

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/132952 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C09G 1/02* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) *C09K 3/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053719
- (22) 国際出願日: 2016年2月8日(08.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-032183 2015年2月20日(20.02.2015) JP
特願 2015-192456 2015年9月30日(30.09.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社フジミインコーポレーテッド
(FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP]; 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 安井 晃仁(YASUI, Akihito); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLISHING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 研磨用組成物

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

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

WO 2016/132952 A1

明 細 書

発明の名称： 研磨用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、研磨用組成物に関する。

背景技術

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

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

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

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

[0006] その一方で、当業界においては、他方の材料の研磨速度を抑制する手法については十分に検討されていない。数少ない他方の材料の研磨速度を抑制する手法としては、窒化珪素被膜が除去される速度を抑制する添加剤として、ポリアクリル酸、pKaが3以下の強酸、およびpKaが10以上の強塩基

を含有し、pHが6.5～8.0である研磨剤用添加剤用いている例というものはある（特許文献1）。

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

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-182179号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

課題を解決するための手段

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

発明の効果

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

発明を実施するための形態

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

定されない。

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

[0013] <研磨用組成物>

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

[0014] [有機化合物]

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

[0015] 本発明の有機化合物は、低分子化合物を含み、当該低分子化合物は、一分子中に、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位とを同時に有している。また、本発明の有機化合物としては、重合体も含まれ、当該重合体は、一分子中に、前記作用部位と、前記抑制部位とを同時に有しており、好ましくは重合体を構成する構造単位が前記作用部位と、前記抑制部位とを同時に有している。そのため、有機化合物における作用部位が、研磨対象物に相互作用し、他方では、研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを、抑制部位が抑制する。そのため、かような有機化合物を含む研磨用組成物は、酸性、中性または塩

基性の少なくとも一つの領域で、窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に抑制する。換言すれば、一分子中に、作用部位と、抑制部位とを同時に有していないような化合物は、本発明の有機化合物とは区別されるということである。

[0016] また、本明細書において、「酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する」とは、実施例で示されるように、添加剤（つまり「砥粒、分散媒、必要に応じpH調整剤」以外の成分）を一切添加しない場合と比べて、いずれかの領域で窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制していることを意味する。

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

[0018] （作用部位）

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

[0019] 具体的には、前記作用部位は、スルフィド基、スルホン酸基またはその塩の基（芳香族スルホン酸構造を含む）、アミノ基、ホスホン酸基またはその塩の基、ニトリル基、カルボキシル基またはその塩の基（芳香族カルボン酸構造（安息香酸構造）を含む）、フェニル基、ピリジル基、アンモニウム基、硫酸基またはその塩の基、およびベタイン構造からなる群から選択される少なくとも一種である。かような構造を有することで、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物により確実に相互作用しうる。

[0020] 本発明の好ましい形態においては、作用部位は、窒素原子および酸素原子の少なくとも一方を有している。かような構造を有することで、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物により確実に相互作用しうる。

[0021] これらの中でも、作用部位の pK_a としては、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物への相互作用の観点から、好ましくは 12 以下であり、より好ましくは 10 以下であり、さらに好ましくは 6 以下である。

[0022] また、本発明の好ましい形態においては、作用部位の pK_a としては、好ましくは 5 以下であり、より好ましくは 4 以下であり、さらに好ましくは 3 以下であり、特に好ましくは 2 以下である。5 以下の pK_a を有する作用部位は、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物にさらににより確実に相互作用しうる。このような 5 以下の pK_a を有する作用部位としては、スルホン酸基またはその塩の基、ホスホン酸基またはその塩の基、カルボキシル基またはその塩の基等が挙げられる。なお、作用部位の pK_a は、 pK_a Data Compiled by R. Williams (http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf) に記載の値を採用する。

[0023] 本発明の有機化合物は、低分子化合物一分子中に作用部位を少なくとも 1 個有し、好ましくは 2 個以上有する。なお、本発明の重合体は、重合体一分子中に作用部位を少なくとも 2 個以上有するものである。作用部位が 2 個以上あることにより、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物により確実に相互作用しうる。2 つ以上の作用部位を有する有機化合物としては、例えば、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0024] なお、重合体一分子中の作用部位の数は、重合体が作用部位および抑制部位を同時に有する構造単位のみから構成される場合、下記の計算式によって算出した値を用いることができる。なお、重合体の重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0025]

[数1]

$$\text{重合体一分子中の作用部位の数} = \frac{\text{重合体の重量平均分子量}}{\text{構造単位分子量}} \times \text{構造単位内の作用部位の数}$$

[0026] (抑制部位)

また上記のように、本発明の有機化合物は、研磨対象物を研磨する研磨成分が、研磨対象物に接近することを抑制するための抑制部位を有する。ここで、「抑制部位」とは、研磨対象物を研磨する研磨成分が、研磨対象物に接近することを抑制する作用を有すれば、どのような構造を有していてもよい。なお、抑制部位の数も一分子中に1個以上であれば特に制限されず、2個以上であってもよい。

[0027] 本発明の一形態では、本発明の有機化合物は低分子化合物であり、一分子中の抑制部位は、合計で炭素数3以上を有する部位であることが好ましい。本発明の一形態では、当該抑制部位は、合計で炭素数4以上を有する。また、本発明の一形態では、当該抑制部位は、合計で炭素数6以上を有する。また、本発明の一形態では、抑制部位は、合計で炭素数8以上を有する。特に、炭素数が合計で3以上であると、抑制部位の疎水性の低下を抑止し、抑制膜である自己配列膜を作製し易くなる。また、炭素数が合計で3以上であると、研磨対象物（基板表面）に対する研磨成分の接近をより抑止するので、抑制効果を向上させる。

[0028] ここで「合計で」とは、例えば、有機化合物が「ラウリルホスホン酸」である場合、「作用部位」が「ホスホン酸基」で、「抑制部位」が「ラウリル基」となるので、「抑制部位」の炭素数は12となる。また、有機化合物が「N, N-ジメチル-n-オクチルアミン」である場合、「作用部位」として「アミノ基」があり、「抑制部位」として「オクチル基」が1つ、「メチル基」が2つあるので、「抑制部位」の炭素数の合計は、10となる。

[0029] また他方で、本発明の一形態では、本発明の有機化合物は低分子化合物であり、一分子中の抑制部位は、合計で炭素数20以下を有する。また他方で、本発明の一形態では、当該抑制部位は、合計で炭素数18以下を有する。

また他方で、本発明の一形態では、当該抑制部位は、合計で炭素数 16 以下を有する。抑制部位の有機鎖（炭素数）が大きすぎると、スラリー（研磨用組成物）への溶解性が低くなるため、抑制するのに十分な量の抑制剤（本発明の有機化合物）を添加できなくなる虞がある。また、有機鎖が長くなりすぎた場合、抑制部位が曲がりやすくなり（直線ではなく、あちこちに曲がった状態）、抑制膜の密度の低下や自己配列膜の生成速度の低下が起こり、抑制効果が低下する虞もある。

[0030] また、本発明の一形態によれば、本発明の有機化合物は低分子化合物であり、一分子中の抑制部位が、炭素数 1 以上のアルキル基を有する部位である。本発明の一形態によれば、当該抑制部位が、炭素数 4 以上のアルキル基を有する部位である。本発明の一形態によれば、当該抑制部位が、炭素数 7 以上のアルキル基を有する部位である。

[0031] 本発明の好ましい形態によれば、本発明の有機化合物は低分子化合物であり、一分子中の抑制部位が、炭素数 8 以上のアルキル基を有する部位である。このようにアルキル基が有意に長いことによって、研磨対象物を研磨する研磨成分が、研磨対象物に接近することを抑制する作用をより確実に有する。

[0032] 他方で、ある有機化合物が低分子化合物であり、一分子中に、かような有意に長いアルキル基を有していたとしても、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位を有していなければ、有機化合物の窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物に対する相互作用を十分に制御することはできない。つまりは、かような有機化合物を研磨用組成物に含有させたとしても、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、有機化合物の窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物に対する相互作用を十分に制御する効果を期待できない。このように、本発明の有機化合物は、作用部位と、抑制部位とを一分子中に共存させている点が重要である。

[0033] 本発明のより好ましい形態によれば、本発明の有機化合物は低分子化合物

であり、一分子中の抑制部位が、炭素数 11 以上のアルキル基を有する部位であり、本発明のさらに好ましい形態によれば、当該抑制部位が、炭素数 12 以上のアルキル基を有する部位である。本発明の好ましい形態によれば、当該抑制部位が、炭素数 20 以下のアルキル基を有する部位であり、本発明のより好ましい形態によれば、当該抑制部位が、炭素数 18 以下のアルキル基を有する部位であり、本発明のより好ましい形態によれば、当該抑制部位が、炭素数 16 以下のアルキル基を有する部位である。

[0034] 本発明の有機化合物が低分子化合物である場合、一分子中の抑制部位の炭素数が 3 以上であると、抑制部位の疎水性の低下を抑止し、抑制膜である分子配列膜を作製し易くなる。また、炭素数が 3 以上であると、研磨対象物（基板表面）に対する研磨成分の接近をより抑止しやすくするので、抑制効果を向上させる。ただし、抑制部位の有機鎖（炭素数）が大きすぎると、スラリーへの溶解性が低くなるため、抑制するのに十分な抑制剤（本発明の有機化合物）の量を添加できなくなる虞がある。また、有機鎖が長くなりすぎた場合、抑制部位が曲がりやすくなり（直線ではなく、あちこちに曲がった状態）、抑制膜の密度の低下や分子配列膜の生成速度の低下が起こり、抑制効果が低下する虞もある。

[0035] このように、最適な有機鎖長を設定することで、密な分子配列膜を形成することができ、研磨成分の接近を抑制することができる。

[0036] なお、アルキル基は直鎖状であっても、分岐状であってもよいが、分岐状の場合、同一面積に作用できる有機分子の個数が低下する（有機分子の密度が低下する）場合があるため、抑制能が低下する虞がある。また、分岐状のアルキル基では、構造の複雑さゆえに、抑制部位を有する有機化合物で構成される抑制膜の自己配列速度が低下することが考えられる。よって、直鎖状であることが好ましい。

[0037] 炭素数 1～20 のアルキル基の具体例については特に制限はないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基

、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基（ミリスチル基）、ヘプタデシル基、オクタデシル基（ステアリル基）、ノナデシル基、イコシル基などを挙げることができる。また、オレイル基など一部不飽和結合があってもよく、炭素数が20以上のアルキル基であるベヘニル基であってもよい。また、実施例で使用した有機化合物におけるアルキル基も好適な例として挙げることができる。

[0038] また、本発明の好ましい形態によれば、本発明の有機化合物は、低分子化合物であり、一分子中における、抑制部位としての炭素数4以上のアルキル基の数は、1～3つであることが好ましく、抑制部位を有する有機化合物の自己配列のしやすさの観点から、より好ましくは1つである。また、本発明のより好ましい形態によれば、本発明の有機化合物は、低分子化合物であり、一分子中における、抑制部位としての炭素数10以上のアルキル基の数は、1～3つであることが好ましく、抑制部位を有する有機化合物の自己配列のしやすさの観点から、より好ましくは1つである。

[0039] 本発明の一形態によれば、本発明の有機化合物が重合体である場合、重合体一分子中の抑制部位は、炭素数2～60,000の不飽和結合を含まないアルキレン鎖を含む部位であることが好ましい。本発明の有機化合物が重合体である場合、その作用部位がケイ素-窒素結合を有する研磨対象物に相互作用すると、重合体の分子サイズは、低分子化合物よりも嵩高いため、立体障害により、研磨成分の接近を抑制することができる。重合体分子中の抑制部位が、不飽和結合を含まないアルキレン鎖であることにより、研磨対象物に対する研磨成分の接近をより強く抑制できると考えられる。

[0040] 前記重合体の例としては、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。重合体の重量平均分子量は、300以上が好ましく、500以上がより好ましく、1000以上がさらに好ましく、2,000以上がよりさらに好ましく、5,000以上がよりさらに好ましく、10,000以上が特に好ましい。また、重合体の重量平均分子量の上限は、5,000,000

以下が好ましく、2,000,000以下がより好ましく、1,200,000以下がさらに好ましい。かかる範囲であると、研磨成分の接近を抑制することができ、また、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物（例えば、デバイスのパターン内）に存在する微小な領域を保護することができる。なお、重合体の重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0041] 重合体分子に含まれる抑制部位の数は、重合体が作用部位および抑制部位を同時に有する構造単位のみから構成される場合、重合体の重量平均分子量を重合体を構成する構造単位の分子量で除することにより算出した値を用いることができる。

[0042] 以上より、本発明に係る有機化合物としては、*n*-オクチルアミン、*N*,*N*-ジメチル-*n*-オクチルアミン、オクタンニトリル、4-オクチルピリジン、4-ヘプチルフェノール、4-*n*-オクチルベンゼンカルボン酸、4-*n*-オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、*n*-オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルホスホン酸、*n*-オクチルジフルオロ酢酸、4-*n*-オクチルフェニルホスホン酸、*n*-ドデシルジクロロ酢酸、*n*-ドデシルクロロ酢酸、ラウリルベタイン、*n*-ドデシルブロモ酢酸、2-[ソジオオキシ（スルホニル）]ブタン二酸1-ナトリウム4-ドデシル、ラウリル硫酸アンモニウム、*p*-ドデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどが好適である。これらは、1種または2種以上を組み合わせてもよい。

[0043] また、本発明の好ましい形態によれば、相互作用が、水素結合、イオン結合および共有結合からなる群より選択される少なくとも一つによるものであることが好ましい。相互作用が、例えば、疎水性相互作用や分子間力（ファンデルワールス力）のようなものによる場合は、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物に確実に吸着せず、本発明の効果を奏しない場合がある。特に、研磨対象物（基板）の表面に吸着した本発明の有機化合物（研磨速度抑

制剤)が、砥粒や研磨パッドにより研磨対象物(基板)表面から除去されにくくする観点から、イオン結合および共有結合のような強固な結合の少なくとも一方であることが好ましい。

[0044] 本発明においては、酸性、中性または塩基性のいずれかの領域で、前記ケイ素-窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制することができればよいが、様々な用途に適用できるという汎用性の観点、また他の研磨対象物の研磨効率を高くしたい場合等でpHを変更する場合、酸性、中性または塩基性のすべての領域で、前記ケイ素-窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制することが好ましい。

[0045] 本発明の研磨用組成物における有機化合物の含有量にも特に制限はないが、研磨効率をコントロールする観点から、0.01mM以上が好ましく、0.1mM以上がより好ましく、0.5mM以上がさらに好ましく、1.0mM以上がよりさらに好ましく、1.5mM以上がよりさらに好ましく、2.0mM以上がよりさらに好ましく、2.5mM以上が特に好ましい。また一方で、溶解性やコストの観点から、100mM以下が好ましく、50mM以下がより好ましく、30mM以下がさらに好ましく、20mM以下がよりさらに好ましく、15mM以下がよりさらに好ましく、10mM以下がよりさらに好ましく、5mM以下が特に好ましい。

[0046] 上記のように、本発明の作用部位がケイ素-窒素結合を有する研磨対象物の表面に化学結合することができ、他方で、有機化合物の抑制部位が表面に向く形で研磨対象物を研磨する研磨成分を吸着する。この有機化合物の抑制部位は、疎水性が高いため、同様の作用部位と抑制部位とを有する有機化合物が、疎水性相互作用により集合することで、ケイ素-窒素結合を有する研磨対象物の表面に抑制膜を形成する。そのため、本発明によれば、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で(好ましくは、二以上またはすべての領域で)、窒化ケイ素膜などのケイ素-窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に抑制することができる研磨用組成物を提供することができる。

[0047] また、本発明によれば、窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御することができる研磨用組成物を提供することができるため、例えば、半導体のトランジスタ構造の設計にあたり、意図しない層が研磨されることを抑制することができる。よってひいては、デバイスの高さが変わってしまうことを抑制し、電気特性やデバイスの信頼性を向上させることができる。

[0048] [砥粒]

本発明の研磨用組成物は、砥粒を含む。

[0049] 使用される砥粒は、無機粒子、有機粒子、および有機無機複合粒子のいずれであってもよい。無機粒子の具体例としては、例えば、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア等の金属酸化物からなる粒子、窒化ケイ素粒子、炭化ケイ素粒子、窒化ホウ素粒子が挙げられる。有機粒子の具体例としては、例えば、ラテックス粒子、ポリスチレン粒子、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子が挙げられる。該砥粒は、単独でもこれらの複合物でもまたは2種以上混合して用いてもよい。また、該砥粒は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。

[0050] 特に、砥粒のゼータ電位が窒化ケイ素と同符号になったり、ゼータ電位差が大きくなると、窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できる。これら砥粒の中でも、シリカが好ましく、研磨傷の発生を抑制する観点から、特に好ましいのはコロイダルシリカである。

[0051] 使用しうるコロイダルシリカの種類は特に限定されないが、例えば、表面修飾したコロイダルシリカの使用が可能である。コロイダルシリカの表面修飾は、例えば、アルミニウム、チタンまたはジルコニウムなどの金属、あるいはそれらの酸化物をコロイダルシリカと混合してシリカ粒子の表面にドーピングさせることにより行うことができる。

[0052] あるいは、シリカ粒子の表面に有機酸の官能基を化学的に結合させること、すなわち有機酸の固定化により行うこともできる。

[0053] なお、コロイダルシリカと有機酸とを単に共存させただけではコロイダル

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

[0054] あるいは、有機酸の一種であるカルボン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“Novel Silane Coupling Agents Containing a Photolabile 2-Nitrobenzyl Ester for Introduction of a Carboxy Group on the Surface of Silica Gel”, Chemistry Letters, 3, 228-229 (2000)に記載の方法で行うことができる。具体的には、光反応性2-ニトロベンジルエステルを含むシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後に光照射することにより、カルボン酸が表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。

[0055] この中で特に好ましいのは、容易に製造できるという観点からスルホン酸を固定したコロイダルシリカである。

[0056] 一般的な表面修飾がされていないコロイダルシリカでは、ゼータ電位の等電点がpH 3~4付近にあり、酸性領域では砥粒の凝集が起こり、分散安定性が損なわれる虞がある。砥粒の分散安定性を向上させる方法として、酸基等の電荷を有する官能基で修飾することが一般的に有効であるとされている。この酸基は、pKaが低いものほど低いpH領域で電荷を有することができるため、pKaが1付近の値を取るスルホン酸基が有用である。このよう

なスルホン酸基で修飾されたコロイダルシリカでは、幅広いpH範囲でマイナスの電荷を維持できるため、砥粒の分散安定性が向上する。

[0057] 上記では、好ましい形態としてアニオンゾルの製法についても記載したが、カチオンゾルの製法によって作製した砥粒であってもよい。その他に、複合砥粒や、コアシェル構造を有する砥粒を使用することもできる。

[0058] 研磨用組成物中の砥粒の平均一次粒子径の下限は、5 nm以上であることが好ましく、7 nm以上であることがより好ましく、10 nm以上であることがさらに好ましく、15 nm以上であることがよりさらに好ましく、25 nm以上であることが特に好ましい。また、砥粒の平均一次粒子径の上限は、200 nm以下であることが好ましく、150 nm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることがさらに好ましく、70 nm以下であることがよりさらに好ましく、60 nm以下であることがよりさらに好ましく、50 nm以下であることが特に好ましい。

[0059] このような範囲であれば、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面にスクラッチなどのディフェクトを抑えることができる。なお、砥粒の平均一次粒子径は、例えば、BET法で測定される砥粒の比表面積に基づいて算出される。本発明の実施例でもそのように算出される。

[0060] 研磨用組成物中の砥粒の平均二次粒子径の下限は、5 nm以上であることが好ましく、7 nm以上であることがより好ましく、10 nm以上であることがさらに好ましく、25 nm以上であることがよりさらに好ましく、35 nm以上であることがよりさらに好ましく、45 nm以上であることがよりさらに好ましく、55 nm以上であることが特に好ましい。また、砥粒の平均二次粒子径の上限は、300 nm以下であることが好ましく、260 nm以下であることがより好ましく、220 nm以下であることがさらに好ましく、150 nm以下であることがよりさらに好ましく、120 nm以下であることがよりさらに好ましく、100 nm以下であることがよりさらに好ましく、80 nm以下であることが特に好ましい。このような範囲であれば、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に表面欠陥が生じるの

をより抑えることができる。特に、砥粒の平均二次粒子径を小さくすると、窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できると考えられる。

[0061] なお、ここでいう二次粒子とは、砥粒が研磨用組成物中で会合して形成する粒子をいい、この二次粒子の平均二次粒子径は、例えば動的光散乱法により測定することができる。本発明の実施例でもそのように算出される。

[0062] 研磨用組成物中の砥粒における、レーザー回折散乱法により求められる粒度分布において微粒子側から積算粒子質量が全粒子質量の90%に達するときの粒子の直径 D_{90} と、全粒子の全粒子質量の10%に達するときの粒子の直径 D_{10} の比（本明細書中、単に「 D_{90}/D_{10} 」とも称する）の下限は、1.1以上であることが好ましく、1.2以上であることがより好ましく、1.3以上であることがさらに好ましく、1.4以上であることが特に好ましい。また、 D_{90}/D_{10} の上限は特に制限はないが、5.0以下であることが好ましく、3.0以下であることがより好ましく、2.5以下であることがさらに好ましく、2.0以下であることがよりさらに好ましく、1.8以下であることが特に好ましい。このような範囲であれば、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に表面欠陥が生じるのをより抑えることができる。本発明の実施例でもそのように算出される。

[0063] 研磨用組成物中の砥粒の含有量の下限は、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましく、0.5質量%以上であることがよりさらに好ましく、1質量%以上であることが特に好ましい。下限がこのようなと、窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物以外の研磨対象物に対して十分な研磨効率を得る上で好ましい。

[0064] また、研磨用組成物中の砥粒の含有量の上限は、50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましく、8質量%以下であることがよりさらに好ましく、6質量%以下であることがさらに好ましく、4質量%以下であることが

特に好ましい。上限がこのようなであると、研磨用組成物のコストを抑えることができ、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に表面欠陥が生じるのをより抑えることができる。特に、研磨用組成物中の砥粒の含有量を少なくすると、窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できると考えられる。

[0065] [分散媒]

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

[0066] 研磨対象物の汚染や他の成分の作用を阻害するという観点から、不純物ができる限り含有しない水が好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後フィルタを通して異物を除去した純水や超純水、または蒸留水が好ましい。

[0067] [研磨対象物]

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

[0068] ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物としては、窒化ケイ素膜（SiN）、シリコン酸窒化膜（SiON膜）、シリコン炭窒化（SiCN）膜、シリコン酸炭窒化膜（SiOCN膜）窒素添加ハフニウムシリケート膜（HfSiON膜）、サイアロン膜（SiAlON膜）などが挙げられる。

[0069] [他の成分]

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

[0070] 以下、pH調整剤、酸化剤、界面活性剤、水溶性高分子、防カビ剤について説明する。

[0071] なお仮に、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近すること

を抑制する、抑制部位と、を有する化合物であって、それが「他の成分」としても作用しうる場合、本発明では、本発明の有機化合物に分類する。

[0072] (pH調整剤)

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

[0073] 本発明において酸性領域とは、pH 0以上7未満を意味し、好ましくはpH 1～4である。また、本発明において中性領域とは、pH 7を意味する。また、本発明において塩基性領域とは、pH 7超14以下を意味し、好ましくはpH 8～13である。なお、本発明におけるpHの値は、実施例に記載の条件で測定した値を言うものとする。

[0074] 酸性の領域に調整するためのpH調整剤の具体例としては、無機化合物および有機化合物のいずれであってもよいが、例えば、硫酸(H_2SO_4)、硝酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸およびリン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸および乳酸などのカルボン酸、ならびにメタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびイセチオン酸等の有機硫酸等の有機酸等が挙げられる。また、上記の酸で2価以上の酸（たとえば、硫酸、炭酸、リン酸、シュウ酸など）の場合、プロトン(H^+)が1つ以上放出できるようであれば、塩の状態でもよい。具体的には、例えば、炭酸水素アンモニウム、リン酸水素アンモニウム（カウンターの陽イオン種の種類は基本的に何でもよいが、弱塩基の陽イオン（アンモニウム、トリエタノールアミンなど）が好ましい）。

[0075] 特に塩の形態を使用した場合は、塩濃度（スラリーの電導度）が低いほど窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できると考えられる。特に塩の形態を使用した場合は、塩濃度（スラリーの電導度）が高くなり、砥粒表面の電気二重層の厚さが薄くなる。そのため、

砥粒の静電気的な反発力が弱まることから、窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度が向上する虞がある。このことから、本発明の研磨用組成物では、酸性の領域に調整するためのpH調整剤には、塩を含まないものがより好ましい。かかる塩としては、例えば、塩酸等のハロゲン酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸等の無機酸のアンモニウム塩、カリウム塩、アミン塩、酢酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸等の有機酸のアンモニウム塩、カリウム塩、アミン塩である。

[0076] 塩基性の領域に調整するためのpH調整剤の具体例としては、無機化合物および有機化合物のいずれであってもよいが、アルカリ金属の水酸化物またはその塩、第四級アンモニウム、水酸化第四級アンモニウムまたはその塩、アンモニア、アミン等が挙げられる。

[0077] アルカリ金属の具体例としては、カリウム、ナトリウム等が挙げられる。塩の具体例としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、酢酸塩等が挙げられる。

[0078] 第四級アンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

[0079] 水酸化第四級アンモニウムまたはその塩としては、具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

[0080] 中でも、研磨用組成物には、塩基として、金属汚染防止や半導体デバイス構造中への金属イオンの拡散のしやすさの観点から、アンモニア、アミン、カリウムを含むことがさらに好ましい。具体的には水酸化カリウム（KOH）、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、硫酸カリウム、酢酸カリウム、塩化カリウム等が挙げられる。

[0081] （酸化剤）

酸化剤の具体例としては、過酸化水素、過酢酸、過炭酸塩、過酸化尿素、過塩素酸；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過塩素酸塩や過ヨウ素酸等のハロゲン系酸化剤などが挙げられる。

。これら酸化剤は、単独でもまたは２種以上混合して用いてもよい。

[0082] 研磨用組成物中の酸化剤の含有量（濃度）の下限は、０．００１質量％以上であることが好ましく、より好ましくは０．０１質量％以上である。下限をこのようにすることで、酸化剤を添加すると研磨効率が向上するような研磨対象物を研磨する際に、砥粒濃度を上げることなく研磨効率を上げることができるという利点がある。また、研磨用組成物中の酸化剤の含有量（濃度）の上限は、３０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは１０質量％以下である。上限をこのようにすることで、研磨用組成物の材料コストを抑えることができるのに加え、研磨使用後の研磨用組成物の処理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる利点を有する。また、酸化剤による研磨対象物表面の過剰な酸化が起こりにくくなる利点も有する。

[0083] （還元剤）

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

[0084] 研磨用組成物中の還元剤の含有量（濃度）の下限は、０．００１質量％以上であることが好ましく、より好ましくは０．０１質量％以上である。下限をこのようにすることで、還元剤を添加すると研磨効率が向上するような研磨対象物を研磨する際に、砥粒濃度を上げることなく研磨効率を上げることができるという利点がある。これ以外にも、還元剤を添加することで、研磨対象物に任意の金属が含まれている場合の腐食を抑制することができる。また、研磨用組成物中の還元剤の含有量（濃度）の上限は、３０質量％以下で

あることが好ましく、より好ましくは10質量%以下である。上限をこのようにすることで、研磨用組成物の材料コストを抑えることができるのに加え、研磨使用後の研磨用組成物の処理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる利点を有する。

[0085] (界面活性剤)

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

[0086] 界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、および非イオン性界面活性剤のいずれであってもよい。これらの界面活性剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0087] 研磨用組成物中の界面活性剤の含有量は、0.001g/L以上であることが好ましく、より好ましくは0.005g/L以上である。このような下限とすることによって、研磨後の洗浄効率がより向上する。また、適切な界面活性剤を選択することで、ディッシング等の段差性能も向上できる。

[0088] (水溶性高分子)

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

[0089] 研磨用組成物中に水溶性高分子を加えた場合には、研磨用組成物を用いた研磨した後の研磨対象物の表面粗さがより低減する。これらの水溶性高分子は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] 研磨用組成物中の水溶性高分子の含有量は、0.01g/L以上であることが好ましく、より好ましくは0.05g/L以上である。このような下限とすることで、研磨用組成物による研磨面の表面粗さがより低減する。

[0091] 研磨用組成物中の水溶性高分子の含有量は、 100 g/L 以下であることが好ましく、より好ましくは 50 g/L 以下である。このような上限とすることによって、研磨面への水溶性高分子の残存量が低減され洗浄効率がより向上する。

[0092] (防カビ剤)

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

[0093] 以上のように、特に、ケイ素-窒素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が、前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、を有する、有機化合物を、研磨用組成物に含有するとの構成を有することによって、窒化ケイ素膜などのケイ素-窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御することができる。ここで、研磨用途等によって、研磨環境を適宜調整する。すなわち、酸性環境で研磨する場合もあれば、中性環境で研磨する場合もあれば、塩基性環境で研磨する場合もある。つまりは、本発明の酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記ケイ素-窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制するので、その研磨用途等に応じて、特定のpH領域で窒化ケイ素膜などのケイ素-窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を十分に制御することができる研磨用組成物を適宜選択して使用すればよい。よって別の観点で考えると、異なるpH領域間で、研磨速度を比較するということは意味のあることではないことを付言する。

[0094] ここで、酸性環境下における窒化ケイ素膜などのケイ素-窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度は、 330 [Å/min] 未満であることが好ましく、より好ましくは、 300 [Å/min] 以下であり、さらに好ましくは

290 [Å/min] 以下であり、よりさらに好ましくは200 [Å/min] 以下であり、よりさらに好ましくは80 [Å/min] 以下であり、よりさらに好ましくは70 [Å/min] 以下であり、よりさらに好ましくは50 [Å/min] 以下であり、特に好ましくは30 [Å/min] 以下である。研磨速度の下限は、特に制限されず、0 [Å/min] 以上である。

[0095] なお、コロイダルシリカは、ゼータ電位が酸性側で、マイナスチャージを有している。ここで、砥粒としてコロイダルシリカを使用した場合、酸性環境下では、研磨速度を抑制しにくい条件ではあるが、本発明の着目すべき点は、酸性でも抑制しているところである。

[0096] 中性環境下における窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度は、13 [Å/min] 未満であることが好ましく、より好ましくは、12 [Å/min] 以下であり、さらに好ましくは11 [Å/min] 以下である。研磨速度の下限は、特に制限されず、0 [Å/min] 以上である。

[0097] 塩基性環境下における窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度は、9 [Å/min] 未満であることが好ましく、より好ましくは、8 [Å/min] 以下であり、さらに好ましくは7 [Å/min] 以下である。研磨速度の下限は、特に制限されず、0 [Å/min] 以上である。

[0098] なお、研磨速度は、実施例に記載の方法によって測定された値を意味するものとする。

[0099] また、本発明の技術的効果はこれだけでなく、このように窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物を十分に制御することができるだけでなく、研磨対象物に、ポリシリコンや、酸化膜が含まれる場合でも、これらの研磨速度を同等程度としながら、窒化ケイ素膜などのケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制できる。

[0100] <研磨用組成物の製造方法>

本発明においては、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、

前記ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する、研磨用組成物の製造方法であって、（１）有機化合物と；（２）砥粒と；を混合することを有し、前記有機化合物が、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、前記研磨対象物を研磨する研磨成分が前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、を有する、研磨用組成物の製造方法をも提供する。

[0101] 上記の研磨用組成物の製造方法は、特に制限されないが、本発明の研磨用組成物を構成する各成分、および必要に応じて他の成分を、分散媒で攪拌混合することにより得ることができる。

[0102] 各成分を混合する際の温度は特に制限されないが、１０～４０℃が好ましく、溶解速度を上げるために加熱してもよい。また、混合時間も特に制限されない。

[0103] <研磨方法>

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

[0104] 研磨装置としては、研磨対象物を有する基板等を保持するホルダーと回転数を変更可能なモータ等とが取り付けられており、研磨パッド（研磨布）を貼り付け可能な研磨定盤を有する一般的な研磨装置を使用することができる。

[0105] 前記研磨パッドとしては、一般的な不織布、ポリウレタン、および多孔質フッ素樹脂等を特に制限なく使用することができる。研磨パッドには、研磨用組成物が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。

[0106] 研磨条件にも特に制限はなく、例えば、研磨定盤の回転速度は、１０～５００rpmが好ましく、ヘッド（キャリア）の回転速度は、１０～５０rpmが好ましく、研磨対象物を有する基板にかかる圧力（研磨圧力）は、０．１～１０psiが好ましい。研磨パッドに研磨用組成物を供給する方法も特に制限されず、例えば、ポンプ等で連続的に供給する方法が採用される。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に本発明の研磨用組成物で

覆われていることが好ましい。また、研磨時間も特には制限されない。

[0107] <ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する方法>

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

[0108] かかる発明の構成要件の具体的な説明については、上記のものが同様に妥当するので、ここではその説明を割愛する。

実施例

[0109] 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。

[0110] （研磨用組成物の調製）

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

[0111] なお、pHは、H₂SO₄およびKOHを適量選択して添加することによって、研磨用組成物のpHを2、7および10に調製した。

[0112] 研磨用組成物（液温：25℃）のpHは、pHメータ（堀場製作所社製 型番：LAQUA）により確認した。

[0113] （研磨性能評価）

得られた研磨用組成物を用い、研磨用対象物（SiN）を以下の研磨条件で研磨した際の研磨速度を測定した。

[0114] <研磨条件>

研磨機：片面CMP研磨機（ENGIS）

研磨パッド：ポリウレタン製パッド（IC1010：ロームアンドハース社製）

圧力：3.04 psi

プラテン（定盤）回転数：90 rpm

ヘッド（キャリア）回転数：40 rpm

研磨用組成物の流量：100 ml/min

研磨時間：60 sec

<研磨速度>

研磨速度（研磨レート）は、以下の式により計算した。

[0115] [数2]

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

[0116] 膜厚は、光干渉式膜厚測定装置（大日本スクリーン製造株式会社製 型番：ラムダエース）によって求めて、その差を研磨時間で除することにより評価した。

[0117] 研磨速度の測定結果を下記表1および表2に示す。なお、表1および表2において、R、R1、R2およびR3は、有機化合物のアルキル基またはアルキレン鎖である。

[0118] <重量平均分子量>

重合体であるポリスチレンスルホン酸ナトリウムの重量平均分子量の測定条件は、下記の通りである。

[0119] GPC装置：株式会社島津製作所製

型式：Prominence + ELSD検出器（ELSD-LT11）

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℃、Gain 8、N₂GAS 350

k P a

オープン温度：40℃

注入量：40 μl。

[0120] <作用部位の数>

重合体であるポリスチレンスルホン酸ナトリウムの作用部位の数は、下記の計算式により算出した。

[0121] [数3]

$$\text{重合体一分子中の作用部位の数} = \frac{\text{重合体の重量平均分子量}}{\text{構造単位 of 分子量}} \times \text{構造単位内の作用部位の数}$$

[0122] <抑制部位の数>

重合体であるポリスチレンスルホン酸ナトリウムの抑制部位の数は、重合体の重量平均分子量を重合体を構成する構造単位の分子量で除することにより算出した。

[0123]

[表1]

表 1

	有機化合物	作用部位			抑制部位	窒化ケイ素研磨速度 (A/min)			
		官能基種類	官能基数	官能基のpKa		pH2	pH7	pH10	
実施例	n-オクチルアミン	R-NH ₂	1	10.6	アルキル基/アルキレン鎖 炭素数	277	20	14	
実施例	N,N-ジメチル-n-オクチルアミン	R-NR ₁ R ₂	1	9.9		289	22	16	
実施例	オクタンニトリル	R-CN	1	9.2		324	14	16	
実施例	4-オクチルピリジン	R-C ₄ H ₄ N	1	5.3		321	19	14	
実施例	4-ヘプチルピフェノール	R-C ₇ H ₇ OH	1	10.0		366	12	14	
実施例	4-n-オクチルベンゼンカルボン酸	R-C ₆ H ₄ COOH	1	4.2		325	9	16	
実施例	4-n-オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム	R-C ₆ H ₄ SO ₃ H	1	-2.5		1	19	15	
実施例	n-オクチルトリメチルアルミニウムプロピド	R-NR ₁ R ₂ R ₃	1	no data		317	29	26	
実施例	ラウリルホスホン酸	R-PO ₃ H ₂	1	1.5		77	26	17	
実施例	1-オクタンスルホン酸ナトリウム	R-SO ₃ H	1	-2.0		299	18	15	
実施例	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (Mw: 約18000)	R-C ₆ H ₄ SO ₃ H	97	-2.5		7	6	2	
実施例	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (Mw: 約67000)	R-C ₆ H ₄ SO ₃ H	364	-2.5		6	3	0	
実施例	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (Mw: 約900000)	R-C ₆ H ₄ SO ₃ H	4854	-2.5		1	0	0	
比較例	なし	—	—	—		330	13	9	
比較例	エチレングリコールジブチルエーテル	R-OC ₂ H ₄ O-R	1	15.1		401	19	15	
比較例	ノナール	R-CHO	1	17.0		359	51	12	
比較例	2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール	R-O≡C-R	1	25.0		355	21	15	

[0124]

[表2]

表2

	有機化合物	作用部位			抑制部位 アルキル基 炭素数	窒化ケイ素研磨速度 (Å/min)
		官能基種類	官能基数	官能基のpKa		
実施例	ラウリル硫酸アンモニウム	R-OSO ₃ H	1	~2.0	C12×1	21
実施例	p-ドデシルベンゼンスルホン酸	R-C ₆ H ₄ SO ₃ H	1	~2.5	C12×1	13
実施例	ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸二ナトリウム	R-SO ₃ H	2	~2.0	C12×1	5
実施例	スルホコハク酸ラウリルニナトリウム	R-SO ₃ H R-COOH	2	~2.0 4.8	C12×1	7
比較例	ジエチレングリコールモノビルエーテル	>C=C<	1	no data	—	351
比較例	2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート	>C=C<	1	no data	—	349
比較例	グリセロール-1,3-ジメタクリレート	>C=C<	2	no data	—	353

[0125] なお、本出願は、2015年2月20日に出願された日本国特許出願第2

015-032183号および2015年9月30日に出願された日本国特許出願第2015-192456号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

請求の範囲

- [請求項1] (1) ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物に相互作用する作用部位と、
 前記研磨対象物を研磨する研磨成分が前記研磨対象物に接近することを抑制する、抑制部位と、
 を有する有機化合物と；
 (2) 砥粒と；
 を有する、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物の研磨速度を抑制する、研磨用組成物。
- [請求項2] 前記抑制部位が、炭素数3以上を有する部位である、請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記作用部位が、5以下のpKaを有する、請求項1または2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 前記相互作用が、水素結合、イオン結合および共有結合から選択される少なくとも一つによる、請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] 前記ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物が窒化ケイ素膜である、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] 前記有機化合物が、一分子中に、前記作用部位を2個以上有する、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] 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、ケイ素－窒素結合を有する研磨対象物を研磨することによって、酸性、中性または塩基性の少なくとも一つの領域で、前記研磨対象物の研磨速度を抑制する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304, B24B37/00, C09G1/02, C09K3/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-243208 A (Fujimi Inc.), 05 December 2013 (05.12.2013), paragraphs [0011] to [0044] & US 2015/0132955 A1 paragraphs [0016] to [0056] & WO 2013/172111 A1 & EP 2851937 A1 & TW 201404875 A & CN 104285284 A & KR 10-2015-0014967 A	1-7
X	JP 2004-273547 A (Kao Corp.), 30 September 2004 (30.09.2004), paragraphs [0013] to [0049] & WO 2004/078410 A2 pages 7 to 24	1-2, 4-5, 7

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May 2016 (17.05.16)

Date of mailing of the international search report
31 May 2016 (31.05.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-269577 A (Kao Corp.), 30 September 2004 (30.09.2004), paragraphs [0011] to [0057] (Family: none)	1-2, 4-5, 7
A	JP 2006-520530 A (Cabot Microelectronics Corp.), 07 September 2006 (07.09.2006), paragraphs [0009] to [0064] & US 2004/0152309 A1 paragraphs [0009] to [0056] & WO 2004/069947 A1 & KR 10-2005-0098288 A & CN 1742066 A & TW 200426932 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-243208 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2013.12.05, 段落[0011]-[0044] & US 2015/0132955 A1, 段落[0016]-[0056] & WO 2013/172111 A1 & EP 2851937 A1 & TW 201404875 A & CN 104285284 A & KR 10-2015-0014967 A	1-7
X	JP 2004-273547 A (花王株式会社) 2004.09.30, 段落[0013]-[0049] & WO 2004/078410 A2, 第7頁-第24頁	1-2, 4-5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

竹口 泰裕

5 0

4 0 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

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 2004-269577 A (花王株式会社) 2004. 09. 30, 段落[0011]-[0057] (ファミリーなし)	1-2, 4-5, 7
A	JP 2006-520530 A (キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション) 2006. 09. 07, 段落[0009]-[0064] & US 2004/0152309 A1, 段落[0009]-[0056] & WO 2004/069947 A1 & KR 10-2005-0098288 A & CN 1742066 A & TW 200426932 A	1-7