[0033] なお、本明細書において無機粒子の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）＝ $6000 / (\text{真密度 (g/cm}^3) \times \text{BET値 (m}^2/\text{g)})$ 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。

[0034] 有機粒子とともに用いられる無機粒子（典型的にはシリカ粒子、好適にはコロイダルシリカ）の平均二次粒子径は特に限定されず、例えば15nm～300nm程度の範囲から適宜選択し得る。研磨レート向上の観点から、上記平均二次粒子径は30nm以上であることが好ましく、35nm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40nm以上であってもよく、42nm以上でもよく、好ましくは44nm以上でもよい。また、上記平均二次粒子径は、通常、250nm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。

[0035] なお、本明細書において無機粒子の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。上記平均二次粒子径は、例えば、日機装社製の製品名「ナノトラック 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。

[0036] 無機粒子（典型的にはシリカ粒子、好適にはコロイダルシリカ）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シリカ粒子を好ましく採用し得る。

[0037] 特に限定するものではないが、無機粒子(典型的にはシリカ粒子、好適にはコロイダルシリカ)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以上であり、1.2以上であってもよい。平均アスペクト比の増大によって、より高い研磨レートが実現され得る。また、無機粒子(典型的にはシリカ粒子、好適にはコロイダルシリカ)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以下であり、1.4以下であってもよい。

[0038] 無機粒子(典型的にはシリカ粒子、好適にはコロイダルシリカ)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)の無機粒子について、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。

[0039] 有機粒子と無機粒子とを組み合わせる場合において、有機粒子と無機粒子の含有量比は特に限定されない。表面粗さ低減(ヘイズ低減)の観点から、有機粒子の含有量 W_o に対する無機粒子の含有量 W_{INO} の重量比(W_{INO}/W_o)は、例えば9.9以下でもよく、7.5以下でもよく、5.0以下でもよく、3.0以下でもよく、1.5以下でもよく、1.0以下でもよく、7.0以下でもよく、5.0以下でもよく、4.0以下でもよく、3.5以下でもよい。

。欠陥低減の観点からは、有機粒子の含有量 W_o に対する無機粒子の含有量 W_{ino} の重量比 (W_{ino}/W_o) は、例えば0.03以上でもよく、0.05以上でもよく、0.1以上でもよく、0.5以上であることが好ましく、より好ましくは1.0以上（例えば1超）であり、1.25以上でもよく、1.5以上でもよく、1.75以上でもよく、2.0以上でもよく、2.25以上でもよく、2.5以上でもよく、2.75以上でもよい。

[0040] 有機粒子と無機粒子とを組み合わせる場合において、表面粗さ低減（ヘイズ低減）の観点から、砥粒の総量に占める有機粒子の割合は、例えば1重量%以上でもよく、3重量%以上でもよく、5重量%以上であることが好ましく、より好ましくは10重量%以上であり、15重量%以上でもよく、20重量%以上でもよく、22重量%以上でもよい。欠陥低減の観点からは、砥粒の総量に占める有機粒子の割合は、例えば97重量%以下でもよく、90重量%以下でもよく、80重量%以下であってもよく、70重量%以下でもよく、60重量%以下でもよく、50重量%以下でもよく、40重量%以下でもよく、30重量%以下でもよい。

[0041] 有機粒子と無機粒子とを組み合わせる場合において、表面粗さ低減（ヘイズ低減）の観点から、有機粒子の平均粒子径と無機粒子の平均一次粒子径は所定の関係を満たしていてもよい。有機粒子の平均粒子径に対する無機粒子の平均一次粒子径の比は、例えば0.002以上でもよく、0.005以上でもよく、0.01以上でもよい。有機粒子の平均粒子径に対する無機粒子の平均一次粒子径の比は、例えば1以下でもよく、0.8以下でもよく、0.6以下でもよく、0.5以下でもよい。

[0042] 有機粒子と無機粒子とを組み合わせる場合において、表面粗さ低減（ヘイズ低減）の観点から、有機粒子の個数濃度と無機粒子の個数濃度は所定の関係を満たしていてもよい。研磨用組成物中、有機粒子の個数（個数濃度） N_{rp} [個/L] に対する無機粒子の個数（個数濃度） N_{ip} [個/L] の比、すなわち N_{ip}/N_{rp} は、例えば 1.0×10^{-5} 以上でもよく、 1.0×10^{-3} 以上でもよく、 1.0×10^{-1} 以上でもよく、 1.0×10

以上でもよく、 5.0×10 以上でもよい。 N_{ip}/N_{rp} は、例えば 5.1×10^9 以下でもよく、 1.0×10^8 以下でもよく、 1.0×10^6 以下でもよく、 1.0×10^4 以下でもよく、 1.0×10^3 以下でもよい。

上記「 N_{ip}/N_{rp} 」において、「 N_{ip} 」とは研磨用組成物における無機粒子の個数濃度を「個/L」の単位で表した場合の数値部分、「 N_{rp} 」とは研磨用組成物における有機粒子の個数濃度を「個/L」の単位で表した場合の数値部分を表しており、 N_{ip} および N_{rp} はいずれも無次元数である。

[0043] 上記の無機粒子の個数濃度は、無機粒子の個数濃度（個/L）＝研磨用組成物中の無機粒子の濃度（g/L）／無機粒子1個あたりの重量（g/個）の式により算出される。ここで、無機粒子1個あたりの重量は、無機粒子1個あたりの重量（g/個）＝ $(4/3) \times \pi \times (\text{無機粒子の半径 (m)})^3 \times \text{無機粒子の密度 (g/m}^3\text{)}$ の式により算出される。上記の有機粒子の個数濃度も同様に算出することができる。上記無機粒子の半径としては、上記無機粒子の平均一次粒子径の1/2の値が用いられる。上記有機粒子の半径としては、上記有機粒子の平均粒子径の1/2の値が用いられる。

[0044] ここに開示される技術は、砥粒として、実質的に有機粒子のみを用いる態様でも好ましく実施され得る。そのような観点から、砥粒の総量に占める有機粒子の割合は90重量%以上が適当であり、好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上（例えば99～100重量%）である。

[0045] <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、研磨対象表面の保護や、研磨後の研磨対象表面の濡れ性向上等に役立ち得る。研磨用組成物に水溶性高分子を含ませることにより、研磨後の表面品質（例えばヘイズ）を改善することができる。ここに開示される技術によると、砥粒として有機粒子と、水溶性高分子とを含む組成で、研磨後の表面粗さをより好適に改善することができる。いくつかの態様において、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、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0046] いくつかの態様において、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、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0047] いくつかの態様において、水溶性高分子としてセルロース誘導体が用いられる。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、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0048] いくつかの態様において、水溶性高分子としてデンプン誘導体が用いられる。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、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0049] いくつかの好ましい態様において、水溶性高分子として合成ポリマーが用いられる。ここに開示される技術による効果は、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、1種を

単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] いくつかの態様において、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用いられる。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、PEO-PPO-PEO型トリブロック共重合体およびPPO-PEO-PPO型トリブロック共重合体が含まれる。通常は、PEO-PPO-PEO型トリブロック共重合体がより好ましい。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] いくつかの好ましい態様において、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を含む組成によると、研磨後の表面品質を維持しつつ、研磨レートを改善しやすい。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、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。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、1種類の非VA単位のみを含んでもよく、2種類以上の非VA単位を含んでもよい。

[0054] 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（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOCCH}_3)-$ ）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%以上であってもよく、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。

[0055] 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、（ジ）カルボン酸基、（ジ）カルボン酸エステル基、フェニル基、ナフチル基、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単位とを含むポリマーであってもよい。また、ポリビニルアルコール系ポリマーに含まれ得る非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、（ジ）アセトン化合物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。上記 (ジ) アセトン化合物の好適例として、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、アセチルアセトンが挙げられる。なお、本明細書において「(メタ) アクリル」とはアクリルおよびメタクリルを包括的に指す意味である。同様に、「(メタ) アクリロイル」とは、アクリロイルおよびメタクリロイルを包括的に指す意味である。

[0056] また、いくつかの好ましい態様において、ポリビニルアルコール系ポリマーとして、アセタール化ポリビニルアルコール系ポリマーが用いられる。アセタール化ポリビニルアルコール系ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール系ポリマーに含まれる VA 単位の一部がアセタール化されたポリマーが挙げられる。上記ポリビニルアルコール系ポリマーに含まれる VA 単位の一部がアセタール化された変性ポリビニルアルコール系ポリマー (アセタール化 PVA (Ac-PVA)) は、ポリビニルアルコール系ポリマーのヒドロキシ基の一部をアルデヒド化合物またはケトン化合物と反応させ、アセタール化することにより得ることができる。典型的には、アセタール化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とアルデヒド化合物とのアセタール化反応により得られる。いくつかの好ましい態様において、上記アルデヒド化合物の炭素原子数は 1 ~ 7 であり、より好ましくは 2 ~ 7 である。

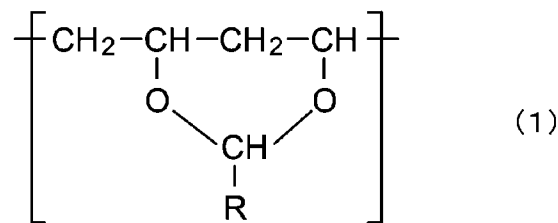
[0057] 上記アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド ; アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、t-ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド等の直鎖または分岐アルキルアルデヒド類 ; シクロヘキサンカルバルデヒド、ベンズアルデヒド等の脂環式または芳香族アルデヒド類 ; が挙げられる。これらは、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。また、ホルムアルデヒドを除

き、1以上の水素原子がハロゲン等により置換されたものであってもよい。なかでも、水に対する溶解性が高くアセタール化反応が容易である点から、直鎖または分岐アルキルアルデヒド類であることが好ましく、その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であることがより好ましい。

[0058] アルデヒド化合物としては、上記の他にも、2-エチルヘキシルアルデヒド、ノニルアルデヒド、デシルアルデヒド等の炭素原子数8以上のアルデヒド化合物を用いてもよい。

[0059] アセタール化ポリビニルアルコール系ポリマーは、次の化学式： $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ ；により表される構造部分であるVA単位と、次の一般式（1）により表されるアセタール化された構造単位（以下、「VAC単位」ともいう。）とを含む。

[0060] [化1]



（式（1）中、Rは水素原子、または、直鎖または分岐アルキル基であり、該アルキル基は官能基によって置換されていてもよい。）

[0061] いくつかの好ましい態様において、上記式（1）中のRは水素原子または炭素原子数1～6の直鎖または分岐アルキル基である。Rは、これらのうち1種でもよく、2種以上が組み合わさっていてもよい。ヘイズ低減性能向上の観点から、Rは炭素原子数1～6の直鎖または分岐アルキル鎖であることが好ましい。

[0062] ヘイズ低減性能の向上の観点から、アセタール化ポリビニルアルコール系ポリマーのアセタール化度は1モル%以上とすることができ、5モル%以上でもよく、10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは15モル

%以上、さらに好ましくは20モル%以上、特に好ましくは25モル%以上（例えば27モル%以上）である。親水性向上の観点から、アセタール化ポリビニルアルコール系ポリマーのアセタール化度は60モル%未満とすることが好ましく、さらには50モル%以下、より好ましくは40モル%以下、特に好ましくは35モル%以下（例えば33モル%以下）である。なお、本明細書において、「アセタール化度」とは、アセタール化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に占めるアセタール化された構造単位（VAC単位）の割合のことを指す。

[0063] また、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-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。また、変性ビニルアルコール系ポリマーとして、非VA単位が化学式： $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CR}^1(\text{OR}^4)-\text{CR}^2(\text{OR}^5)-\text{R}^3)-$ により表される構造部分を有するものであってもよい。ここで $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ はそれぞれ独立して水素原子または有機基を示し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して水素原子または $\text{R}^6-\text{CO}-$ （式中、 R^6 はアルキル基を示す。）を示す。例えば、上記化学式中の $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ の少なくとも1つが有機基である場合、当該有機基は、炭素原子数1以上8以下の直鎖もしくは分岐のアルキル基等であってもよい。また、上記化学式中の R^6 は、炭素原子数1以上8以下の直鎖もしくは分岐のアルキル基であり得る。

[0064] いくつかの態様において、上記ポリビニルアルコール系ポリマーとして、側鎖に1, 2-ジオール構造を有する変性ポリビニルアルコール系ポリマーが用いられる。例えば、上記ポリビニルアルコール系ポリマーの例としては、上記 $\text{R}^1\sim\text{R}^5$ が水素原子である非VA単位を含むポリマー（ブテンジオール・ビニルアルコール共重合体（BV OH））が挙げられる。

[0065] 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リモ数に占めるVA単位のリモ数の割合は、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VA単位のリモ数の割合は、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VA単位であってもよい。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VA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リモ数に占める非VA単位のリモ数の割合が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リモ数に占めるVA単位のリモ数の割合は、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。

[0066] ポリビニルアルコール系ポリマーにおけるVA単位のリモ量（重量基準のリモ量）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VA単位のリモ量は、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VA単位であってもよい。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VA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VA単位のリモ量が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単位のリモ量は、例えば

95重量%以下であってもよく、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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。いくつかの態様において、ポリマー鎖 A にポリマー鎖 B がグラフトした構造の変性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。

[0071] 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；フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸ビニル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；スチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル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。

[0072] 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。

[0073] 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-ビニル系ポリマー鎖であり得る。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-ビニルピロリドン単位であってもよい。

[0074] ポリマー鎖Bの他の例として、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、すなわち、N-(メタ)アクリロイル系ポリマー鎖が挙げられる。N-(メタ)アクリロイル系ポリマー鎖におけるN-(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-(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。

[0075] この明細書において、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。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；N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル(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環状アミドの例としては、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-(メタ)アクリロイルピロリジン等が挙げられる。

[0076] 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。

[0077] 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、1種類であってもよく、2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。2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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] いくつかの好ましい態様において、水溶性高分子として、窒素原子を含有

するポリマーが用いられる。窒素原子を含有するポリマーを含む研磨用組成物によると、高品質な研磨面が得られやすい。窒素原子を含有するポリマーの非限定的な例には、N-ビニル型のモノマー単位を含むポリマー；N-（メタ）アクリロイル型のモノマー単位を含むポリマー；等が含まれる。窒素原子を含有するポリマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0081] いくつかの態様においては、水溶性高分子（窒素原子を含有するポリマー）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。

[0082] 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。

[0083] いくつかの態様においては、水溶性高分子（窒素原子を含有するポリマー

）としてN－（メタ）アクリロイル型ポリマーが好ましく用いられ得る。ここに開示される技術による効果は、N－（メタ）アクリロイル型ポリマーを含む組成において、より好ましく実現され得る。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。

[0084] 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。

[0085] 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、全繰返し単位の数に占める ACMO 単位の数の割合は、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。

[0086] 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 M_w 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、上記 M_w 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。

[0087] 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 M_w 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 M_w 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 M_w は、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。

[0088] また例えば、ポリビニルアルコール系ポリマーの M_w は、 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 M_w 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 以下であってもよく、 8×10^4 以下でもよく、 $5 \times$

10^4 以下でもよく、 3×10^4 以下でもよい。ポリビニルアルコール系ポリマーの M_w が小さくなると、ポリビニルアルコール系ポリマーの分散安定性は向上する傾向にある。また、研磨表面を好適に保護して面品質を維持または向上する観点から、 M_w は 0.5×10^4 以上であることが好ましい。ポリビニルアルコール系ポリマーの M_w の増大につれて、研磨対象物の保護や濡れ性向上の効果は高まる傾向にある。そのような観点から、いくつかの態様において、 M_w は 0.6×10^4 以上が適当であり、好ましくは 0.8×10^4 以上である。

[0089] また例えば、窒素原子を含有するポリマー（例えばN-（メタ）アクリロイル型ポリマー、好適にはPACMO）の M_w は、 100×10^4 以下とすることができ、 70×10^4 以下が適当である。濃縮効率等の観点から、上記 M_w は、 60×10^4 以下であってもよく、 50×10^4 以下でもよい。また、面品質を維持または向上する観点から、 M_w は例えば 1.0×10^4 以上であってもよく、 10×10^4 以上でもよい。いくつかの態様において、 M_w は 20×10^4 以上が適当であり、好ましくは 30×10^4 以上であり、例えば 40×10^4 以上であってもよい。

また例えば、オキシアルキレン単位を含むポリマーの M_w は、 10×10^4 以下とすることができ、 5×10^4 以下でもよく、 3×10^4 以下でもよく、 2×10^4 以下でもよい。上記 M_w は、 0.5×10^4 以上とすることができ、 1×10^4 以上でもよく、 1.2×10^4 以上でもよく、 1.5×10^4 以上でもよい。

[0090] 水溶性高分子の M_w 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 GMPW_{XL}

検出器：示差屈折計

溶離液：100mM 硝酸ナトリウム水溶液

流速：1mL/分

測定温度：40℃

サンプル注入量：200μL

[0091] 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。

[0092] 特に限定するものではないが、いくつかの態様において、研磨用組成物における水溶性高分子の含有量（2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（典型的には有機粒子）100重量部に対して、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重量部以上であり、1.5重量部以上であってもよく、2重量部以上でもよく、3重量部以上でもよく、3.5重量部以上でもよい。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、より好ましくは5重量部以下であり、3重量部未満であってもよく、2.

5重量部以下でもよく、2重量部以下でもよい。水溶性高分子の使用量を上記の範囲から適切に設定することにより、研磨後の高いヘイズ改善効果が発揮され得る。

[0093] <塩基性化合物>

いくつかの態様において、研磨用組成物は、塩基性化合物を含有することが好ましい。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。研磨用組成物に塩基性化合物を含ませることで、その化学的研磨作用（アルカリエッチング）により、研磨対象物は効率よく研磨され得る。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、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0094] 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、トリエチレンテトラミン、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。

[0095] 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、ヒドロキシアルキ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ルキルトリアルキルアンモニウム；等が挙げられる。

[0096] これらの塩基性化合物のうち、例えば、アルカリ金属の水酸化物、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1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。

[0097] <界面活性剤>

いくつかの態様において、研磨用組成物は、少なくとも1種類の界面活性剤を含むことが好ましい。研磨用組成物に界面活性剤を含有させることにより、研磨面のヘイズを低減し得る。ここに開示される技術によると、上記水溶性高分子と界面活性剤とを含む組成で、研磨面の品質をより改善させることができる。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。通常は、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤を好ましく採用し得る。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より好ましい。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）；複数種のア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。界面活性剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0098] ノニオン性界面活性剤の具体例としては、エチレンオキサイド（EO）とプロピレンオキサイド（PO）とのブロック共重合体（ジブロック型共重合体、PEO（ポリエチレンオキサイド）-PPO（ポリプロピレンオキサイド）-PEO型トリブロック体、PPO-PEO-PPO型のトリブロック共重合体等）、EOとPOとのランダム共重合体、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンプロピルエーテル、ポリオキシエチレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンペンチルエーテル、ポリオキシエチレンヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレン-2-エチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンイソデシルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンイソステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリ

オキシエチレンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジオレイン酸エステル、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルチミン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、トリオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等が挙げられる。なかでも好ましい界面活性剤として、EOとPOとのブロック共重合体（特に、PEO-PPG-PEO型のトリブロック共重合体）、EOとPOとのランダム共重合体およびポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えばポリオキシエチレンドシルエーテル）が挙げられる。ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、EO付加モル数が1～10程度（例えば3～8程度）のものを好ましく採用することができる。

[0099] いくつかの態様において、ノニオン性界面活性剤が好ましく用いられる。ノニオン性界面活性剤を使用することにより、ヘイズ低減性能がさらに向上する傾向がある。

[0100] 界面活性剤の分子量は、例えば5000未満であり、濾過性や洗浄性等の観点から4500以下が好ましく、例えば4000未満でもよい。また、界面活性剤の分子量は、界面活性性能等の観点から、通常、200以上であることが適当であり、ヘイズ低減効果等の観点から250以上（例えば300以上）であることが好ましい。界面活性剤の分子量のより好ましい範囲は、該界面活性剤の種類によっても異なり得る。例えば、界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いる場合、その分子量は、例えば2000未満であることが好ましく、1900以下（例えば1800未満）であることがより好ましく、1500以下であることがさらに好ましく、1000以下（例えば500以下）であってもよい。また、例えば界面活性剤としてEOとPOとのブロック共重合体を用いる場合、その重量平均分子量は、例

例えば500以上であってよく、1000以上であってもよく、さらには1500以上であってもよく、2000以上、さらには2500以上であってもよい。上記重量平均分子量の上限は、例えば5000未満であり、4500以下が好ましく、例えば4000未満でもよく、3800未満でもよく、3500未満でもよい。

[0101] 界面活性剤の分子量としては、化学式から算出される分子量を採用してもよく、あるいは、GPCにより求められる重量平均分子量の値（水系、ポリエチレングリコール換算）を採用してもよい。GPCの測定条件については、上述の水溶性高分子と同じ測定条件を採用できる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの場合、化学式から算出される分子量を採用することが好ましく、EOとPOとのブロック共重合体の場合、上記GPCにより求められる重量平均分子量を採用することが好ましい。

[0102] 特に限定するものではないが、研磨用組成物が界面活性剤を含む態様において、界面活性剤の含有量は、洗浄性等の観点から、通常は、砥粒（典型的には有機粒子）100重量部に対して、20重量部以下とすることが適当であり、10重量部以下が好ましく、6重量部以下（例えば3重量部以下）がより好ましい。界面活性剤の使用効果をよりよく発揮させる観点から、砥粒100重量部に対する界面活性剤含有量は、0.001重量部以上が適当であり、0.01重量部以上が好ましく、0.1重量部以上がより好ましく、0.5重量部以上であってもよい。

[0103] <キレート剤>

ここに開示される研磨用組成物は、キレート剤を含有してもよい。一般にキレート剤は、研磨用組成物中の金属不純物成分を捕捉して錯体を形成することによって金属汚染を抑制し、金属汚染に由来する欠陥の低減に寄与する。

[0104] キレート剤の例としては、例えば、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。アミノカルボン酸系キレート剤の具体例としては、例えば、アラニン、グリシン、エチレンジアミン四酢酸

、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸アンモニウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、トリエチレントetraミン六酢酸、トリエチレントetraミン六酢酸ナトリウムおよびトランスー1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸が挙げられる。有機ホスホン酸系キレート剤の具体例としては、例えば、2-アミノエチルホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデンー1, 1-ジホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、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）、エタンー1, 1-ジホスホン酸、エタンー1, 1, 2-トリホスホン酸、エタンー1-ヒドロキシー1, 1-ジホスホン酸、エタンー1-ヒドロキシー1, 1, 2-トリホスホン酸、エタンー1, 2-ジカルボキシー1, 2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、2-ホスホノブタンー1, 2-ジカルボン酸、ホスホノブタントリカルボン酸（P B T C）、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）（N T M P）、および α -メチルホスホノコハク酸が挙げられる。これらキレート剤の中でも、エチレンジアミン四酢酸、ジエチルトリアミン五酢酸、トリエチレントetraミン六酢酸、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）、トランスー1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸が好ましく、エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）、トリエチレントetraミン六酢酸、トランスー1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸がより好ましい。キレート剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0105] 特に限定するものではないが、いくつかの態様において、研磨用組成物におけるキレート剤の含有量は、砥粒（典型的には有機粒子）100重量部に対して、例えば0.01重量部以上とすることができ、金属汚染由来の欠陥低減等の観点から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重量部以上であり、2重量部以上であっ

てもよい。また、砥粒 100 重量部に対するキレート剤の含有量は、例えば 20 重量部以下であってもよく、10 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 重量部に対するキレート剤の含有量は、7 重量部以下とすることが適当であり、好ましくは 5 重量部以下、より好ましくは 3 重量部以下であり、例えば 2.5 重量部以下であってもよい。キレート剤の使用量を上記の範囲から適切に設定することにより、高い表面品質を得ることができる。

[0106] <水>

ここに開示される研磨用組成物は、典型的には水を含む。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。

[0107] <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、例えば有機酸、有機酸塩、無機酸、無機酸塩、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ッ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。

[0108] 有機酸およびその塩、ならびに無機酸およびその塩は、1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせ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、乳酸、メタンスルホン酸等の有機スル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。

[0109] 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0.001モル/L以下、好ましくは0.0005モル/L以下、より好ましくは0.0001モル/L以下、さらに好ましくは0.00005モル/L以下、特に好ましくは0.00001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。

[0110] < 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、研磨レートが向上する傾向にある。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。

[0111] なお、ここを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℃）、中性リン酸塩pH緩衝液 pH：6.86（25℃）、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。

[0112] <研磨液>

ここを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、ここを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。ここを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。

[0113] 研磨液における砥粒（典型的には有機粒子）の含有量は特に制限されず、例えば0.005重量%以上であり、0.01重量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.03重量%以上、さらに好ましくは0.06重量%以上である。砥粒含有量の増大によって、より高い研磨レートが実現され得る。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%以下でもよく、0.4重量%以下でもよい。これにより、表面品質の維持を実現しやすくなる。

[0114] 特に限定するものではないが、いくつかの態様において、研磨液における水溶性高分子（2種以上の水溶性高分子を含む場合にはそれらの合計含有量）の含有量は、表面品質向上等の観点から、例えば0.0001重量%以上

であってよく、通常は0.0005重量%以上とすることが適当であり、好ましくは0.001重量%以上であり、例えば0.002重量%以上であってもよく、0.0025重量%以上でもよい。上記水溶性高分子の含有量の上限は特に限定されず、例えば0.05重量%以下とすることができる。濃縮液段階での安定性や研磨レート、洗浄性等の観点から、いくつかの態様において、水溶性高分子の含有量は、好ましくは0.03重量%以下、より好ましくは0.015重量%以下、さらに好ましくは0.01重量%以下である。ここに開示される研磨液は、例えば水溶性高分子の含有量が、0.008重量%以下、0.006重量%以下、0.004重量%以下または0.003重量%以下である態様でも実施され得る。

[0115] 研磨液におけ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、表面品質向上（例えばヘイズ低減）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、さらには0.01重量%未満）とすることがより好ましい。

[0116] 界面活性剤を含む場合、研磨液における界面活性剤の含有量（2種以上の界面活性剤を含む場合にはそれらの合計含有量）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。通常、上記界面活性剤の含有量は、洗浄性等の観点から、例えば0.00001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0.0002重量%以上であり、より好ましくは0.0003重量%以上、さらに好ましくは0.0005重量%以上である。また、研磨レート等の観点から、上記含有量を0.1重量%以下とすることが好ましく、0.01重量%以下とすることがより好ましく、0.005重量%以下（例えば0.002重量%以下）とすることがさらに好ましい。

[0117] 研磨用組成物にキレート剤が含まれる態様において、研磨液におけるキレート剤の含有量は、特に制限されない。表面品質向上等の観点から、研磨液におけるキレート剤の含有量は、例えば0.0001重量%以上であってよく、通常は0.0005重量%以上とすることが適当であり、好ましくは0.001重量%以上であり、0.0015重量%以上であってもよく、0.002重量%以上でもよい。上記キレート剤の含有量の上限は特に限定されず、例えば0.1重量%以下とすることができる。濃縮液段階での安定性や研磨レート、洗浄性等の観点から、いくつかの態様において、キレート剤の含有量は、好ましくは0.05重量%以下、より好ましくは0.01重量%以下、さらに好ましくは0.008重量%以下であり、0.006重量%以下でもよい。

[0118] <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用するすることができる。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。

[0119] 研磨用組成物（すなわち濃縮液）を希釈して研磨に用いる場合、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。いくつかの好ましい態様において、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。

[0120] いくつかの態様において、上記濃縮液における水溶性高分子の合計含有量は、例えば、3重量%以下とすることができる。研磨用組成物の濾過性や洗浄性等の観点から、通常、上記含有量は、好ましくは1重量%以下であり、より好ましくは0.5重量%以下である。また、上記含有量は、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、通常は0.001重量%以上であることが適当であり、好ましくは0.005重量%以上、より好ましくは0.01重量%以上である。

[0121] いくつかの態様において、上記濃縮液における塩基性化合物の含有量は、例えば、15重量%未満とすることができる。保存安定性等の観点から、通常、上記含有量は、好ましくは0.7重量%以下であり、より好ましくは0.4重量%以下である。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、濃縮液における塩基性化合物の含有量は、例えば0.005重量%以上とすることができ、好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.02重量%以上、さらに好ましくは0.05重量%以上である。

[0122] 研磨用組成物に界面活性剤が含まれる態様において、上記濃縮液における界面活性剤の含有量は、例えば0.25重量%以下とすることができ、好ましくは0.15重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下であり、0.05重量%以下であってもよく、0.025重量%以下でもよい。また、上記濃縮液における界面活性剤の含有量は、例えば0.0001重量%以上とすることができ、好ましくは0.001重量%以上、より好ましくは0.005重量%以上、さらに好ましくは0.01重量%以上である。

[0123] 研磨用組成物にキレート剤が含まれる態様において、上記濃縮液におけるキレート剤の含有量は、例えば、3重量%以下とすることができる。研磨用組成物の濾過性や洗浄性等の観点から、通常、上記含有量は、好ましくは1重量%以下であり、より好ましくは0.5重量%以下である。また、上記含

有量は、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、通常は0.01重量%以上であることが適当であり、好ましくは0.05重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上である。

[0124] <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。

[0125] 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。

[0126] <用途>

ここに開示される研磨用組成物は、基板の研磨に適用され得る。基板の材質は、シリコン材料であり得る。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。

[0127] ここに開示される研磨用組成物は、シリコン材料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）に使用され得る。シリコン材料の具体例としては、シリコン単結晶、アモルファスシリコンおよびポリシリコン等が挙げられる。ここに開示される研磨用組成物は、シリコン単結晶からなる表面の研磨（例えばシリコンウェーハの研磨）に特に好ましく使用され得る。

[0128] 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。

[0129] ここに開示される研磨用組成物は、有機粒子を砥粒として用いるため、研磨後の表面品質を高いレベルまで改善させ得る。このため、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。

[0130] 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。

[0131] <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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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）、オゾン水洗浄液、フッ酸洗浄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。

[0135] 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。

[0136] この明細書により開示される事項には、以下のものが含まれる。

[1] シリコン材料からなる表面の研磨に用いられる研磨用組成物であ

って、

砥粒と、水溶性高分子とを含み、

前記砥粒は、有機粒子を含む、研磨用組成物。

〔２〕 前記有機粒子は、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレン・アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアニミン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリテトラフルオロエチレン樹脂のなかから選択される１種または２種以上の粒子である、上記〔１〕に記載の研磨用組成物。

〔３〕 前記有機粒子の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ 未満である、上記〔１〕または〔２〕に記載の研磨用組成物。

〔４〕 前記砥粒は、無機粒子をさらに含む、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の研磨用組成物。

〔５〕 前記無機粒子は、コロイダルシリカを含む、上記〔４〕に記載の研磨用組成物。

〔６〕 前記有機粒子の含有量に対する前記無機粒子の含有量の重量比は 0.03 以上 99 以下である、上記〔４〕または〔５〕に記載の研磨用組成物。

〔７〕 前記水溶性高分子としてビニルアルコール系ポリマーを含む、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の研磨用組成物。

〔８〕 前記水溶性高分子の含有量は、前記砥粒 100 重量部に対して、 0.5 重量部以上 10 重量部以下である、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の研磨用組成物。

〔９〕 塩基性化合物をさらに含む、上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の研磨用組成物。

〔１０〕 界面活性剤をさらに含む、上記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の研磨用組成物。

〔１１〕 上記〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の研磨用組成物の濃縮

液。

〔12〕 上記〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の研磨用組成物を用いてシリコン材料からなる表面を研磨することを含む、研磨方法。

実施例

[0137] 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。

[0138] <<試験例1>>

<研磨用組成物の調製>

(実施例1～6)

砥粒、塩基性化合物、水溶性高分子、界面活性剤および脱イオン水を混合して、各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、表1の「砥粒」の欄に示す材質と粒子径（平均粒子径）を有する有機粒子を使用した。塩基性化合物としてはアンモニアを使用した。水溶性高分子としては、 M_w が約9700のアセタール化ポリビニルアルコール（Ac-PVA；アセタール化度24モル％）を使用した。界面活性剤としては、エチレンオキサイド付加モル数5のポリオキシエチレンジシルエーテル（C10EO5）を使用した。得られた研磨用組成物の濃縮液を脱イオン水で体積比40倍に希釈することにより、砥粒の濃度を0.080％、塩基性化合物の濃度を0.005％、水溶性高分子の濃度を0.003％、界面活性剤の濃度を0.0006％とする各例に係る研磨用組成物を得た。

[0139] （比較例1）

砥粒として、有機粒子の代わりに、平均一次粒子径が25nmのコロイダルシリカを用いたこと以外は、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。

[0140] ここで、比較例1におけるコロイダルシリカの平均一次粒子径は、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）＝ $6000 / (\text{真密度 (g/cm}^3) \times \text{BET値 (m}^2/\text{g)})$ の式により算出

される粒子径（BET粒子径）である。上記比表面積は、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」を用いて測定した。

[0141] （比較例2）

水溶性高分子を用いなかったこと以外は、実施例3と同様にして、本例に係る研磨用組成物を調製した。

[0142] 各例の構成の概要を表1に示す。なお、表1における実施例1～6および比較例2の砥粒（有機粒子）の粒子径は、メーカー公称値（カタログ値）である。また、実施例1で用いた砥粒は、アニオン系非架橋アクリル樹脂粒子である。実施例2で用いた砥粒は、アニオン系非架橋スチレン・アクリル樹脂粒子である。実施例3で用いた砥粒は、アニオン系非架橋アクリル樹脂粒子である。実施例4で用いた砥粒は、カチオン系非架橋アクリル樹脂粒子である。実施例5で用いた砥粒は、アニオン系架橋アクリル樹脂粒子である。実施例6で用いた砥粒は、アニオン系架橋スチレン・アクリル樹脂粒子である。比較例2で用いた砥粒は、アニオン系非架橋アクリル樹脂粒子である。上記有機粒子は、水分散体の形態であるものを用いた。

[0143] [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300mm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1段階目の予備研磨（以下「1次予備研磨」ともいう。）をし、次いで下記の研磨条件2により2段階目の予備研磨（以下「2次予備研磨」ともいう。）をしたシリコンウェーハを用意した。1次予備研磨は、脱イオン水中に砥粒（平均一次粒子径が35nmのコロイダルシリカ）0.6%および水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.08%を含む研磨液を使用して行った。また、2次予備研磨は、脱イオン水中に砥粒（平均一次粒子径が25nmのコロイダルシリカ）0.08%、アンモニア0.005%、Mwが約9700のアセタール化ポリビニルアル

コール（Ac-PVA；アセタール化度24モル%）0.003%およびエチレンオキサイド付加モル数5のポリオキシエチレンジシルエーテル（C10EO5）0.0006%を含む研磨液を使用して行った。

[0144] [研磨条件1（1次予備研磨）]

研磨装置：岡本工作機械製作所製の枚葉研磨装置 型式「PNX-332B」

研磨荷重：20kPa

定盤の回転速度：20rpm

ヘッド（キャリア）の回転速度：20rpm

研磨パッド：ニッタ・デュポン社製、製品名「SUBA400」

研磨液の供給レート：1.0L/分

研磨液の温度：20℃

定盤冷却水の温度：20℃

研磨時間：2分

[0145] [研磨条件2（2次予備研磨）]

研磨装置：岡本工作機械製作所製の枚葉研磨装置 型式「PNX-332B」

研磨荷重：16kPa

定盤の回転速度：52rpm

ヘッド（キャリア）の回転速度：50rpm

研磨パッド：フジボウ愛媛社製 製品名「POLYPAS275NX」

研磨液の供給レート：1.5L/分

研磨液の温度：20℃

定盤冷却水の温度：20℃

研磨時間：2分

[0146] 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、1次および2次予備研磨後のシリコンウェーハを下記の研磨条件3により仕上げ研磨した。

[0147] [研磨条件3（仕上げ研磨）]

研磨装置：岡本工作機械製作所製の枚葉研磨装置 型式「PNX-332B」

研磨荷重：20kPa

定盤の回転速度：52rpm

ヘッド（キャリア）の回転速度：50rpm

研磨パッド：フジボウ愛媛社製 製品名「POLYPAS27NX」

研磨液の供給レート：1.5L/分

研磨液の温度：20℃

定盤冷却水の温度：20℃

研磨時間：2分

[0148] 研磨後のシリコンウェーハを研磨装置から取り外した。取り外したシリコンウェーハを枚葉式ウェーハ洗浄装置を用いて洗浄した。まずシリコンウェーハを60秒間オゾン水洗浄液で洗浄した後、SC-1洗浄液とブラシとを用いて110秒間洗浄した。次いでシリコンウェーハを20秒間オゾン水洗浄液により洗浄し、15秒間フッ酸洗浄液により洗浄した。このオゾン水洗浄とフッ酸洗浄を1セットとして計3セットの洗浄をシリコンウェーハに行った。洗浄後のシリコンウェーハをさらに20秒間オゾン水洗浄液で洗浄した。その後、シリコンウェーハを乾燥させた。

[0149] (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 SP5」を用いて、DW20モードでヘイズ（ppm）を測定した。得られたヘイズの結果を、比較例1についてのヘイズ値を100%とする相対値に換算した。得られた結果を表1の「相対ヘイズ値」の欄に示す。ヘイズの値が小さいほど、ヘイズ改善効果が高く、表面粗さ低減効果が高いことを示している。

[0150] (欠陥測定)

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 SP5」を用いて、DCOモードで欠陥数（個）を測定した。

[0151] [表1]

	砥粒			塩基性化合物		水溶性高分子		界面活性剤		相対ヘイズ値 [%]
	材質	粒子径 [μm]	含有量 [wt%]	種類	含有量 [wt%]	種類	含有量 [wt%]	種類	含有量 [wt%]	
実施例1	アクリル樹脂	0.080	0.080	アンモニア	0.005	Ac-PVA	0.003	C10EO5	0.0006	89
実施例2	スチレン・アクリル樹脂	0.080	0.080	アンモニア	0.005	Ac-PVA	0.003	C10EO5	0.0006	96
実施例3	アクリル樹脂	0.100	0.080	アンモニア	0.005	Ac-PVA	0.003	C10EO5	0.0006	92
実施例4	アクリル樹脂	0.100	0.080	アンモニア	0.005	Ac-PVA	0.003	C10EO5	0.0006	96
実施例5	アクリル樹脂	0.100	0.080	アンモニア	0.005	Ac-PVA	0.003	C10EO5	0.0006	94
実施例6	スチレン・アクリル樹脂	0.150	0.080	アンモニア	0.005	Ac-PVA	0.003	C10EO5	0.0006	82
比較例1	コロイダルシリカ	0.025	0.080	アンモニア	0.005	Ac-PVA	0.003	C10EO5	0.0006	100
比較例2	アクリル樹脂	0.100	0.080	アンモニア	0.005	—	—	C10EO5	0.0006	200超

[0152] 表1に示されるように、有機粒子と水溶性高分子とを含む研磨用組成物を使用した実施例1～6では、有機粒子の代わりにコロイダルシリカを含む研

磨用組成物を使用した比較例 1 に比べて、研磨後のヘイズが低減しており、研磨後の表面粗さが低減（改善）することが確かめられた。また水溶性高分子を非含有とした研磨用組成物を使用した比較例 2 では、アクリル樹脂粒子と水溶性高分子をともに用いた研磨用組成物を用いた実施例 3 と比べて、ヘイズ低減効果が低いことが確かめられた。

[0153] <<試験例 2>>

<研磨用組成物の調製>

(実施例 7 および 8)

砥粒としての有機粒子と無機粒子、塩基性化合物、水溶性高分子、界面活性剤および脱イオン水を混合して、実施例 7 および 8 に係る研磨用組成物の濃縮液を調製した。有機粒子としては、表 2 の「砥粒 1」の欄に示す材質と粒子径（平均粒子径）を有する有機粒子を用いた。無機粒子としては、平均一次粒子径が 25 nm のコロイダルシリカを用いた。塩基性化合物としてはアンモニアを使用した。水溶性高分子としては、Mw が約 9700 のアセタール化ポリビニルアルコール（Ac-PVA；アセタール化度 24 モル%）を使用した。界面活性剤としては、エチレンオキサイド付加モル数 5 のポリオキシエチレンデシルエーテル（C10EO5）を使用した。得られた研磨用組成物の濃縮液を脱イオン水で体積比 40 倍に希釈することにより、有機粒子の濃度を 0.020%、無機粒子の濃度を 0.060%、塩基性化合物の濃度を 0.005%、水溶性高分子の濃度を 0.003%、界面活性剤の濃度を 0.0006% とする各例に係る研磨用組成物を得た。

[0154] ここで、実施例 7 および 8 における有機粒子の粒子径は、メーカー公称値（カタログ値）である。また、実施例 7 および 8 におけるコロイダルシリカの平均一次粒子径は、試験例 1 の比較例 1 と同様の方法で測定される比表面積（BET 値）から算出される粒子径（BET 粒子径）である。実施例 7 で用いた有機粒子は、アニオン系非架橋スチレン・アクリル樹脂粒子である。また、実施例 8 で用いた有機粒子は、アニオン系架橋スチレン・アクリル樹脂粒子である。上記有機粒子は、水分散体の形態であるものを用いた。

[0155] 試験例 1 と同様の方法で研磨した 1 次および 2 次予備研磨後のシリコンウェーハを、上記で調製した実施例 7 および 8 に係る研磨用組成物を研磨液として使用して、試験例 1 の研磨条件 3 と同じ条件で仕上げ研磨し、研磨後のシリコンウェーハを洗浄、乾燥させた。

[0156] (ヘイズ測定)

洗浄後のシリコンウェーハ表面につき、ケーエルイー・テンコール社製のウェーハ検査装置、商品名「Surfscan SP5」を用いて、DW20 モードでヘイズ (ppm) を測定した。得られたヘイズの結果を、試験例 1 の比較例 1 のヘイズ値を 100% とする相対値に換算した。得られた結果を比較例 1 の結果とともに、表 2 の「相対ヘイズ値」の欄に示す。ヘイズの値が小さいほど、ヘイズ改善効果が高く、表面粗さ低減効果が高いことを示している。

[0157] (欠陥測定)

洗浄後のシリコンウェーハ表面につき、ケーエルイー・テンコール社製のウェーハ検査装置、商品名「Surfscan SP5」を用いて、DCO モードで欠陥数 (個) を測定した。

[0158]

[表2]

表2

	砥粒1			砥粒2		塩基性化合物		水溶性高分子		界面活性剤		相対ハイズ 値 [%]
	材質	粒子径 [μm]	含有量 [wt%]	材質	含有量 [wt%]	種類	含有量 [wt%]	種類	含有量 [wt%]	種類	含有量 [wt%]	
実施例7	スチレン・アクリル樹脂	0.080	0.020	コロイダルシリカ	0.060	アンモニア	0.005	Ac-PVA	0.003	C10EO5	0.0006	98
実施例8	スチレン・アクリル樹脂	0.150	0.020	コロイダルシリカ	0.060	アンモニア	0.005	Ac-PVA	0.003	C10EO5	0.0006	83
比較例1	コロイダルシリカ	0.025	0.080	—	—	アンモニア	0.005	Ac-PVA	0.003	C10EO5	0.0006	100

[0159] 表2に示されるように、砥粒として有機粒子および無機粒子を併用した実

施例 7 および 8 では、無機粒子のみを使用した比較例 1 に比べて、研磨後のヘイズが低減しており、研磨後の表面粗さが低減（改善）することが確かめられた。また、表には示していないが、砥粒として有機粒子および無機粒子を併用した実施例 7 および 8 では、砥粒として有機粒子のみを使用した試験例 1 の各実施例（例えば実施例 6）に比べて、欠陥数が大幅に低減（例えば概ね 50%以下）することが確かめられた。

[0160] 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] シリコン材料からなる表面の研磨に用いられる研磨用組成物であって、
- 砥粒と、水溶性高分子とを含み、
- 前記砥粒は、有機粒子を含む、研磨用組成物。
- [請求項2] 前記有機粒子は、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレン・アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂およびポリテトラフルオロエチレン樹脂のなかから選択される1種または2種以上の粒子である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記有機粒子の平均粒子径は5 μm 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] 前記砥粒は、無機粒子をさらに含む、請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] 前記無機粒子は、コロイダルシリカを含む、請求項4に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] 前記水溶性高分子としてビニルアルコール系ポリマーを含む、請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [請求項7] 前記水溶性高分子の含有量は、前記砥粒100重量部に対して、0.5重量部以上10重量部以下である、請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [請求項8] 塩基性化合物をさらに含む、請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [請求項9] 界面活性剤をさらに含む、請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [請求項10] 請求項1または2に記載の研磨用組成物の濃縮液。
- [請求項11] 請求項1または2に記載の研磨用組成物を用いてシリコン材料から

なる表面を研磨することを含む、研磨方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 21/304**(2006.01)i; **C09G 1/02**(2006.01)i; **C09K 3/14**(2006.01)i

FI: H01L21/304 622D; C09K3/14 550Z; C09G1/02

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; C09G1/02; C09K3/14

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 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2020/196645 A1 (FUJIMI INC.) 01 October 2020 (2020-10-01) paragraphs [0006], [0017], [0019], [0023], [0044], [0081], [0083], [0113], [0123]	1-2, 4-11
Y		2-3
X	WO 2022/070801 A1 (FUJIMI INC.) 07 April 2022 (2022-04-07) paragraphs [0010]-[0011], [0036], [0038], [0040]-[0042], [0048], [0099], [0116]	1-2, 4-11
Y		2-3
X	JP 2014-38906 A (FUJIMI INC.) 27 February 2014 (2014-02-27) paragraphs [0010]-[0011], [0014]-[0015], [0026]-[0027], [0029]-[0031], [0065], [0081]	1-2, 4-11
Y		2-3
Y	JP 2007-134598 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 31 May 2007 (2007-05-31) paragraphs [0056], [0059]	2-3
Y	JP 2005-236275 A (JSR CORPORATION) 02 September 2005 (2005-09-02) paragraphs [0017]-[0018]	2



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

10 May 2024

Date of mailing of the international search report

28 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
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/JP2024/011096

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/196645	A1	01 October 2020	US 2022/0186078 A1 paragraphs [0008], [0018], [0021], [0025], [0052], [0092], [0094]-[0095], [0131]-[0132], [0145]-[0146] EP 3950875 A1 CN 113631680 A KR 10-2021-0144815 A CN 117165263 A TW 202043364 A	
WO	2022/070801	A1	07 April 2022	TW 202220046 A	
JP	2014-38906	A	27 February 2014	(Family: none)	
JP	2007-134598	A	31 May 2007	US 2007/0111433 A1 paragraphs [0071], [0071]	
JP	2005-236275	A	02 September 2005	US 2005/0164510 A1 paragraphs [0032]-[0033] EP 1566420 A1 KR 10-2005-0076752 A CN 1648191 A TW 200525020 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01L 21/304(2006.01)i; C09G 1/02(2006.01)i; C09K 3/14(2006.01)i

FI: H01L21/304 622D; C09K3/14 550Z; C09G1/02

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））

H01L21/304; 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

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024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 2020/196645 A1（株式会社フジミインコーポレーテッド）01.10.2020（2020 - 10 - 01） 段落[0006], [0017], [0019], [0023], [0044], [0081], [0083], [0113], [0123]	1-2, 4-11
Y		2-3
X	WO 2022/070801 A1（株式会社フジミインコーポレーテッド）07.04.2022（2022 - 04 - 07） 段落[0010]-[0011], [0036], [0038], [0040]-[0042], [0048], [0099], [0116]	1-2, 4-11
Y		2-3
X	JP 2014-38906 A（株式会社フジミインコーポレーテッド）27.02.2014（2014 - 02 - 27） 段落[0010]-[0011], [0014]-[0015], [0026]-[0027], [0029]-[0031], [0065], [0081]	1-2, 4-11
Y		2-3
Y	JP 2007-134598 A（株式会社東芝）31.05.2007（2007 - 05 - 31） 段落[0056], [0059]	2-3

☒ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

10.05.2024

国際調査報告の発送日

28.05.2024

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）

小山 和俊 50 9369

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

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
Y	JP 2005-236275 A (J S R株式会社) 02.09.2005 (2005 - 09 - 02) 段落[0017]-[0018]	2

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/JP2024/011096

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/196645	A1	01.10.2020	US 2022/0186078 A1 段落[0008],[0018],[0021], [0025],[0052],[0092], [0094]-[0095],[0131]- [0132],[0145]-[0146] EP 3950875 A1 CN 113631680 A KR 10-2021-0144815 A CN 117165263 A TW 202043364 A	
WO	2022/070801	A1	07.04.2022	TW 202220046 A	
JP	2014-38906	A	27.02.2014	(ファミリーなし)	
JP	2007-134598	A	31.05.2007	US 2007/0111433 A1 段落[0071],[0071]	
JP	2005-236275	A	02.09.2005	US 2005/0164510 A1 段落[0032]-[0033] EP 1566420 A1 KR 10-2005-0076752 A CN 1648191 A TW 200525020 A	