

(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
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/168206 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) *C09G 1/02* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) *H01L 21/304* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/001952
- (22) 国際出願日: 2018年1月23日(23.01.2018)
- (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 2017-048626 2017年3月14日(14.03.2017) 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: 吉▲崎▼幸信(YOSHIZAKI, Yukinobu);
〒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). 坂部 晃一(SAKABE, Koichi); 〒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). 鎗田 哲(YARITA, Satoru); 〒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). 古本 健一(KOMOTO, Kenichi); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 八田 国際 特許 業務 法人 (HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLISHING COMPOSITION, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND POLISHING METHOD USING POLISHING COMPOSITION, AND PRODUCTION METHOD FOR SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 研磨用組成物、その製造方法ならびにこれを用いた研磨方法および基板の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a polishing composition which can be used to reduce an unintended height difference occurring between different materials or an unintended height difference occurring between sparse and dense portions of a pattern. The present invention pertains to a polishing composition containing abrasive grains having an average primary particle size of 5-50 nm, a height difference improving agent including a compound having an aromatic ring of a specific structure and a sulfo group directly bonded to the aromatic ring or a group which is a salt thereof, and a dispersion medium, wherein the pH of the polishing composition is less than 7.

(57) 要約: 本発明は、異種材料間で意図せずに発生する段差や、パターンの粗密部分の間で意図せずに発生する段差を低減することが可能な研磨用組成物を提供する。本発明は、平均一次粒子径が5~50 nmである砥粒と、特定構造の芳香環およびこれに直接結合したスルホ基またはその塩の基を有する化合物からなる段差改良剤と、分散媒と、を含み、pHが7未満である、研磨用組成物に関する。



WO 2018/168206 A1

明 細 書

発明の名称：

研磨用組成物、その製造方法ならびにこれを用いた研磨方法および基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は研磨用組成物、その製造方法ならびにこれを用いた研磨方法および基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス製造プロセスにおいては、半導体デバイスの性能の向上につれて、配線をより高密度かつ高集積に製造する技術が必要とされている。このような半導体デバイスの製造プロセスにおいてCMP（Chemical Mechanical Polishing：化学機械研磨）は、必須のプロセスとなっている。半導体回路の微細化が進むにつれ、パターンウェハの凹凸に要求される平坦性が高くなり、CMPによりナノオーダーの高い平坦性を実現することが求められている。CMPにより高い平滑性を実現するためには、パターンウェハの凸部を高い研磨速度で研磨する一方で凹部はあまり研磨しないことが好ましい。

[0003] 半導体ウェハは、回路を形成する多結晶シリコン、絶縁材料である酸化ケイ素、トレンチまたはビアの一部ではない二酸化ケイ素表面をエッチング中の損傷から保護するための窒化ケイ素といった異種材料から構成される。かようなパターンウェハでは、各材料に対する研磨用組成物の作用が異なることから、完全な平坦面を形成することは難しく、異種材料間で生じる段差をできる限り小さくすることが求められている。

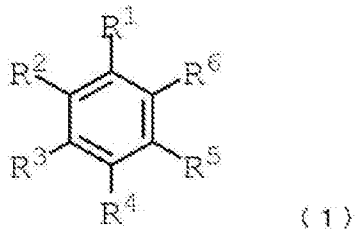
[0004] 段差の生じる原因の一つとして、多結晶シリコンや酸化ケイ素などの比較的柔らかく研磨剤と反応しやすい材料が、その周囲の窒化ケイ素等に比べて過度に削られるディッシングといった現象が発生することが挙げられる。このディッシング現象の発生を抑制するための技術としては、特開2012-

040671号公報（米国特許出願公開第2013/0146804号明細書）には、窒化ケイ素などの化学反応性に乏しい研磨対象物を多結晶シリコンなどに比べて高速で研磨可能な研磨用組成物であって、有機酸を固定化したコロイダルシリカを含有し、pHが6以下である研磨用組成物が開示されている。

発明の概要

- [0005] しかしながら、従来の研磨用組成物では、上記のディッシング現象とは反対の、多結晶シリコンや酸化ケイ素などの材料よりもその周囲の窒化ケイ素が過度に削られる現象は抑制することができないという問題があった。
- [0006] また、従来の研磨用組成物では、特に細かいパターンを形成する部分において、多結晶シリコン、酸化ケイ素または窒化ケイ素が過度に削れるとの現象は抑制することができないという問題があった。
- [0007] そこで本発明は、異種材料間で意図せずに発生する段差や、パターンの粗密部分の間で意図せずに発生する段差を低減することが可能な研磨用組成物を提供することを目的とする。
- [0008] 上記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意研究を積み重ねた。その結果、特定構造の芳香環およびこれに直接結合したスルホ基またはその塩の基を有する化合物からなる段差改良剤を用い、これを、平均一次粒子径が5～50nmである砥粒と併用することで、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0009] すなわち、本発明は、下記化学式（1）で表される化合物およびその塩、下記化学式（2）で表される化合物およびその塩、下記化学式（3）で表される構造単位からなる重合体およびその塩、ならびに下記化学式（3）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種の段差改良剤と、
- [0010]

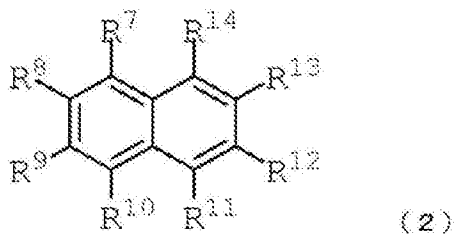
[化1]



[0011] (上記式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、

この際、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つが、スルホ基である)

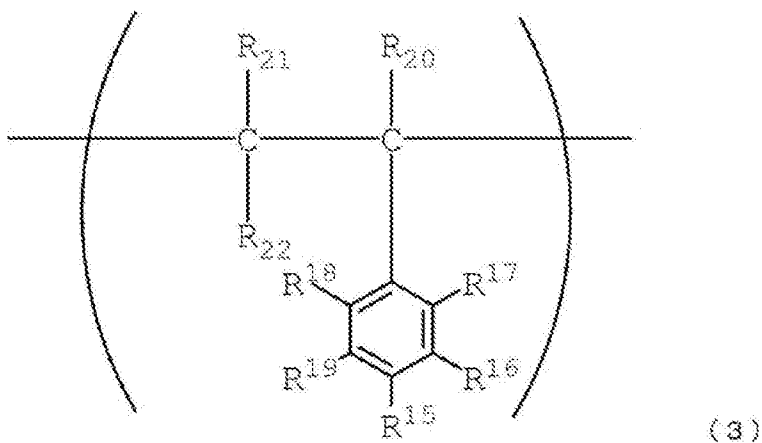
[0012] [化2]



[0013] (上記式(2)において、 $R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、

この際、 $R^7 \sim R^{14}$ の少なくとも1つが、スルホ基である)

[0014] [化3]



[0015] (上記式(3)において、 $R^{15} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、

この際、 $R^{15} \sim R^{19}$ の少なくとも1つが、スルホ基であり、

$R^{20} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコシカルボニル基、またはヒドロキシ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、もしくは炭素数2～6のアルコシカルボニル基で置換されているかもしくは非置換の炭素数1～10の炭化水素基である)

分散媒と、

を含み、

pHが7未満である、研磨用組成物である。

発明を実施するための形態

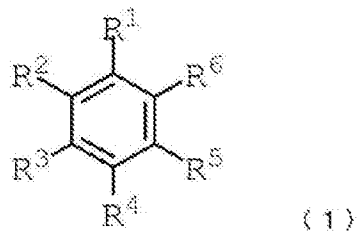
[0016] 以下、本発明を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されない。本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味する。また、本明細書において、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温(20～25℃)/相対湿度40～50%RHの条件で行う。

[0017] <研磨用組成物>

本発明の一形態によれば、下記化学式(1)で表される化合物およびその塩、下記化学式(2)で表される化合物およびその塩、下記化学式(3)で表される構造単位からなる重合体およびその塩、ならびに下記化学式(3)で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種の段差改良剤と、

[0018]

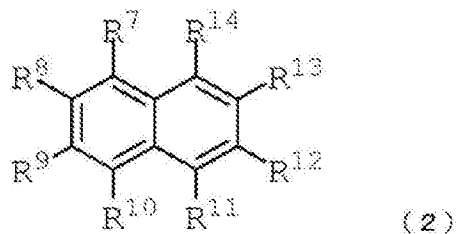
[化4]



[0019] (上記式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、

この際、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つが、スルホ基である)

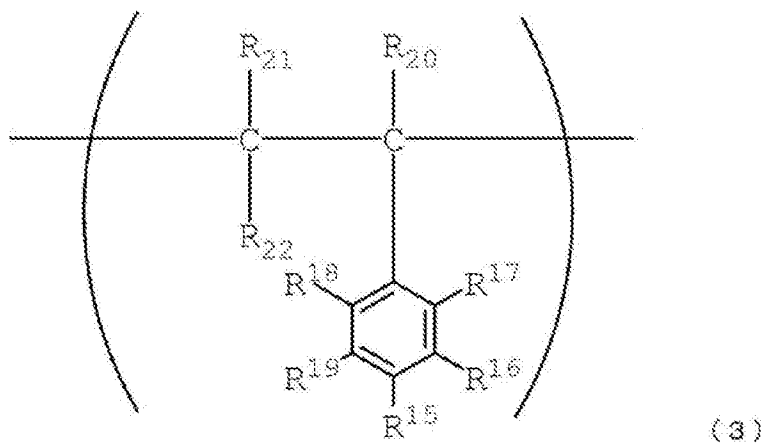
[0020] [化5]



[0021] (上記式(2)において、 $R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、

この際、 $R^7 \sim R^{14}$ の少なくとも1つが、スルホ基である)

[0022] [化6]



[0023] (上記式(3)において、 $R^{15} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、

この際、 $R^{15} \sim R^{19}$ の少なくとも1つが、スルホ基であり、

$R^{20} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、またはヒドロキシ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、もしくは炭素数2～6のアルコキシカルボニル基で置換されているか、もしくは非置換の炭素数1～10の炭化水素基である)

分散媒と、

を含み、

pHが7未満である、研磨用組成物が提供される。本発明の一形態によれば、異種材料間で意図せずに発生する段差や、パターンの粗密部分の間で意図せずに発生する段差を低減することが可能となる。

[0024] 本発明者らは、かような構成によって、異種材料間で意図せずに発生する段差や、パターンの粗密部分の間で意図せずに発生する段差を低減することが可能となるメカニズムを以下のように推測している。なお、以下では、研磨対象物がパターンウェハである場合について説明するが、研磨対象物はこれに限定されない。

[0025] まず、研磨対象物である研磨前のパターンウェハにおいて、段差改良剤は、スルホ基またはその塩の基をウェハ側に向けて、他の部分を反対側(分散媒側)へ向けてウェハ表面に付着することで、砥粒によるメカニカル作用からウェハ表面を緩やかに保護する。その結果、ウェハは凸部では良好に研磨されつつ、凹部では過度に研磨されることがなくなり、研磨後に凸部の下層表面が露出した際に、凸部の下層材料と凹部の上層材料との段差が低減され、より平坦なパターンウェハが得られることとなる。

[0026] また、下層表面露出後のパターンウェハの表面に段差改良剤が吸着するこ

とで、砥粒によるメカニカル作用から材料の違いに関わらずウェハ表面を緩やかに保護する。その結果、細かいパターンを形成する部分において、多結晶シリコン、酸化ケイ素および窒化ケイ素のうちの一部の材料、またはこれらの全てが過度に削れるとの現象が抑制され、より平坦なパターンウェハが得られることとなる。

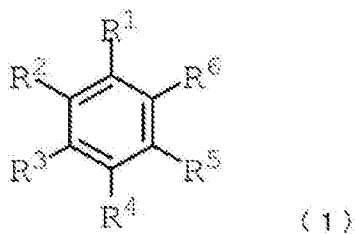
[0027] なお、上記メカニズムは推測に基づくものであり、本発明は上記メカニズムに何ら限定されるものではない。以下、本発明の一形態に係る研磨用組成物の構成について、詳細に説明する。

[0028] (段差改良剤)

本発明の一形態に係る研磨用組成物は、異種材料間で意図せずに発生する段差や、パターンの粗密部分の間で意図せずに発生する段差を低減するため、段差改良剤を含む。

[0029] 本発明の一形態に係る研磨用組成物に含まれる段差改良剤は、下記化学式(1)で表される化合物およびその塩、下記化学式(2)で表される化合物およびその塩、下記化学式(3)で表される構造単位からなる重合体およびその塩、ならびに下記化学式(3)で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種である；

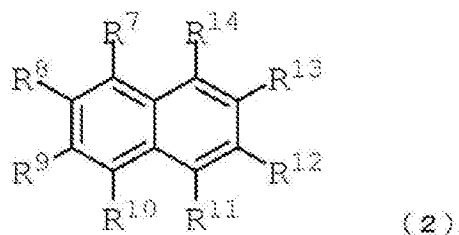
[0030] [化7]



[0031] (上記式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、

この際、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つが、スルホ基である)

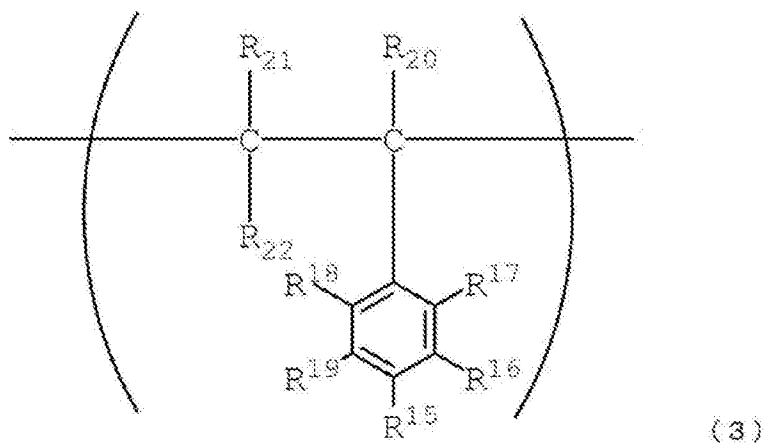
[0032] [化8]



[0033] (上記式 (2) において、R⁷～R¹⁴は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数 2～6 のアルコシカルボニル基、または炭素数 1～10 の炭化水素基であり、

この際、R⁷～R¹⁴の少なくとも 1 つが、スルホ基である)

[0034] [化9]



[0035] (上記式 (3) において、R¹⁵～R¹⁹は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数 2～6 のアルコシカルボニル基、または炭素数 1～10 の炭化水素基であり、

この際、R¹⁵～R¹⁹の少なくとも 1 つが、スルホ基であり、

R²⁰～R²²は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数 2～6 のアルコシカルボニル基、またはヒドロキシ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、もしくは炭素数 2～6 のアルコシカルボニル基で置換されているか、もしくは非置換の炭素数 1～10 の炭化水素基である)。

- [0036] 段差改良剤としては、パターンの粗密部分の間で意図せずに発生する段差を低減するとの観点からは、上記化学式（３）で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または上記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩であることが好ましい。
- [0037] 本明細書において、アニオン性基とは、カウンターイオンが解離してアニオンとなる官能基を意味し、また、カチオン性基とは、カウンターイオンが解離して、または他のイオン性化合物の電離により生じたカチオン種と結合して、カチオンとなる官能基を意味する。
- [0038] 上記化学式（１）で表される化合物またはその塩は、式（１）において、 R^1 がスルホ基であり、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数２～６のアルコキシカルボニル基、もしくは炭素数１～１０の炭化水素基である化合物またはその塩であることが好ましい。
- [0039] また、上記化学式（１）で表される化合物またはその塩は、式（１）において、 R^1 がスルホ基であり、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、リン酸基、アミノ基、炭素数２～６のアルコキシカルボニル基、もしくは炭素数１～１０の炭化水素基である化合物またはその塩であることがより好ましい。
- [0040] そして、上記化学式（１）で表される化合物またはその塩は、式（１）において、 R^1 がスルホ基であり、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、アミノ基、もしくは炭素数１～１０の炭化水素基である化合物またはその塩であることがさらに好ましい。
- [0041] 上記化学式（２）で表される化合物またはその塩は、式（２）において、 R^7 および R^8 の一方が、スルホ基であり、 R^7 および R^8 の他方が、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数２～６のアルコキシカルボニル基、または炭素数１～１０の炭化水素基であり、 $R^9 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基

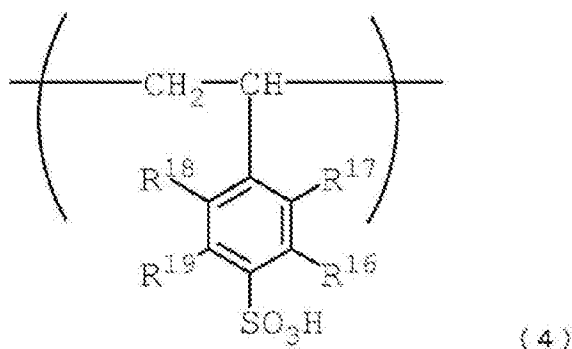
を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、もしくは炭素数1～10の炭化水素基である化合物またはその塩であることが好ましい。

[0042] また、上記化学式(2)で表される化合物またはその塩は、式(2)において、 R^7 および R^8 の一方は、スルホ基であり、 R^7 および R^8 の他方は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、リン酸基、アミノ基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、 $R^9 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、リン酸基、アミノ基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、もしくは炭素数1～10の炭化水素基である化合物またはその塩であることがより好ましい。

[0043] そして、上記化学式(2)で表される化合物またはその塩は、式(2)において、 R^7 および R^8 の一方が、スルホ基であり、 R^7 および R^8 の他方が、水素原子であり、 $R^9 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子もしくはヒドロキシ基である化合物またはその塩であることがさらに好ましい。

[0044] 上記化学式(3)で表される構造単位からなる重合体またはその塩、および上記化学式(3)で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体またはその塩は、それぞれ、下記化学式(4)で表される構造単位からなる重合体またはその塩、および下記化学式(4)で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体またはその塩であることが好ましい。

[0045] [化10]



[0046] (上記式(4)において、 $R^{16} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基もしくはその塩の基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基である)。

[0047] また、上記化学式(4)において、 $R^{16} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、リン酸基、アミノ基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であることがより好ましい。

[0048] 上記式(1)～(4)において、アミノ基とは、 $-NH_2$ 基、 $-NHR$ 基、 $-NRR'$ 基(R 、 R' は置換基を表す)を表すが、これらのなかでも $-NH_2$ 基が好ましい。また、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロピロキシカルボニル基、イソプロピロキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、 sec -ブトキシカルボニル基、 $tert$ -ブトキシカルボニル基であることが好ましく、メトキシカルボニル基であることがより好ましい。そして、炭素数1～10の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0049] 上記化学式(3)で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体またはその塩の主鎖は、炭素原子のみで構成されていてもよく、炭素原子に加え、一部に酸素原子や窒素原子が含有されていてもよい。

[0050] 上記化学式(3)で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体またはその塩における、他の単量体由来の構造単位としては特に制限されず公知のものをを用いることができる。かような他の単量体としては、例えば、エチレン性不飽和単量体、ジアミン、ジエポキシド等が挙げられる。

[0051] エチレン性不飽和単量体としては、特に制限されないが、例えば、スチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -

メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン等のスチレン系単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレートフェニル、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル等のカルボキシ基含有ビニル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体；プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系単量体；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン系単量体；*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル系単量体；ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸誘導体等が挙げられる。これらは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。なお、本明細書において、（メタ）アクリルとは、アクリルとメタクリルとを含む総称であり、（メタ）アクリレートとは、アクリレートとメタクリレートとを含む総称である。これらの中でも、エチレン性不飽和モノマーであることが好ましく、スチレン系単量体、カルボキシ基含有ビニル系単量体または*N*-ビニル系単量体であることがより好ましく、スチレン、（メタ）アクリ

ル酸、マレイン酸、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドンであることがさらに好ましく、スチレンであることが特に好ましい。

[0052] 本発明の一形態に係る段差改良剤は、混合時には、下記化学式（１）で表される化合物もしくはその塩、下記化学式（２）で表される化合物もしくはその塩、下記化学式（３）で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または下記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩そのものの状態であってもよく、これらの水和物の状態であってよい。

[0053] 段差改良剤としては、m-キシレンスルホン酸もしくはその塩、p-トリイジン-2-スルホン酸もしくはその塩、2-ナフトール-6-スルホン酸もしくはその塩、1-ナフタレンスルホン酸もしくはその塩、またはパラスチレンスルホン酸-スチレン共重合体もしくはその塩であることが好ましく、m-キシレンスルホン酸、p-トリイジン-2-スルホン酸、2-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、1-ナフタレンスルホン酸、またはパラスチレンスルホン酸-スチレン共重合体もしくはその塩であることがより好ましく、パラスチレンスルホン酸-スチレン共重合体またはその塩がさらに好ましい。

[0054] 段差改良剤を２種以上併用する場合は、上記化学式（１）で表される化合物もしくはその塩、または下記化学式（２）で表される化合物もしくはその塩と、上記化学式（３）で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または上記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩とを併用することが好ましい。

[0055] また、段差改良剤を２種以上併用する場合は、上記化学式（１）で表される化合物またはその塩と、上記化学式（３）で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または上記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩と、を併用することがより好ましい。

[0056] そして、段差改良剤を２種以上併用する場合は、p-トリイジン-2-ス

ルホン酸と、パラスチレンスルホン酸ースチレン共重合体またはその塩とを併用することがさらに好ましい。

[0057] また、上記化学式（３）で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または上記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩の中でも、本発明の作用効果をより良好に発揮させるとの観点から、上記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩がより好ましい。

[0058] 上記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体またはその塩において、上記化学式（３）で表される構造単位の、上記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位との総モル数に対する含有割合の下限は、１モル％以上であることが好ましく、５モル％以上であることがより好ましく、１０モル％以上であることがさらに好ましく、３０モル％以上であることが特に好ましい。また、上記化学式（３）で表される構造単位の、上記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位との総モル数に対する含有割合の上限は、９９モル％以下であることが好ましく、９５モル％以下であることがより好ましく、９０モル％以下であることがさらに好ましく、７０モル％以下であることが特に好ましい。このような範囲であれば、本発明の作用効果をより良好に発揮させることが可能となる。

[0059] 上記化学式（３）で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または上記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩の重量平均分子量の下限は、１０００以上であることが好ましく、２０００以上であることがより好ましく、３０００以上であることがさらに好ましく、１００００以上であることが特に好ましい。また、上記化学式（３）で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または上記化学式（３）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩の重量平均分子量の上限は、１００００００以下であることが好ましく、１０００００以下であることがより好ま

しく、50000以下であることがさらに好ましく、30000以下であることが特に好ましい。このような範囲であれば、本発明の作用効果をより良好に発揮させることが可能となる。

[0060] なお、上記化学式(3)で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または上記化学式(3)で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩の重量平均分子量は、具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0061] 段差改良剤が塩である場合、スルホ基または塩を形成する他の官能基の一部または全部が塩であってもよい。塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などの第2族元素の塩、アミン塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、ナトリウム塩が特に好ましい。

[0062] 研磨用組成物中の段差改良剤の含有量の下限は、0.0001 g/L以上であることが好ましく、0.001 g/L以上であることがより好ましい。また、研磨用組成物中の段差改良剤の含有量の上限は、100 g/L以下であることが好ましく、5 g/L以下であることがより好ましい。このような範囲であれば、本発明の作用効果をより良好に発揮させることが可能となる。これより、本発明の好ましい一形態に係る研磨用組成物としては、例えば、研磨用組成物中に段差改良剤を0.001 g/L以上5 g/L以下として含むものが挙げられる。

[0063] 研磨用組成物中の、上記化学式(1)で表される化合物もしくはその塩、または下記化学式(2)で表される化合物もしくはその塩である段差改良剤の含有量の下限は、0.01 g/L以上であることがさらに好ましく、0.1 g/L以上であることが特に好ましく、0.6 g/L以上であることが最も好ましい。また、研磨用組成物中の、上記化学式(1)で表される化合物もしくはその塩、または下記化学式(2)で表される化合物もしくはその塩である段差改良剤の含有量の上限は、4 g/L以下であることがさらに好ましい。このような範囲であれば、本発明の作用効果を極めて良好に発揮させ

ることが可能となる。

[0064] 研磨用組成物中の、上記化学式(3)で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または上記化学式(3)で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩の含有量の下限は、0.005 g/L以上であることがさらに好ましい。また、研磨用組成物中の、上記化学式(3)で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または上記化学式(3)で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩の含有量の上限は、0.1 g/L以下であることがさらに好ましく、0.05 g/L以下であることが特に好ましい。このような範囲であれば、本発明の作用効果を極めて良好に発揮させることが可能となる。

[0065] なお、研磨用組成物の製造時における段差改良剤の混合時に、段差改良剤を水和物の状態で混合する場合、上記の好ましい研磨用組成物中の段差改良剤の含有量は、水和水を除いた質量から計算した含有量を表すものとする。

[0066] (砥粒)

本発明の一形態に係る研磨用組成物は、平均一次粒子径5～50 nmである砥粒を含む。砥粒は、研磨対象物を機械的に研磨する作用を有し、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度を向上させる。

[0067] 研磨用組成物中の砥粒の平均一次粒子径が5 nm未満であると、研磨速度が不十分となり、研磨用組成物としての研磨作用を十分に発揮することが困難となる。これより、研磨用組成物中の砥粒の平均一次粒子径の下限の値は5 nm以上、好ましくは7 nm以上、より好ましくは10 nm以上である。研磨用組成物中の砥粒の平均一次粒子径が50 nm超であると、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面にスクラッチが顕著となり、研磨用組成物としての平坦化効果を十分に発揮することが困難となる。これより、研磨用組成物中の砥粒の平均一次粒子径の上限の値は50 nm以下、より好ましくは45 nm以下、さらに好ましくは40 nm以下である。また、研磨用組成物中の砥粒の平均一次粒子径の上限の値は、異種材料間で意図せず

に発生する段差や、パターンの粗密部分の間で意図せずに発生する段差をより低減するとの観点から、特に好ましくは25 nm以下である。なお、砥粒の平均一次粒子径の値は、例えば、BET法で測定される砥粒の比表面積に基づいて算出される。

[0068] 研磨用組成物中の砥粒の平均二次粒子径は5 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、さらに好ましくは15 nm以上、特に好ましくは20 nm以上である。砥粒の平均二次粒子径が大きくなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度がより向上する。研磨用組成物中の砥粒の平均二次粒子径は、100 nm以下であることが好ましく、より好ましくは90 nm以下、さらに好ましくは80 nm以下である。砥粒の平均二次粒子径が小さくなるにつれて、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面にスクラッチが生じるのを抑えることができる。また、研磨用組成物中の砥粒の平均二次粒子径の上限の値は、異種材料間で意図せずに発生する段差や、パターンの粗密部分の間で意図せずに発生する段差をより低減するとの観点から、特に好ましくは50 nm以下である。なお、砥粒の平均二次粒子径の値は、例えば、レーザー光を用いた光散乱法で測定した砥粒の比表面積に基づいて算出される。

[0069] 砥粒は、無機粒子、有機粒子、および有機無機複合粒子のいずれであってもよい。無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア等の金属酸化物からなる粒子、窒化ケイ素粒子、炭化ケイ素粒子、窒化ホウ素粒子が挙げられる。有機粒子の具体例としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子が挙げられる。なかでも、入手が容易であること、またコストの観点から、シリカが好ましく、コロイダルシリカがより好ましい。なお、これらの砥粒は1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用しても構わない。また、砥粒は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。

[0070] 砥粒は表面修飾されていてもよい。通常のコロイダルシリカは、酸性条件下でゼータ電位の値がゼロに近いために、酸性条件下ではシリカ粒子同士が

互いに電氣的に反発せず凝集を起こしやすい。これに対し、酸性条件でもゼータ電位が比較的大きな負の値を有するように表面修飾された砥粒は、酸性条件下においても互いに強く反発して良好に分散する結果、研磨用組成物の研磨速度および保存安定性をより向上させることができる。これらの中でも、特に好ましいのは、表面に有機酸を固定化したシリカ（有機酸修飾されたシリカ）である。

[0071] 表面に有機酸を固定化したシリカにはフュームドシリカやコロイダルシリカ等が含まれるが、特にコロイダルシリカが好ましい。前記有機酸は、特に制限されないが、スルホン酸、カルボン酸、リン酸などが挙げられ、好ましくはスルホン酸またはカルボン酸である。なお、本発明の研磨用組成物中に含まれる有機酸を表面に固定したシリカの表面には、上記有機酸由来の酸性基（例えば、スルホ基、カルボキシル基、リン酸基など）が（場合によってはリンカー構造を介して）共有結合により固定されていることになる。

[0072] これらの有機酸をシリカ表面へ導入する方法は、特に制限されないが、例えば、メルカプト基やアルキル基などの状態でシリカ表面に導入し、その後、スルホン酸やカルボン酸に酸化するといった方法の他に、上記有機酸由来の酸性基に保護基が結合した状態でシリカ表面に導入し、その後、保護基を脱離させるといった方法が挙げられる。また、シリカ表面に有機酸を導入する際に使用される化合物は、特に制限されないが、有機酸基となりうる官能基を少なくとも1つ有し、さらにシリカ表面のヒドロキシル基との結合に用いられる官能基、疎水性・親水性を制御するために導入する官能基、立体的嵩高さを制御するために導入される官能基等を含むことが好ましい。

[0073] 有機酸を表面に固定したシリカの具体的な合成方法として、有機酸の一種であるスルホン酸をシリカの表面に固定するのであれば、例えば、“Sulfonic acid-functionalized silica through quantitative oxidation of thiol groups”, Chem. Commun. 246-247 (2003)に記載の方法で行うことができる。具体的には、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のチオール基を有するシランカップリング剤をシリカにカップリングさせた後に過酸化水

素でチオール基を酸化することにより、スルホン酸が表面に固定化されたシリカを得ることができる。あるいは、カルボン酸をシリカの表面に固定するのであれば、例えば、“Novel Silane Coupling Agents Containing a Photolabile 2-Nitrobenzyl Ester for Introduction of a Carboxy Group on the Surface of Silica Gel”, Chemistry Letters, 3, 228-229 (2000)に記載の方法で行うことができる。具体的には、光反応性2-ニトロベンジルエステルを含むシランカップリング剤をシリカにカップリングさせた後に光照射することにより、カルボン酸が表面に固定化されたシリカを得ることができる。

[0074] なお、砥粒として有機酸を表面に固定したシリカを用いる場合、有機酸を表面に固定していないシリカを併用してもよい。ただし、砥粒全体に占める有機酸を表面に固定したシリカの含有割合は、質量基準で50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましく、100質量%であることが最も好ましい。

[0075] 研磨用組成物中の砥粒の含有量の下限の値は0.0005質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.001質量%以上、さらに好ましくは0.005質量%以上、よりさらに好ましくは0.01質量%以上であり、特に好ましくは0.1質量%以上である。砥粒の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度がより向上する。研磨用組成物中の砥粒の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下であり、よりさらに好ましくは1質量%以下であり、特に好ましくは0.5質量%以下である。砥粒の含有量が少なくなるにつれて、パターンの粗密部分の間で意図せず発生する段差をより低減することができる。

[0076] (ポリオキシアルキレン基含有化合物)

本発明の一形態に係る研磨用組成物は、異種材料間で意図せず発生する段差や、パターンの粗密部分の間で意図せず発生する段差をより低減する

ため、ポリオキシアルキレン基含有化合物をさらに含むことが好ましい。

[0077] 段差低減効果は、詳細は不明であるが、水素結合等の作用が働くことで研磨対象物の表面に吸着し、砥粒によるメカニカル作用から研磨対象物の表面を保護することで研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度をコントロールすることにより得られると推測している。ただし、上記メカニズムは推測に基づくものであり、本発明は上記メカニズムに何ら限定されるものではない。

[0078] 「ポリオキシアルキレン基含有化合物」は、ポリオキシアルキレン基を含有する有機化合物である。「ポリオキシアルキレン基含有化合物」は、ポリオキシアルキレン基を有する化合物の有する官能基の一部が置換または重合されてなる化合物であってもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0079] ポリオキシアルキレン基の具体例としては、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とがブロックまたはランダム結合したポリオキシアルキレン基、前記ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシアルキレン基に、さらにポリオキシブチレン基がブロックまたはランダム結合で含まれている基などが挙げられる。

[0080] ポリオキシアルキレン基の末端が水酸基である化合物の具体例としては、各種付加量のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコール誘導体やプロノン（登録商標）102、プロノン（登録商標）201等プロノン（登録商標）シリーズに代表されるブロック型（以上、日油株式会社製）、ユニオール（登録商標）DA-400、ユニオール（登録商標）DB-400、ユニオール（登録商標）DB-530（以上、日油株式会社製）等のビスフェノールA誘導体等が挙げられる。

[0081] ポリオキシアルキレン基の末端がエーテル基である化合物の具体例としては、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（ポリオキシエチレンーモ

ノメチルエーテル)、ポリエチレングリコールモノオレイルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル等の各種ポリアルキレングリコールアルキルエーテルが挙げられる。

[0082] ポリオキシアルキレン基の末端がエステル基である化合物の具体例としては、ポリエチレングリコールモノオクチルエステルやポリプロピレングリコールモノステアリルエステル、ポリプロピレングリコールジステアリルエステル等のポリアルキレングリコールアルキルエステル等が挙げられる。

[0083] ポリオキシアルキレン基の末端がアリル基である化合物の具体例としては、ユニオックス（登録商標）PKA-5006やユニオール（登録商標）PKA-5014、ユニオール（登録商標）PKA-5017（以上、日油株式会社製）等の各種ポリアルキレングリコールアリルエーテルが挙げられる。

[0084] ポリオキシアルキレン基の末端が（メタ）アクリル基である化合物の具体例としては、ブレンマー（登録商標）PPシリーズやブレンマー（登録商標）PMEシリーズ、ブレンマー（登録商標）PDEシリーズ（以上、日油株式会社製）等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0085] なかでも、ポリオキシアルキレン基含有化合物は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールメチルエーテルであることが好ましく、ポリプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールメチルエーテルであることがより好ましく、ポリエチレングリコールメチルエーテルであることがさらに好ましい。

[0086] ポリオキシアルキレン基含有化合物は、ゲルパーミーエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において（ポリエチレングリコール換算）、2つ以上のピークを有することがさらに好ましい。

[0087] 分子量分布が2つ以上のピークを有するようなポリオキシアルキレン基含有化合物によるさらなる段差低減効果は、詳細は不明であるが、以下のように得られると推測している。まず、分子量分布が2つ以上のピークを有する

ようなポリオキシアルキレン基含有化合物を研磨用組成物に含ませることで、より大きな分子量を有する化合物が研磨対象物に吸着した隙間を、より小さな分子量を有する化合物が埋めるように研磨対象物にさらに吸着する。その結果、研磨対象物の表面に緻密な保護膜が形成され、段差低減効果がより向上する。ただし、上記メカニズムは推測に基づくものであり、本発明は上記メカニズムに何ら限定されるものではない。

[0088] ここで、「2つ以上のピークを有する」とは、ポリオキシアルキレン基含有化合物のGPCによる分子量分布のチャートが、2つ以上の極大値を有することを意味する。典型的には、後述する研磨用組成物の製造方法の欄において説明するように、重量平均分子量の異なる2種以上のポリオキシアルキレン基含有化合物を用いて研磨用組成物を製造することで、上述したような「2つ以上のピークを有する」の条件を満足する組成物を得ることができる。

[0089] ポリオキシアルキレン基含有化合物について測定したGPCによる分子量分布（ポリエチレングリコール換算）が2つ以上のピークを有する場合、当該2つ以上のピークに対応するそれぞれのピークの重量平均分子量において、少なくとも2つのピークの重量平均分子量は互いに、好ましくは1.1倍以上異なり、より好ましくは1.3倍以上異なり、さらに好ましくは1.5倍以上異なるものである。かような構成とすることにより、本発明の作用効果をより良好に発揮させることが可能となる。

[0090] また、該分子量分布が2つのピークを有する場合、分子量が小さい方のピークの重量平均分子量は、好ましくは100以上2000以下であり、より好ましくは100以上1000以下であり、さらに好ましくは100以上500未満である。一方、分子量が大きい方のピークの重量平均分子量は、好ましくは300以上1000000以下であり、より好ましくは300以上100000以下であり、さらに好ましくは500以上10000以下であり、特に好ましくは500以上1000以下である。

[0091] さらに、該分子量分布が3つ以上のピークを有する場合、当該3つ以上の

ピークから選択される任意の2つのピーク分子量のうち、分子量が小さい方のピークの重量平均分子量は、好ましくは100以上2000以下であり、より好ましくは100以上1000以下であり、さらに好ましくは100以上300未満である。また、当該3つ以上のピークから選択される任意の2つのピーク分子量のうち、分子量が大きい方のピークの重量平均分子量は、好ましくは300以上1000000以下であり、より好ましくは300以上100000以下であり、さらに好ましくは500以上10000以下であり、特に好ましくは500以上1000以下である。

[0092] なお、ポリオキシアルキレン基含有化合物の重量平均分子量は、具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0093] 研磨用組成物中のポリオキシアルキレン基含有化合物の含有量の下限は、0.01 g/L以上であることが好ましく、0.1 g/L以上であることがより好ましく、0.2 g/L以上がさらに好ましく、0.5 g/L以上であることが特に好ましい。また、研磨用組成物中のポリオキシアルキレン基含有化合物の含有量の上限は、20 g/L以下であることが好ましく、10 g/L以下であることがより好ましく、5 g/L以下であることがさらに好ましく、1 g/L以下であることが特に好ましい。このような範囲であれば、本発明の作用効果をより良好に発揮させることが可能となる。

[0094] (pH調整剤)

本発明の一形態に係る研磨用組成物は、所望のpH値へと調整するため、pH調整剤をさらに含むことが好ましい。

[0095] pH調整剤としては、特に制限されず、研磨用組成物の分野で用いられる公知のpH調整剤を用いることができる。これらの中でも、公知の酸、塩基、塩、アミン、キレート剤等を用いることが好ましい。pH調整剤の例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、乳酸

、リンゴ酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、没食子酸、メリト酸、ケイ皮酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、アコニット酸、アミノ酸、アントラニル酸、ニトロカルボン酸等のカルボン酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、10-カンファースルホン酸、イセチオン酸、タウリン等のスルホン酸；炭酸、塩酸、硝酸、リン酸、次亜リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、硫酸、ホウ酸、フッ化水素酸、オルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸などの無機酸；水酸化カリウム（KOH）等のアルカリ金属の水酸化物；第2族元素の水酸化物；アンモニア；水酸化第四アンモニウムなどの有機塩基；脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミン；N-メチル-D-グルカミン、D-グルカミン、N-エチル-D-グルカミン、N-プロピル-D-グルカミン、N-オクチル-D-グルカミン、N-アセチル-D-グルコサミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、ビス（2-ヒドロキシエチル）アミノトリス（ヒドロキシメチル）メタン、イミノ二酢酸、N-（2-アセトアミド）イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、N,N-ジ（2-ヒドロキシエチル）グリシン、N-〔トリス（ヒドロキシメチル）メチル〕グリシン、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N,N,N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンスルホン酸、トランスシクロヘキサンジアミン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、エチレンジアミンジ琥珀酸（SS体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、 β -アラニンジ酢酸、ホスホノブタントリカルボン酸（2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸）、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸（HEDP）（1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸）、ニトリロトリスメチレンホスホン酸、N,N'-ビス（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン-N,N'-ジ酢酸、1,

2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸、ポリアミン、ポリホスホン酸、ポリアミノカルボン酸、ポリアミノホスホン酸等のキレート剤、またはこれらの塩等が挙げられる。これらpH調整剤は、単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。

[0096] これらのpH調整剤の中でも、クエン酸、リン酸またはマレイン酸がより好ましく、クエン酸またはマレイン酸がさらに好ましく、マレイン酸が特に好ましい。

[0097] 研磨用組成物中のpH調整剤の含有量は、所望の研磨用組成物のpH値となるような量を適宜選択すればよく、後述する研磨用組成物の好ましいpH値となるような量を添加することが好ましい。

[0098] またpH調整剤には、pH調整剤であって後述する研磨促進剤としての機能を兼ねるものも存在する。

[0099] (研磨促進剤)

本発明の一形態に係る研磨用組成物には、研磨速度をより向上させるため、研磨促進剤をさらに含むことが好ましい。本明細書において、研磨促進剤とは、上記説明したpH調整剤であって、pH調整以外の化合物の作用により研磨速度を向上させうる化合物を表す。

[0100] 研磨促進剤を添加することで、研磨速度を向上させることができる。また、研磨促進剤を添加することで、研磨用組成物のpH値がより大きく研磨対象物の表面の正の電荷がより小さい場合であっても、表面が負に帯電した砥粒（例えば、有機酸を表面に固定したシリカ等）を用いて研磨対象物を高い研磨速度を実現しうる。

[0101] 研磨促進剤としては、特に制限されないが、例えば、N-メチル-D-グルカミン、D-グルカミン、N-エチル-D-グルカミン、N-プロピル-D-グルカミン、N-オクチル-D-グルカミン、N-アセチル-D-グルコサミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、ビス（2-ヒドロキシエチル）アミノトリス（ヒドロキシメチル）メタン、N-（2-アセトアミド）イミノ二酢酸、N, N-ジ（2-ヒドロキシエチル）グリシン、N-

〔トリス（ヒドロキシメチル）メチル〕グリシン、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸（HEDP）、ニトリロトリスメチレンホスホン酸、ホスホノブタントリカルボン酸、およびこれらの塩等が挙げられる。これらの研磨促進剤は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0102] これらの研磨促進剤の中でも、イミノ二酢酸またはN-メチルーD-グルカミンを用いることがより好ましく、N-メチルーD-グルカミンを用いることがさらに好ましい。

[0103] 研磨用組成物中の研磨促進剤の含有量の下限は、0.01 g/L以上であることが好ましく、0.1 g/L以上であることがより好ましく、1 g/L以上であることがさらに好ましく、2 g/L以上であることが特に好ましい。また、研磨用組成物中の研磨促進剤の含有量の上限は、100 g/L以下であることが好ましく、50 g/L以下であることがより好ましく、20 g/L以下であることがさらに好ましく、10 g/L以下であることが特に好ましい。このような範囲であれば、研磨促進剤の作用効果をより良好に発揮させることが可能となる。

[0104] （他の添加剤）

本発明の一形態に係る研磨用組成物は、必要に応じて、錯化剤、金属防食剤、防腐剤、防カビ剤、酸化剤、還元剤、界面活性剤、水溶性高分子（本明細書においては、オキシアルキレン基を有する化合物以外の水溶性高分子を表す）等の他の添加剤をさらに含んでもよい。錯化剤、金属防食剤、防腐剤、防カビ剤、酸化剤、還元剤、界面活性剤、水溶性高分子としては、特に制限されず、それぞれ研磨用組成物の分野で用いられる公知のものを用いることができる。

[0105] （分散媒）

本発明の一形態に係る研磨用組成物は、分散媒を含む。

[0106] 本発明の研磨用組成物は、分散媒として、水を含むことが好ましい。不純物による研磨用組成物の他の成分への影響を防ぐ観点から、できる限り高純

度な水を使用することが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後フィルタを通して異物を除去した純水や超純水、または蒸留水が好ましい。また、分散媒として、研磨用組成物の他の成分の分散性などを制御する目的で、有機溶媒などをさらに含んでもよい。

[0107] (pH値)

本発明の一形態に係る研磨用組成物は、pHが7未満である。

[0108] pHの値が7以上であると、研磨対象物の表面の正の電荷が小さくなり、表面が負に帯電した砥粒（例えば、有機酸を表面に固定したシリカ等）を用いて研磨対象物を高速度で研磨することが困難になる。

[0109] 研磨用組成物により研磨対象物を十分な研磨速度で研磨する観点から、研磨用組成物のpHの値の上限は、好ましくは5以下、さらに好ましくは4以下であり、特に好ましくは3以下である。研磨用組成物のpHの値の下限は、安全性の観点から1以上であることが好ましく、より好ましくは1.5以上である。また、異種材料間で意図せずに発生する段差や、パターンの粗密部分の間で意図せずに発生する段差をより低減するとの観点から、さらに好ましくは2以上である。

[0110] (研磨対象物)

本発明の一形態に係る研磨用組成物、後述する本発明のその他の一形態に係る研磨方法および本発明のさらなる他の一形態に係る基板の製造方法を適用する研磨対象物は、特に制限されず、CMP分野で用いられる公知の研磨対象物に適用することができる。研磨対象物としては、例えば、金属、ケイ素-酸素結合を有する研磨対象物、ケイ素-ケイ素結合を有する研磨対象物、ケイ素-窒素結合を有する研磨対象物などが挙げられる。

[0111] 研磨対象物は、2種以上の材料を含む研磨対象物であることが好ましく、
(a) ケイ素-窒素結合を有する材料と、(b) その他ケイ素を含む材料とを含む研磨対象物がより好ましい。

[0112] (a) ケイ素-窒素結合を有する材料

ケイ素-窒素結合を有する材料としては、特に制限されないが、例えば、

窒化ケイ素 (SiN)、炭窒化ケイ素 (SiCN) などが挙げられる。

[0113] (b) その他ケイ素を含む材料

その他ケイ素を含む材料としては、上記ケイ素－窒素結合を有する材料以外のケイ素を含む材料であれば特に制限されないが、例えば以下のようなものが挙げられる。

[0114] (b-1) ケイ素－酸素結合を有する材料

ケイ素－酸素結合を有する材料としては、特に制限されないが、例えば、TEOS等の酸化ケイ素、BD (ブラックダイヤモンド: SiOCH)、FSG (フルオロシリケートガラス)、HSQ (水素シルセスキオキサン)、CYCLOTENE、SILK、MSQ (Methyl silsesquioxane) 等が挙げられる。

[0115] (b-2) ケイ素－ケイ素結合を有する材料

ケイ素－ケイ素結合を有する研磨対象物としては、特に制限されないが、例えば、ポリシリコン、アモルファスシリコン、単結晶シリコン、n型ドーパ単結晶シリコン、p型ドーパ単結晶シリコン、SiGe等のSi系合金等が挙げられる。

[0116] なお、(a) ケイ素－窒素結合を有する材料と、(b) その他ケイ素を含む材料とを含む研磨対象物は、必要に応じて他の材料を含んでもよい。他の材料としては、特に制限されないが、例えば金属等が挙げられる。金属としては、特に制限されないが、例えば、銅、アルミニウム、ハフニウム、コバルト、ニッケル、チタン、タングステン等が挙げられる。

[0117] これらの中でも、研磨対象物は、(a) 窒化ケイ素と、(b) 酸化ケイ素またはポリシリコンとを含む研磨対象物であることが特に好ましく、(a) 窒化ケイ素と、(b) 酸化ケイ素とを含む研磨対象物であることが最も好ましい。

[0118] ここで、本発明の一形態に係る研磨用組成物は、酸化ケイ素の研磨速度 ($\text{\AA}/\text{min}$) に対する窒化ケイ素の研磨速度 ($\text{\AA}/\text{min}$) の比の下限は30以上であることが好ましい。また、酸化ケイ素の研磨速度 ($\text{\AA}/\text{min}$)

に対する窒化ケイ素の研磨速度 ($\text{\AA}/\text{min}$) の比の上限は、100以下であることが好ましく、85以下であることがより好ましい。

[0119] なお、研磨対象物は、製品態様としては基板が好ましく、半導体基板がより好ましく、パターンウェハがさらに好ましい。

[0120] <研磨用組成物の製造方法>

本発明の他の一形態は、平均一次粒子径が5～50nmである砥粒、段差改良剤、および分散媒を混合することを含む、本発明の一形態に係る研磨用組成物の製造方法である。この際、必要に応じて任意に用いられうる各種添加剤を、さらに攪拌混合してもよい。添加される各種添加剤の詳細については、上述した通りである。

[0121] 本明細書において、段差改良剤の混合とは、下記化学式(1)で表される化合物もしくはその塩、下記化学式(2)で表される化合物もしくはその塩、下記化学式(3)で表される構造単位からなる重合体もしくはその塩、または下記化学式(3)で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体もしくはその塩そのものの状態で混合することに加え、これらの水和物を混合することも含むものとする。

[0122] これらの中でも、平均一次粒子径が5～50nmである砥粒、段差改良剤、および分散媒を混合することと、pHを7未満に調整することと、を含む、本発明の一形態に係る研磨用組成物の製造方法であることが好ましい。

[0123] なお、pH調整剤を用いる場合には、当該pH調整剤を加える工程が、本発明の一形態に係る製造方法における「pHを7未満に調整すること」となり得る。また、他の好ましいpHの範囲への調整も同様である。ただし、pHの調整方法はこれに限定されるものではない。

[0124] 各成分を混合する際の温度は特に制限されないが、10～40℃が好ましく、溶解速度を上げるために加熱してもよい。

[0125] <研磨方法>

本発明のその他の一形態は、本発明の一形態に係る研磨用組成物を用いて、研磨対象物を研磨することを含む、研磨方法である。

[0126] また、本発明のさらなる他の一形態は、本発明の一形態に係る研磨方法で研磨対象物を研磨することを含む、基板の製造方法である。

[0127] 本発明の一形態に係る研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨する際には、通常の研磨に用いられる装置や条件を用いて行うことができる。一般的な研磨装置としては、片面研磨装置や両面研磨装置がある。片面研磨装置では、キャリアと呼ばれる保持具を用いて基板を保持し、上方より研磨用組成物を供給しながら、基板の対向面に研磨パッドが貼付した定盤を押し付けて定盤を回転させることにより被研磨材料の片面を研磨する。このとき、研磨パッドおよび研磨用組成物と、研磨対象物との摩擦による物理的作用と、研磨用組成物が研磨対象物にもたらす化学的作用とによって研磨される。前記研磨パッドとしては、不織布、ポリウレタン、スウェード等の多孔質体を特に制限なく使用することができる。研磨パッドには、研磨液が溜まるような加工が施されていることが好ましい。

[0128] 本発明による研磨方法における研磨条件として、研磨荷重、定盤回転数、キャリア回転数、研磨用組成物の流量、研磨時間が挙げられる。これらの研磨条件に特に制限はないが、例えば、研磨荷重については、基板の単位面積当たり0.1 p s i以上10 p s i以下であることが好ましく、より好ましくは0.5 p s i以上8 p s i以下であり、さらに好ましくは1 p s i以上6 p s i以下である。一般に荷重が高くなればなるほど砥粒による摩擦力が高くなり、機械的な加工力が向上するため研磨速度が上昇する。この範囲であれば、十分な研磨速度が発揮され、荷重による基板の破損や、表面に傷などの欠陥が発生することを抑制することができる。定盤回転数、およびキャリア回転数は、10 r p m以上500 r p m以下であることが好ましく、20 r p m以上300 r p m以下であることがより好ましく、30 r p m以上200 r p m以下であることがさらに好ましい。研磨用組成物の供給量（研磨用組成物の流量）は、研磨対象物全体が覆われる供給量であればよく、基板の大きさなどの条件に応じて調整すればよく、特に制限されないが、例えば、100 m L / m i n以上5000 m L / m i n以下等とすることができ

る。研磨時間は、目的とする研磨結果が達成できるよう適宜設定されうるが、例えば、5秒間以上180秒間以下であることが好ましい。

[0129] 本発明の研磨用組成物は一液型であってもよいし、二液型をはじめとする多液型であってもよい。また、本発明の研磨用組成物は、研磨用組成物の原液を水などの希釈液を使って例えば10倍以上に希釈することによって調整されてもよい。

実施例

[0130] 本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

[0131] <研磨用組成物No. 1～26の調製>

溶媒としての水に、表1に示す砥粒、段差改良剤、ならびに必要な応じてポリオキシアルキレン基含有化合物、および他の添加剤を表1に示す濃度および含有量となるよう添加し、攪拌混合して研磨用組成物を得た（混合温度約25℃、混合時間：約10分）。ここで、研磨用組成物のpHは表1に示すpH調整剤で調整し、pHメーター（株式会社堀場製作所製 型番：LAQUA（登録商標））により確認した。

[0132] なお、表中の各砥粒、各段差改良剤および他の添加剤の詳細は以下のものである。また、表中のPEGはポリエチレングリコールを、PPGはポリプロピレングリコールを、POE-MMEはポリオキシエチレンモノメチルエーテルをそれぞれ表す。

[0133] また、下記化合物Cおよび下記化合物Dについては、水和物の状態での添加量を表中の含有量として記載した。

[0134] そして、研磨用組成物No. 13および14では下記化合物Lを研磨促進剤（pH調整剤も兼ねる）として用い、研磨用組成物No. 25および26では段差改良剤を2種併用した。

[0135] （砥粒）

砥粒A：スルホン酸を表面に固定したコロイダルシリカ（平均一次粒子径：14nm、平均二次粒子径：36nm）

砥粒B：スルホン酸を表面に固定したコロイダルシリカ（平均一次粒子径：32 nm、平均二次粒子径：70 nm）

（段差改良剤および研磨促進剤）

化合物C：m-キシレンスルホン酸（添加はm-キシレンスルホン酸二水和物の状態で行った。）

化合物D：2-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム（添加は2-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム六水和物の状態で行った。）

化合物E：1-ナフタレンスルホン酸ナトリウム

化合物F：p-トルイジン-2-スルホン酸

化合物G：パラスチレンスルホン酸とスチレンの共重合体（重量平均分子量2万、パラスチレンスルホン酸由来の構造単位：スチレン由来の構造単位＝50：50（モル比））

化合物H：パラスチレンスルホン酸とスチレンの共重合体（重量平均分子量4千、パラスチレンスルホン酸由来の構造単位：スチレン由来の構造単位＝90：10（モル比））

化合物I：イセチオン酸

化合物J：タウリン

化合物K：ドデシルベンゼンスルホン酸

化合物L：N-メチル-D-グルカミン

化合物M：ポリアクリル酸（重量平均分子量2万）

（重量平均分子量）

上記化合物G、化合物Hおよび化合物M、ならびにポリオキシアルキレン基含有化合物の重量平均分子量の測定条件は、下記の通りである。

[0136] GPC装置：株式会社島津製作所製

型式：Prominence + ELSD検出器（ELSD-LTII）

カラム：VP-ODS（株式会社島津製作所製）

移動相 A：MeOH

B : 酢酸 1 % 水溶液

流量 : 1 mL / min

検出器 : ELSD temp. 40°C、Gain 8、N2 GAS 350 kPa

オープン温度 : 40°C

注入量 : 40 μ L。

[0137] <研磨用組成物の特性評価>

次いで、得られた研磨用組成物の特性を評価した。

[0138] (酸化ケイ素 (TEOS) および窒化ケイ素の研磨速度)

研磨速度は、窒化ケイ素 (SiN) および TEOS の各 200 mm ウェハについて、研磨前後の膜厚をそれぞれ光干渉式膜厚測定装置により求め、その差を研磨時間で除することにより評価した。ここで、研磨条件は以下の通りである。

[0139] [研磨条件]

研磨機 : 200 mm ウェハ用 CMP 片面研磨機

パッド : ポリウレタン製パッド

圧力 : 3.2 psi (約 22.1 kPa)

定盤回転数 : 90 rpm

研磨用組成物の流量 : 130 mL / min

研磨時間 : 1 分間

研磨対象物 : 200 mm ウェハ (SiN、TEOS)

SiN : 低圧化学気相成長法 (LPCVD) で製造されたもの 厚さ 3500 Å

TEOS : 物理気相成長法 (PVD) で製造されたもの (以下、PVD で製造された TEOS を P-TEOS とも称する) 厚さ 10000 Å

(段差緩和量)

段差緩和量については、以下の構成を有する 8 インチ SiN / P-TEOS パターンウェハを研磨し、パターンの凸部について、P-TEOS 層が露

出する時点までSiN層を削り取り、ウェハ上にP-TEOSとSiNとからなるパターン面を形成した。ここで、研磨条件は、研磨対象物を以下に示す8インチSiN/P-TEOSパターンウェハに変更し、研磨時間を変更した以外は前述のTEOSおよびSiNの研磨速度で用いた条件と同様とした。次いで、得られたパターン面について、ラインアンドスペースが $1\mu\text{m}/1\mu\text{m}$ である部分について、P-TEOS部分を基準高さとして、P-TEOS部分と隣接するSiN部分との段差の高さ $X(\text{\AA})$ を、AFM（原子間力顕微鏡）（AFM WA1300 日立建機ファインテック株式会社製）を用いて測定した。そして、段差緩和量を、研磨前のSiN層の段差600（ $\text{\AA}$ ）から $X(\text{\AA})$ を引いた差分として算出した。

[0140] なお、P-TEOS層露出時のP-TEOS部分の高さ基準として $X(\text{\AA})$ を測定するため、パターン上でSiN部分の高さは常にP-TEOS部分の高さ以下となり、 X は常に正の値となる。また、段差は小さいほど望ましいため、段差緩和量は600（ $\text{\AA}$ ）に近いほど好ましい。具体的数値は研磨条件にもよるが、300（ $\text{\AA}$ ）以上あることが好ましく、340（ $\text{\AA}$ ）以上あるとより好ましい。

[0141] [8インチSiN/P-TEOSパターンウェハ]

仕様

1層目：SiN 厚さ700 $\text{\AA}$ （パターン有、パターンは1層目と対応、段差600 $\text{\AA}$ ）

2層目：P-TEOS 厚さ1000 $\text{\AA}$ （パターン有、段差600 $\text{\AA}$ ）

3層目：Bare-Si。

[0142] なお、上記のうち1層目が研磨面側に相当する。

[0143] (TEOS過剰研磨量（Oxロス））

パターン凸部でのP-TEOS層露出時点からさらに25秒間研磨を継続すること以外は、段差緩和量の評価と同様の研磨条件で8インチSiN/P-TEOSパターンウェハを研磨し、ウェハ上にP-TEOSとSiNとか

らなるパターン面を形成した。

[0144] 次いで、研磨後の8インチSiN/P-TEOSパターンウェハにおける、得られたパターン面のラインアンドスペースが $0.25\mu\text{m}/0.25\mu\text{m}$ である部分について、ウェハ上の当初からSiN層が積層されていない部分のP-TEOS層のパターンの凹部と、研磨後にSiN層が除去された結果露出したP-TEOS層部分（P-TEOS層のパターンの凸部）との段差 $Y(\text{\AA})$ を、AFM（原子間力顕微鏡）（AFM WA1300

日立建機ファインテック株式会社製）を用いて測定した。そして、P-TEOS層の過剰研磨量（TEOS過剰研磨量）を、研磨前のP-TEOS層の厚さ $1000(\text{\AA}) - Y(\text{\AA})$ として算出した。

[0145] なお、TEOS過剰研磨量が大きいことは、パターンの粗密部分の間における段差発生の原因となる。

[0146] 研磨速度、段差緩和量およびTEOS過剰研磨量の測定結果を、下記表2に示す。

[0147]

[表1-1]

(各試験用組成物の処方)												
No.	pH	硬粒		段差改良剤		ポリオキシアルキレン基含有化合物1		ポリオキシアルキレン基含有化合物2		研磨促進剤		試験剤
		種類	濃度 (質量%)	種類	含有量 (g/L)	種類	Mn	含有量 (g/L)	Mn	種類	含有量 (g/L)	
1	1.5	A	1	なし	0	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	リン酸
2	2.5	A	1	なし	0	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	クエン酸
3	2.5	A	1	G	1	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	クエン酸
4	2.5	A	1	G	1	PEG	600	0.4	なし	なし	0	クエン酸
5	2.5	A	1	G	1	なし	なし	0	PEG	300	0.2	クエン酸
6	2.5	A	1	G	1	なし	なし	0	なし	なし	0	クエン酸
7	2.5	A	1	D	1	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	クエン酸
8	2.5	B	0.3	D	1	PEG	600	0.4	PEG	300	0.2	クエン酸
9	2.5	A	0.5	D	1	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	クエン酸
10	2.5	A	1	E	1	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	クエン酸
11	2.5	A	1	D	1	PEG	600	0.4	PEG	300	0.2	クエン酸
12	2.5	A	1	F	1	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	クエン酸
13	4	A	3	G	1	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	マレイン酸化合物1
14	4	A	3	G	3	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	マレイン酸化合物1
15	1.5	A	3	G	3	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	リン酸
16	2.5	A	1	G	0.005	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	クエン酸
17	2.5	A	1	G	0.01	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	クエン酸
18	2.5	A	1	H	0.005	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	クエン酸

(注1) 研磨用組成物No. 2, 2の研磨促進剤の種類および含有量は、化合物1以外の研磨促進剤の種類および含有量を表すものとする。

[0148]

[表1-2]

(各研磨用組成物の処方)

No.	pH	砥粒		段差改良剤		ポリオキシアルキレン基含有化合物1			ポリオキシアルキレン基含有化合物2			研磨促進剤		pH調整剤	
		種類	濃度 (質量%)	種類	含有量 (g/L)	種類	Mw	含有量 (g/L)	種類	Mw	含有量 (g/L)	種類	含有量 (g/L)		
19	2.5	A	1	I	1	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	なし	0	クエン酸	比較例
20	2.5	A	1	J	1	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	なし	0	クエン酸	比較例
21	2.5	A	1	K	1	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	なし	0	クエン酸	比較例
22	2.5	A	1	L	2.5	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	なし (注1)	0 (注1)	クエン酸 化合物L	比較例
23	2.5	A	1	M	0.005	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	なし	0	クエン酸	比較例
24	2.5	B	0.3	なし	0	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	なし	0	クエン酸	比較例
25	2.5	A	1	H	0.005	PEG	600	0.4	PEG	200	0.2	なし	0	クエン酸	実施例
				F	1										
26	2.5	A	1	H	0.005	POE-MME	550	0.4	なし	なし	0	なし	0	クエン酸	実施例
				F	1										

(注1) 研磨用組成物N o. 22の研磨促進剤の種類および含有量は、化合物L以外の研磨促進剤の種類および含有量を表すものとする。

[表2]

(各研磨用組成物の評価結果)

No.	研磨速度 (Å/min)		研磨速度比 SiN/TEOS	段差緩和量 (Å)	TEOS 過剰研磨量 (Å)	
	TEOS	SiN				
1	31	693	22	263	150	比較例
2	12	619	50	324	130	比較例
3	11	627	58	368	100	実施例
4	11	624	58	360	100	実施例
5	11	628	59	358	105	実施例
6	12	628	52	355	110	実施例
7	10	600	60	375	90	実施例
8	7	505	72	300	120	実施例
9	8	552	69	370	70	実施例
10	11	600	54	372	90	実施例
11	11	612	57	370	93	実施例
12	16	622	38	360	107	実施例
13	8	639	83	350	70	実施例
14	6	600	100	373	47	実施例
15	18	680	38	300	120	実施例
16	13	630	49	377	50	実施例
17	9	570	63	380	48	実施例
18	10	490	49	360	70	実施例
19	16	601	37	300	140	比較例
20	14	621	44	320	135	比較例
21	10	60	6	評価できず	評価できず	比較例
22	18	620	34	300	150	比較例
23	13	540	42	320	130	比較例
24	8	509	64	260	170	比較例
25	7	595	85	380	47	実施例
26	6	596	99	385	45	実施例

[0150] 表1および表2に示すように、本発明の一形態に係る研磨用組成物No. 3～18、25、26は、本発明の範囲外である研磨用組成物No. 1、2および19～24と比較して、パターンウェハの研磨において、TEOS過剰研磨量が少ないとの優れた結果を示すことが確認された。また、本発明の一形態に係る研磨用組成物No. 3～18、25、26は、このTEOS過剰研磨量が少ないとの効果に加え、段差緩和量も300Å以上と良好であった。

[0151] なお、研磨用組成物No. 21では、SiNの研磨速度が低く、SiNとTEOSとの研磨速度比が小さいためパターン凸部でP-TEOS層を露出させること、またP-TEOS層露出時点を決定することが困難であった。

め、段差緩和量およびTEOS過剰研磨量の測定は正しく評価することができなかった。

[0152] 研磨用組成物No. 21では、段差改良剤として芳香環およびこれに直接結合したスルホ基を有する化合物Kを使用しているが、良好な結果を示さなかった。この理由は以下のように推測できる。芳香環およびこれに直接結合したスルホ基以外の構造部分、特に長鎖炭化水素基の作用によって、研磨時に化合物Kは2量化して存在することとなる。そして、化合物Kは、スルホ基をウェハ側および反対側（分散媒側）の両方へ向けてウェハに吸着する。このとき、ウェハ側とは反対側（分散媒側）へ向いたスルホ基の極性の影響により、砥粒による研磨が抑制され、十分な研磨が困難となる。

[0153] 本出願は、2017年3月14日に出願された日本特許出願番号2017-048626号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として組み入れられている。

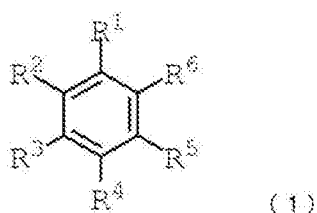
請求の範囲

[請求項1]

平均一次粒子径が5～50 nmである砥粒と、

下記化学式（1）で表される化合物およびその塩、下記化学式（2）で表される化合物およびその塩、下記化学式（3）で表される構造単位からなる重合体およびその塩、ならびに下記化学式（3）で表される構造単位と他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種の段差改良剤と、

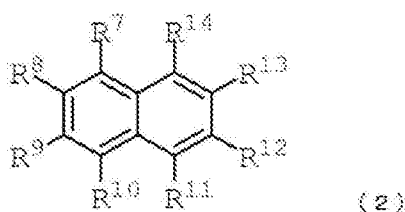
[化1]



（上記式（1）において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、

この際、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つが、スルホ基である）

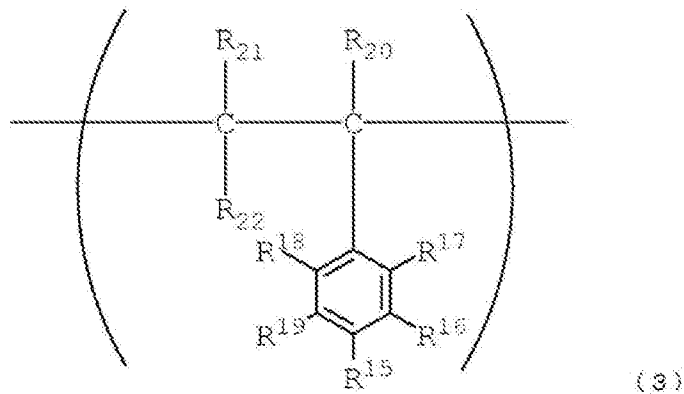
[化2]



（上記式（2）において、 $R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、

この際、 $R^7 \sim R^{14}$ の少なくとも1つが、スルホ基である）

[化3]



(上記式 (3) において、 $R^{15} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の炭化水素基であり、

この際、 $R^{15} \sim R^{19}$ の少なくとも1つが、スルホ基であり、

$R^{20} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、またはヒドロキシ基、スルホ基を含有しないアニオン性基、カチオン性基、もしくは炭素数2～6のアルコキシカルボニル基で置換されているか、もしくは非置換の炭素数1～10の炭化水素基である)

分散媒と、

を含み、

pHが7未満である、研磨用組成物。

[請求項2] 前記砥粒は、シリカである、請求項1に記載の研磨用組成物。

[請求項3] ポリオキシアルキレン基含有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4] 前記ポリオキシアルキレン基含有化合物は、ゲルパーミーエーションクロマトグラフィー (GPC) による分子量分布 (ポリエチレングリコール換算) が2つ以上のピークを有する、請求項3に記載の研磨用組成物。

- [請求項5] 研磨促進剤をさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] 前記段差改良剤の含有量は、0.001 g/L以上5 g/L以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項7] 前記平均一次粒子径が5～50 nmである砥粒、前記段差改良剤、および前記分散媒を混合することを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の研磨用組成物の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の研磨用組成物を用いて、研磨対象物を研磨することを含む、研磨方法。
- [請求項9] 請求項8に記載の研磨方法で研磨対象物を研磨することを含む、基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09K3/14 (2006.01) i, B24B37/00 (2012.01) i, C09G1/02 (2006.01) i,
H01L21/304 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, C09G1/02, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-199531 A (ROHM & HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS INC.) 18 October 2012, claims, examples, paragraph [0047] & CN 102690609 A & DE 102012004219 A1 & FR 2972195 A1 & KR 10-2012-0100820 A & TW 201302997 A & US 2012/0225556 A1, claims, examples, paragraph [0042]	1-9
X	JP 2012-199532 A (ROHM & HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS INC.) 18 October 2012, claims, examples, paragraph [0046] & CN 102702979 A & DE 102012004220 A1 & FR 2972196 A1 & KR 10-2012-0101308 A & TW 201249973 A & US 2012/0225555 A1, claims, examples, paragraph [0041]	1-9

☐ 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
30 March 2018 (30.03.2018)

Date of mailing of the international search report
10 April 2018 (10.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001952

<Subject of examination>

The invention as in claims 1-9 pertains to a polishing composition containing a level difference improver and the like represented by chemical formulae (1)-(3). However, only a part of the level difference improver claimed is disclosed within the meaning of PCT Article 5, and there is insufficient support within the meaning of PCT Article 6.

In addition, there are so many prior art documents disclosing or suggesting polishing compositions containing the components specified in claim 1 that it is not possible to list all of said prior art documents. (Some of the prior art documents are listed below. In addition, there are also numerous documents disclosing polishing compositions containing sodium styrene-polystyrene sulfonate for example.)

Therefore, with regard to the "level difference improver", the subject of examination was limited to "xylenesulfonic acid (salt)" in consideration of the description (examples, etc.).

JP 2017-011162 A	JP 2016-222867 A	JP 2015-224276 A	JP 2015-209485 A
JP 2015-137290 A	WO 2015/187820 A1	WO 2015/146468 A1	JP 2014-141667 A
JP 2014-130659 A	JP 2014-120189 A	JP 2013-140644 A	JP 2013-094906 A
JP 2013-045944 A	JP 2012-198976 A	JP 2012-178209 A	JP 2012-015352 A
JP 2011-240478 A	JP 2011-131346 A	JP 2011-079111 A	JP 2011-018425 A
JP 2010-188514 A	JP 2010-155902 A	JP 2010-135052 A	WO 2010/074002 A1
JP 2009-172709 A	JP 2009-131947 A	WO 2009/154164 A1	JP 2008-181954 A
JP 2007-214155 A	JP 2007-063372 A	JP 2006-128552 A	JP 2005-513765 A
JP 2005-285944 A	JP 2004-231748 A	JP 2004-179294 A	JP 2017-075226 A
KR 2017-0061643 A			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, C09G1/02, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-199531 A（ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ シーエムピー ホウルディングス インコーポレイテッド） 2012.10.18, 特許請求の範囲, 実施例, [0047] & CN 102690609 A & DE 102012004219 A1 & FR 2972195 A1 & KR 10-2012-0100820 A & TW 201302997 A & US 2012/0225556 A1, claims, examples, [0042]	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.03.2018

国際調査報告の発送日

10.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小久保 敦規

4Z

4512

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-199532 A (ローム アンド ハース エレクトロニック マテ リアルズ シーエムピー ホウルディングス インコーポレイテッド) 2012.10.18, 特許請求の範囲, 実施例, [0046] & CN 102702979 A & DE 102012004220 A1 & FR 2972196 A1 & KR 10-2012-0101308 A & TW 201249973 A & US 2012/0225555 A1, claims, examples, [0041]	1-9

<調査対象について>

請求項 1-9 に係る発明は、化学式 (1) ~ (3) の段差改良剤などを含む研磨用組成物に関する発明であるが、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、クレームされた前記段差改良剤の一部分にすぎず、PCT 第 6 条の意味で十分に裏付けられていない。

また、本願請求項 1 において規定する成分を含む研磨用組成物が記載又は示唆された先行文献は、列挙しきれないほど多数存在する（その一部を以下に示す。なお、例えば、スチレン-ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを含む研磨用組成物についても多数存在する。）

よって、調査対象は、「段差改良剤」について、実施例などの記載を考慮して、「キシレンスルホン酸（塩）」に限定した。

JP 2017-011162 A	JP 2016-222867 A	JP 2015-224276 A	JP 2015-209485 A
JP 2015-137290 A	WO 2015/187820 A1	WO 2015/146468 A1	JP 2014-141667 A
JP 2014-130659 A	JP 2014-120189 A	JP 2013-140644 A	JP 2013-094906 A
JP 2013-045944 A	JP 2012-198976 A	JP 2012-178209 A	JP 2012-015352 A
JP 2011-240478 A	JP 2011-131346 A	JP 2011-079111 A	JP 2011-018425 A
JP 2010-188514 A	JP 2010-155902 A	JP 2010-135052 A	WO 2010/074002 A1
JP 2009-172709 A	JP 2009-131947 A	WO 2009/154164 A1	JP 2008-181954 A
JP 2007-214155 A	JP 2007-063372 A	JP 2006-128552 A	JP 2005-513765 A
JP 2005-285944 A	JP 2004-231748 A	JP 2004-179294 A	JP 2017-075226 A
KR 2017-0061643 A			