



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0108474
(43) 공개일자 2024년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 293/00 (2006.01) B24B 37/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) C09G 1/02 (2006.01)
C09K 3/14 (2006.01) H01L 21/321 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 293/005 (2013.01)
B24B 37/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7019738
(22) 출원일자(국제) 2022년10월05일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년06월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/037217
(87) 국제공개번호 WO 2023/084951
국제공개일자 2023년05월19일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-185491 2021년11월15일 일본(JP)

(71) 출원인
도아고세이가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 14반 1코

(72) 발명자
이무라 사치코
일본 아이치켄 4550026 나고야시 미나토쿠 쇼와쵸 8 도아고세이가부시키가이샤 내
시바타 아키츠클
일본 아이치켄 4550026 나고야시 미나토쿠 쇼와쵸 8 도아고세이가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **화학 기계 연마용의 첨가제 및 이의 제조 방법, 및 연마액 조성물**

(57) 요약

첨가제는, 화학 기계 연마에 사용되도록 구성되어 있으며, 중합체(P)를 포함한다. 중합체(P)는, -(LO)_n-R 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위(A)를 함유하고, 또한 카복실산기, 인산기, 포스폰산기, 황산기, 설펜산기 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기를 포함하는 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 합계로 0 내지 0.6질량%이고, 중합체(P)의 중량 평균 분자량(Mw)/수 평균 분자량(Mn)으로 표시되는 분산도(PDI)가 2.0 이하이다. (단, L은 탄소수 4 이하의 알킬렌기이고, n은 3 내지 150의 임의의 정수이며, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 1가의 탄화수소기이다)

(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 53/00 (2013.01)
C09G 1/02 (2013.01)
C09K 3/14 (2013.01)
H01L 21/3212 (2013.01)
C08F 2438/03 (2013.01)
C08K 2003/2213 (2013.01)

(72) 발명자

고토우 아키히로

일본 아이치켄 4550026 나고야시 미나토쿠 쇼와쵸
8 도야고세이가부시키키가이샤 내

칸베 신야

일본 아이치켄 4550026 나고야시 미나토쿠 쇼와쵸
8 도야고세이가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

중합체(P)를 포함하는 화학 기계 연마용의 첨가제로서,

상기 중합체(P)는, $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위(A)를 함유하고, 또한 카복실산기, 인산기, 포스폰산기, 황산기, 설펜산기 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기를 포함하는 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 합계로 0 내지 0.6질량%이고, 상기 중합체(P)의 중량 평균 분자량(M_w)/수 평균 분자량(M_n)으로 표시되는 분산도(PDI)가 2.0 이하인, 화학 기계 연마용의 첨가제.

(단, L은 탄소수 4 이하의 알킬렌기이고, n은 3 내지 150의 임의의 정수이며, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 1가의 탄화수소기이다)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체(P)의 수 평균 분자량(M_n)이 1,000 내지 100,000인, 첨가제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체(P)가, 또한 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체(단, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한 다)에서 유래하는 구조 단위(B)를 함유하는, 첨가제.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 구조 단위(B)가, (메타)아크릴산 에스테르 및/또는 (메타)아크릴산 아미드형 단량체에서 유래하는 구조 단위인, 첨가제.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 구조 단위(B)가, Fedors의 추정법으로 산출한 SP 값이 17 내지 $25(J/cm^2)^{0.5}$ 의 단량체에서 유래하는 구조 단위인, 첨가제.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(P)가 블록 중합체인, 첨가제.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(P)는, 중합체 블록 A와 중합체 블록 B를 함유하고,

상기 중합체 블록 A는, 상기 구조 단위(A)를 갖고,

상기 중합체 블록 B는, 상기 구조 단위(B)를 갖는, 첨가제.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 중합체(P)의 상기 중합체 블록 A와 상기 중합체 블록 B의 비율(A/B)이, 질량비로 50/50 ~ 99.9/0.1인, 첨가제.

청구항 9

절연층 및 배선층 중 적어도 어느 하나의 표면 평탄화에 사용되는 화학 기계 연마용의 연마액 조성물로서, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 첨가제와, 산화 세립 및/또는 실리카를 함유하는, 연마액 조성물.

청구항 10

중합체를 포함하는 화학 기계 연마액용 첨가제의 제조 방법으로서,

상기 중합체는, $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위를 함유하고, 또한 카복실산기, 인산기, 포스폰산기, 황산기, 설펜산기 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기를 포함하는 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 합계로 0 내지 0.6질량%이고, 상기 중합체의 중량 평균 분자량(M_w)/수 평균 분자량(M_n)으로 표시되는 분산도(PDI)가 2.0 이하인 중합체를, 리빙 라디칼 중합법에 의해 제조하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

(단, L은 탄소수 4 이하의 알킬렌기이고, n은 3 내지 150의 임의의 정수이며, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 1가의 탄화수소기이다)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 화학 기계 연마용의 첨가제 및 이의 제조 방법, 및 연마액 조성물에 관한 것으로, 상세하게는, 반도체 디바이스 등의 제조 공정에서 중요한 화학 기계 연마(CMP)용 첨가제 및 이의 제조 방법, 및 연마액 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스는 정보 통신 기기나 가전 제품 등, 신체 근처에 있는 전자 기기의 거의 모두에 사용되고 있고, 현대 생활에 필요 불가결한 것으로 되어 있다. 최근, IoT의 보급이나 클라우드의 활용 등에 따라 반도체 디바이스가 담당하는 역할은 더욱 커지고 있다. 지금까지 반도체 칩의 고집적화, 대용량화는 현저한 속도로 달성되어 왔지만, 고성능화에 대한 요구는 머무는 일 없이, 미세 가공 기술의 중요성은 점점 높아지고 있다. 특히 화학 기계 연마(CMP) 기술은, 고정밀도의 다층 배선 형성을 실현하는 데 있어서 매우 중요하며, 절연막의 평탄화, 금속 플러그 형성, 매립 배선 형성 등, 반도체 디바이스의 제조 공정의 각 단계에서 빈번하게 이용되고 있다.

[0003] CMP에서는, 연마 속도와 가공 정밀도의 향상을 위해 연마액이 사용된다. 연마액에는 일반적으로 지립(砥粒), 연마 촉진제, 수용성 중합체, 계면 활성제 등이 포함된다. 이들 중, 수용성 중합체나 계면 활성제 등은, 연마 대상의 평탄성의 향상이나 표면 결함의 억제에 목적으로 하여 연마액에 첨가되어, 연마막의 표면에 흡착됨으로써 표면을 보호하고, 과잉의 연마 작용의 억제에도 기여하는 효과를 갖는다. 그러나, 연마막에 대한 흡착성이 지나치게 강하면, 충분한 연마 속도가 얻어지지 않는다는 과제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 특개 2000-017195호
 (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 특개 2007-318072호
 (특허문헌 0003) 국제공개 제2009/104334호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 특허문헌 1에서는, 아크릴산암모늄염과 아크릴산메틸의 공중합체 및 산화세륨 입자를 포함하는 연마액 조성물이 개시되어 있다. 이 연마액 조성물을 사용하면, 아크릴계 공중합체를 포함하지 않는 연마액을 사용하는 경우보다도, 연마 표면의 평탄성이 향상된다고 되어 있다. 그러나, 그 평탄성에 대해서는 충분하지 않다. 예를 들어, 상기 연마액 조성물을 요철면이 있는 연마막의 연마에 사용한 경우, 볼록부에 대하여 오목부도 동시에 연마되기 때문에, 연마 표면 중의 특히 오목부에 대응하는 개소가 접시 형상으로 휘는 현상이 발생한다. 이 현상을 디싱이라고 하고, 요철면을 평면에서 보았을 때에 보이는 오목부의 총면적의 비율이 큰 경우에 발생하기 쉽다는 과제가 있다.

[0006] 상기와 같은 디싱을 억제하여 평탄성이 높은 연마 표면을 얻기 위해, 특허문헌 2에서는, 지립으로서의 세리아 입자와, 첨가제로서의 디하이드록시에틸글리신, 및 폴리옥시알킬렌알킬에테르를 포함하는 연마액 조성물이 제안

되어 있다. 이러한 2개의 화합물이 각각 지립과 연마막에 흡착되어, 연마막의 오목부를 보호함으로써 과잉의 연마를 방지하여, 평탄한 표면을 얻을 수 있다는 제안이지만, 계면 활성제는 분자량이 작기 때문에 연마막으로의 흡착이 약하여 보호 효과는 충분하지 않다.

- [0007] 특허문헌 3에서는, 구리의 디싱 저감제로서 줄기(幹) 폴리머에 음이온성 관능기, 가지(枝)에 폴리알킬렌글리콜을 포함하는 그래프트 폴리머가 제안되어 있다. 줄기의 음이온성 관능기가 구리 표면에 흡착되어, 연마 속도가 조정되는 결과, 평활한 표면이 얻어진다고 하는 제안이지만, 연마 속도를 저하시키기 때문에 생산성이 떨어져 버린다는 과제가 있다.
- [0008] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 이의 목적은, 연마 대상의 요철 표면에서, 블록부(산화막)의 연마 속도가 충분히 빠르고, 또한 디싱을 대폭으로 저감 가능한 화학 기계 연마용의 첨가제 및 이의 제조 방법, 및 연마액 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 분자량 분포가 좁고, 또한 특정한 구조 단위를 갖는 중합체를 포함하는 첨가제를 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 당해 조건에 기초하여 완성된 것이다. 본 명세서에 의해 이하의 수단을 제공한다.
- [0010] [1] 중합체(P)를 포함하는 화학 기계 연마용의 첨가제로서,
- [0011] 상기 중합체(P)는, $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위(A)를 함유하고, 또한 카복실산기, 인산기, 포스폰산기, 황산기, 설펜산기, 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기를 포함하는 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 합계로 0 내지 0.6질량%이고, 상기 중합체(P)의 중량 평균 분자량(M_w)/수 평균 분자량(M_n)으로 표시되는 분산도(PDI)가 2.0 이하인, 화학 기계 연마용의 첨가제.
- [0012] (단, L은 탄소수 4 이하의 알킬렌기이고, n은 3 내지 150의 임의의 정수이며, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4 의 1가의 탄화수소기이다)
- [0013] [2] 상기 중합체(P)의 수 평균 분자량(M_n)이 1,000 내지 100,000인, 상기 [1]에 기재된 첨가제.
- [0014] [3] 상기 중합체(P)가, 또한 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체(단, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)에서 유래하는 구조 단위(B)를 함유하는 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 첨가제.
- [0015] [4] 상기 구조 단위(B)가, (메타)아크릴산에스테르 및/또는 (메타)아크릴산아미드형 단량체에서 유래하는 구조 단위인, 상기 [3]에 기재된 첨가제.
- [0016] [5] 상기 구조 단위(B)가, Fedors의 추정법으로 산출한 SP 값이 17 내지 $25(J/cm^2)^{0.5}$ 의 단량체에서 유래하는 구조 단위인, 상기 [3] 또는 [4]에 기재된 첨가제.
- [0017] [6] 상기 중합체(P)가 블록 중합체인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 첨가제.
- [0018] [7] 상기 중합체(P)는, 중합체 블록 A와 중합체 블록 B를 함유하고,
- [0019] 상기 중합체 블록 A는, 상기 구조 단위(A)를 갖고,
- [0020] 상기 중합체 블록 B는, 상기 구조 단위(B)를 갖는, 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 첨가제.
- [0021] [8] 상기 중합체(P)의 상기 중합체 블록 A와 상기 중합체 블록 B의 비율(A/B)이, 질량비로 50/50 내지 99.9/0.1인, 상기 [7]에 기재된 첨가제.
- [0022] [9] 절연층 및 배선층 중 적어도 어느 하나의 표면 평탄화에 사용되는 화학 기계 연마용 연마액 조성물로서, 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 첨가제와, 산화세륜 및/또는 실리카를 함유하는, 연마액 조성물.
- [0023] [10] 중합체를 포함하는 화학 기계 연마액용 첨가제의 제조 방법으로서,
- [0024] 상기 중합체는, $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위를 함유하고, 또한 카복실산기, 인산기, 포스폰산기, 황산기, 설펜산기, 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기를 포함하는 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 합계로 0 내지 0.6질량%이고, 상기 중합체의 중량 평균 분자량(M_w)/수 평균 분자량(M_n)으로 표시되는 분산도(PDI)가 2.0 이하인 중합체를, 리빙 라디칼 중합법에 의해 제조하는 공

정을 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

[0025] (단, L은 탄소수 4 이하의 알킬렌기이고, n 은 3 내지 150의 임의의 정수이며, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4 의 1가의 탄화수소기이다)

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의해, 연마 대상의 요철 표면에서, 불록부(산화막)의 연마 속도가 충분히 빠르고, 또한 디싱을 대폭으로 저감 가능한 화학 기계 연마용의 첨가제를 제공할 수 있다. 또한, 상기 첨가제와 산화세균 및/또는 실리카를 함유하는 연마액 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 중합체를 포함하는 화학 기계 연마액용 첨가제의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 또한, 본 명세서에서, 「(메타)아크릴」이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미하고, 「(메타)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다. 또한, 「(메타)아크릴로일기」란, 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 의미한다.

[0028] 본 발명에 의해, 연마 대상의 요철 표면에서, 불록부(산화막)의 연마 속도가 충분히 빠르고, 또한 디싱을 대폭으로 저감 가능한 화학 기계 연마용의 첨가제, 및 상기 첨가제와 산화세균 및/또는 실리카를 함유하는 연마액 조성물이 제공된다. 또한, 중합체를 포함하는 화학 기계 연마액용 첨가제의 제조 방법이 제공된다.

[0029] 이하, 본 발명에서 제공되는 화학 기계 연마용의 첨가제, 연마액 조성물, 및 중합체를 포함하는 화학 기계 연마액용 첨가제의 제조 방법에 대해 상세하게 설명한다.

[0030] 《화학 기계 연마용의 첨가제》

[0031] 본 발명에서 제공되는 화학 기계 연마용의 첨가제는 중합체(P)를 포함하며,

[0032] 상기 중합체(P)는, $-(L)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위(A)를 함유하고, 또한 카복실산기, 인산기, 포스폰산기, 황산기, 설펜산기, 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기를 포함하는 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 합계로 0 내지 0.6질량%이고, 상기 중합체(P)의 중량 평균 분자량(M_w)/수 평균 분자량(M_n)으로 표시되는 분산도(PDI)가 2.0 이하이다.

[0033] <중합체(P)>

[0034] 본 발명에서 사용되는 중합체(P)는, $-(L)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위를 함유하고 있다. 상기 중합체(P)에서의 L로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, $-CHMe-$ 기, n-프로필렌기, $-CHEt-$ 기, $-CHMeCH_2-$ 기, $-CH_2CHMe-$ 기, n-부틸렌기, $-CH(n-Pr)-$ 기, $-CH(i-Pr)-$ 기, $-CHEtCH_2-$ 기, $-CH_2CHEt-$ 기, $-CHMeCH_2CH_2-$ 기, $-CH_2CHMeCH_2-$ 기, $-CH_2CH_2CHMe-$ 기 등이 예시된다. 상기 중합체(P)에서의 L은 전부 동일한 기라도 좋다. 또한, 상기 중합체(P)에서의 L에는 서로 다른 2종 이상의 기가 포함되어 있어도 좋다. 공업적인 원료 입수의 용이성, 및 상기 중합체(P)의 물에 대한 용해성을 고려하면, 상기 중합체(P)에서의 L은, 에틸렌기, $-CHMeCH_2-$ 기, 또는, $-CH_2CHMe-$ 기 중 어느 하나인 것이 바람직하고, 에틸렌기인 것이 보다 적합하다.

[0035] 상기 중합체(P)에서의 n은 3 내지 150의 임의의 정수이다. 상기 중합체(P)가 함유하는 $-(L)_n-R$ 기가, 산화막으로의 흡착과 산화막의 보호나 연마압 변화에 대한 높은 응답성에 의해 디싱의 저감에 관여하는 점을 고려하면, n의 상한은 바람직하게는 100 이하, 보다 바람직하게는 50 이하, 한층 바람직하게는 30 이하, 보다 한층 바람직하게는 15 이하이다. n의 하한은 바람직하게는 4 이상, 보다 바람직하게는 5 이상, 한층 바람직하게는 6 이상, 보다 한층 바람직하게는 7 이상이다. n의 바람직한 범위는, 상기의 상한과 하한으로 예시한 수치를 임의로 조합하여 나타낼 수 있다. 예를 들어, n의 바람직한 범위는, 4 이상 100 이하라도 좋고, 5 이상 50 이하라도 좋고, 6 이상 30 이하라도 좋고, 7 이상 15 이하라도 좋다.

[0036] 또한, 상기 L이 1종의 기만으로 구성되는 경우, n은 상기 범위에 포함되는 임의의 정수이다. 한편, 상기 L이 2종의 기로 구성되는 경우, $-(L)_n-R$ 기는, $-(L^1)_n^1-(L^2)_n^2-R$ 기로 표시할 수 있다. 이 경우, n^1 과 n^2 의 합계값이 상기 범위에 포함되는 임의의 정수가 된다. 상기 L이 3종 이상의 기로 구성되는 경우도 마찬가지로 생각할 수 있다.

[0037] 상기 중합체(P)에서의 R은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4 의 1가의 탄화수소기이다. 탄소수 1 내지 4의 1가

의 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등이 예시된다. 공업 원료의 입수 용이성 및 상기 중합체(P)의 물에 대한 용해성을 고려하면, 상기 중합체(P)에서의 R로서는, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0038] 음이온성의 (공)중합체는, 통상, 정(正)전하를 띠고 있는 질화막 표면에 흡착된다. 이에 따라 블록부의 산화막과의 연마 선택성이 높아져, 평탄한 표면이 얻어진다. 그러나, 질화막이 노출되어, 연마 종료에 가까워졌을 때에는 산화막의 연마 속도가 커져, 디싱이 생기는 원인이 되어 버리는 경우가 있다. 또한, 음이온성 첨가제에서는 pH 변화에 따라 연마액 조성물의 안정성이 변화하여, 지립의 조대화에 의해 연마 상처가 발생하는 원인이 되어 버리는 경우가 있다. 이러한 점을 고려하면, 상기 중합체(P) 전체에 대한, 카복실산기, 인산기, 포스폰산기, 황산기, 설펜산기, 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기를 포함하는 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 합계로 0 내지 0.6질량%인 것이 바람직하다. 상기 중합체(P) 전체에 대한, 카복실산기, 인산기, 포스폰산기, 황산기, 설펜산기, 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기를 포함하는 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 보다 바람직하게는 0 내지 0.5질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.4질량%, 한층 바람직하게는 0 내지 0.3질량%, 보다 한층 바람직하게는 0 내지 0.2질량%이다.

[0039] 상기 중합체(P)의 중량 평균 분자량(Mw)/수 평균 분자량(Mn)으로 표시되는 분산도(PDI)는, 2.0 이하이다. 지립의 분산 기능을 갖는 중합체에서는, 분자량의 대소는 연마 대상으로의 흡탈착 속도에 영향을 준다고 생각되고, 일반적으로 중합체의 분자량이 작을수록, 연마 대상으로의 흡탈착 속도가 높다고 생각된다. 또한, 분자량이 큰 중합체는, 전단력에 의한 지립의 응집 구조를 형성하기 쉽다고 생각된다. 그 때문에, 지립의 분산 기능을 갖는 중합체에서는, 분자량 분포가 좁은 편이 바람직하다. 이러한 관점에서, 상기 중합체(P)의 PDI는 바람직하게는 1.8 이하이고, 보다 바람직하게는 1.5 이하이고, 한층 바람직하게는 1.3 이하이고, 보다 한층 바람직하게는 1.2 이하이다. PDI의 하한값은, 통상 1.0이다. 또한, 본 명세서에서, 중합체의 수 평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 값이다. 분자량 측정의 상세는, 실시예의 페이지에서 설명한다.

[0040] 상기 중합체(P)의 수 평균 분자량(Mn)은 1,000 내지 100,000인 것이 바람직하다. Mn이 1,000 이상이면, 연마 대상물의 표면의 젖음성을 충분히 확보하면서, 연마 속도의 저하를 억제할 수 있다. 또한, Mn이 100,000 이하이면, 전단력에 의한 지립의 응집을 충분히 억제할 수 있고, 연마 시에 스크래치 등의 결함이 발생하는 것을 충분히 억제할 수 있다. 이러한 관점에서, 상기 중합체(P)의 Mn은, 1,500 이상이 보다 바람직하고, 2,000 이상이 더욱 바람직하고, 2,500 이상이 한층 바람직하다. 상기 중합체(P)의 Mn의 상한은, 60,000이 보다 바람직하고, 30,000이 더욱 바람직하고, 10,000이 한층 바람직하고, 6,000이 보다 한층 바람직하다. 수 평균 분자량의 바람직한 범위는, 상기의 상한과 하한으로 예시한 수치를 임의로 조합하여 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체(P)의 바람직한 범위는 1,500 이상 60,000 이하라도 좋고, 2,000 이상 30,000 이하라도 좋고, 2,500 이상 10,000 이하라도 좋다.

[0041] 상기 중합체(P)의 제조 방법의 상세는 후술하지만, 예를 들어, 상기 -(LO)_n-R 기를 갖는 비닐 단량체를 포함하는 단량체 성분을 중합함으로써, 상기 중합체(P)를 제조할 수 있다. -(LO)_n-R 기를 갖는 비닐 단량체는, 중합성 비닐기와 -(LO)_n-R 기를 더불어 갖는 화합물이면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0042] 중합성 비닐기를 갖는 화합물로서는, (메타)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 이타콘산 등의 불포화산의 에스테르 화합물 또는 아미드형 화합물, 방향족 비닐 화합물, 비닐에테르 화합물 등이 예시된다.

[0043] 본 발명에서 사용할 수 있는 상기 -(LO)_n-R 기를 갖는 비닐 단량체의 구체예로서는, N-[2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에틸](메타)아크릴아미드, 1-[(메타)아크릴로일아미노]-3,6,9,12,15,18,21-헵타옥사도코산, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜-프로필렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜-테트라메틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜-프로필렌글리콜-테트라메틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 모노메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 모노메톡시폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 모노메톡시폴리테트라메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 모노메톡시폴리(에틸렌글리콜-프로필렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 모노메톡시폴리(에틸렌글리콜-테트라메틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 모노메톡시폴리(에틸렌글리콜-프로필렌글리콜-테트라메틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 모노에톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 모노n-프로폭시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 모노i-프로폭시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 모노n-부톡시폴리에틸렌글리콜

모노(메타)아크릴레이트, 모노t-부톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 이들 중에서도, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 모노메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트가 바람직하고, 폴리에틸렌글리콜모노아크릴레이트, 모노메톡시폴리에틸렌글리콜모노아크릴레이트가 보다 바람직하고, 모노메톡시폴리에틸렌글리콜모노아크릴레이트가 더욱 적합하다.

[0044] 또한, 시판품으로는, 니치유 가부시카가이샤 제조의 브렌마 AE시리즈, AME시리즈, AP시리즈, PE시리즈, PME시리즈, PP시리즈, 50PEP시리즈, 신나카무라 가가쿠고교가부시카가이샤 제조의 AM시리즈, 및 교에이샤 가가쿠가부시카가이샤의 라이트 아크릴레이트 MTG-A, 라이트 아크릴레이트 130A 등을 예시할 수 있다. 또한, 「브렌마」는 니치유 가부시카가이샤의 등록상표이며, 「라이트 아크릴레이트」는 교에이샤 가가쿠 가부시카가이샤의 등록상표이다.

[0045] 상기 중합체(P) 전체에 대한, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체에서 유래하는 구조 단위(A)의 함유량은, 50질량% 이상인 것이 바람직하다. 상기 구조 단위(A)의 함유량은, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱 바람직하게는 85질량% 이상, 한층 바람직하게는 90질량% 이상, 보다 한층 바람직하게는 93질량% 이상이다. 또한, 상기 구조 단위(A)의 상한은, 100질량%, 바람직하게는 99질량%, 더욱 바람직하게는 98질량%, 한층 바람직하게는 97질량%, 보다 한층 바람직하게는 96질량%이다. 전술한 구조 단위(A)의 함유량의 바람직한 범위는, 상기의 상한과 하한으로 예시한 수치를 임의로 조합하여 나타낼 수 있다. 예를 들어, 구조 단위(A)의 함유량의 바람직한 범위는, 50질량% 이상 100질량% 이하라도 좋고, 80질량% 이상 99질량% 이하라도 좋고, 85질량% 이상 98질량% 이하라도 좋고, 90질량% 이상 97질량% 이하라도 좋고, 93질량% 이상 96질량% 이하라도 좋다.

[0046] 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 상기 범위이면, 연마압 변화에 대한 응답성이 높고, 산화막이 불록부인 경우(연마압이 높은 상태)에는 흡착되지 않고 연마 속도를 저하하지 않지만, 연마가 진행되고 질화막이 노출되어 연마 대상이 오탁부가 경우(연마압이 낮은 상태)에는 산화막 계면에 흡착되어, 과잉 연마를 억제하는 경향이 있다.

[0047] 이러한 효과에 의해 연마 속도를 저하시키지 않고, 디싱을 저감한 양호한 연마면이 얻어지기 쉬워진다.

[0048] 상기 중합체(P)는, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체의 단독 중합체라도 좋고, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 복수 종류 사용한 중합체라도 좋다. 또한, 상기 중합체(P)가, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체와, 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체(단, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)와의 공중합체인 것이 바람직하다. 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체를 사용함으로써, 상기 중합체(P)의 친수성/소수성의 밸런스를 원하는 바에 따라 조정하여, 상기 중합체(P)를 산화막 계면에 적절하게 흡착시켜, 과잉 연마를 억제할 수 있다.

[0049] 상기 아미드기 함유 비닐 단량체로서는, 예를 들어, (메타)아크릴아미드, tert-부틸(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로일모르폴린 등의 (메타)아크릴아미드 유도체, N-비닐아세트아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐이소부틸아미드 등의 N-비닐아미드계 단량체 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서는, (메타)아크릴아미드, tert-부틸(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로일모르폴린 등의 (메타)아크릴아미드 유도체가 바람직하다. 또한, Fedors의 추정법(1974년 발행의 폴리머 엔지니어링 & 사이언스지, 제14권, 제2호의 147 내지 154페이지 등을 참조)에서 산출한 SP 값이 17 내지 $25(J/cm^2)^{0.5}$ 의 단량체가 보다 바람직하고, 18 내지 $21.8(J/cm^2)^{0.5}$ 의 단량체가 보다 한층 바람직하다. 구체적으로는, tert-부틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드가 특히 바람직하다.

[0050] 상기 에스테르기 함유 비닐 단량체로서는, 예를 들어, 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르류; (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산n-프로필, (메타)아크릴산이소프로필, (메타)아크릴산n-부틸, (메타)아크릴산이소부틸, (메타)아크릴산tert-부틸, (메타)아크릴산n-펜틸, (메타)아크릴산아밀, (메타)아크릴산n-헥실, (메타)아크릴산n-옥틸, (메타)아크릴산에틸헥실, 및 (메타)아크릴산n-데실 등의 (메타)아크릴산알킬에스테르류; (메타)아크릴산사이클로헥실, (메타)아크릴산메틸사이클로헥실, (메타)아크릴산tert-부틸사이클로헥실, (메타)아크릴산사이클로도데실, (메타)아크릴산이소보르닐, (메타)아크릴산아다만틸, (메타)아크릴산디사이클로펜테닐 및 (메타)아크릴산디사이클로펜타닐 등의 (메타)아크릴산의 지방족 환식(環式) 에스테르류; 메타크릴산페닐, (메타)아크릴산벤질, (메타)아크릴산페녹시메틸, (메타)아크릴산2-페녹시에틸 및 (메타)아크릴산3-페녹시프로필 등의 (메타)아크릴산의 방향족 에스테르류; (메타)아크릴산2-하이드록시에틸, (메타)아크릴산

3-하이드록시프로필 및 (메타)아크릴산4-하이드록시부틸 등의 (메타)아크릴산하이드록시알킬류; N-[2-(메틸아미노)에틸](메타)아크릴레이트, N-[2-(디메틸아미노)에틸](메타)아크릴레이트, N-[2-(에틸아미노)에틸](메타)아크릴레이트 및 N-[2-(디에틸아미노)에틸](메타)아크릴레이트 등의 (디)알킬아미노알킬(메타)아크릴레이트류; (메타)아크릴산글리시딜, 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트글리시딜에테르 및 3,4-에폭시사이클로헥실메틸(메타)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유(메타)아크릴산에스테르류; 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)에틸(메타)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트 등의 알콕시알킬(메타)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0051] 이들 중에서는, 상기 Fedors의 추정법으로 산출한 SP 값이 17 내지 $25(\text{J}/\text{cm}^2)^{0.5}$ 의 단량체가 보다 바람직하고, 18 내지 $21.8(\text{J}/\text{cm}^2)^{0.5}$ 의 단량체가 보다 한층 바람직하다. 구체적으로는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산n-부틸이 특히 적합하다.

[0052] 상기 중합체(P)는, 또한 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체(단, 상기 -(LO)n-R 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)에서 유래하는 구조 단위(B)를 갖고 있어도 좋다. 상기 중합체(P) 전체에 대한, 상기 구조 단위(B)의 함유량, 즉, 상기 아미드기 함유 비닐 단량체(단, 상기 -(LO)n-R 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)에서 유래하는 구조 단위의 함유량과 상기 에스테르기 함유 비닐 단량체(단, 상기 -(LO)n-R 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)에서 유래하는 구조 단위의 함유량의 합계는 0질량% 이상이다. 상기 구조 단위(B)의 함유량은 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 2질량% 이상, 한층 바람직하게는 3질량% 이상, 보다 한층 바람직하게는 4질량% 이상이다. 또한, 상기 구조 단위(B)의 함유량의 상한은 50질량%인 것이 바람직하고, 20질량%인 것이 보다 바람직하고, 15질량%인 것이 더욱 바람직하고, 10질량%인 것이 한층 바람직하다. 상기 구조 단위(B)의 함유량의 바람직한 범위는, 상기의 하한과 상한을 임의로 조합하여 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 구조 단위(B)의 함유량의 바람직한 범위는, 1질량% 이상 50질량% 이하라도 좋고, 2질량% 이상 20질량% 이하라도 좋고, 3질량% 이상 15질량% 이하라도 좋고, 4질량% 이상 10질량% 이하라도 좋다.

[0053] 상기 중합체(P) 전체에 대한, 상기 아미드기 함유 비닐 단량체에서 유래하는 구조 단위 및 에스테르기 함유 비닐 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량의 합계가 상기 범위에 포함되는 경우, 디싱을 저감한 양호한 연마면이 얻어지기 쉬워진다.

[0054] 상기 중합체(P)는, 상기 -(LO)n-R 기를 갖는 비닐 단량체, 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체 이외에, 기타 공중합 가능한 단량체를 구조 단위로서 포함해도 좋다.

[0055] 기타 공중합 가능한 단량체로서는, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, t-부틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, n-옥틸비닐에테르, n-노닐비닐에테르, 및 n-데실비닐에테르 등의 알킬비닐에테르류; 비닐알코올, 2-하이드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 4-하이드록시부틸비닐에테르 등의 비닐알코올류; 스티렌, 비닐톨루엔, 및 비닐크실렌 등의 방향족 비닐 화합물; 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 α-올레핀류 등을 들 수 있다. 기타 공중합 가능한 단량체로서는, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0056] 상기 중합체(P) 전체에 대한, 상기 기타 공중합 가능한 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 10질량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 기타 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 보다 바람직하게는 8질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5질량% 이하, 한층 바람직하게는 3질량% 이하, 보다 한층 바람직하게는 1질량% 이하이다.

[0057] 상기 중합체(P)가, 상기 -(LO)n-R 기를 갖는 비닐 단량체를 포함하는 공중합체인 경우, 그 분자 구조는 블록 공중합체인 것이 바람직하다.

[0058] 블록 공중합체 중에서도, 상기 중합체(P)는, 상기 -(LO)n-R 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위(A)를 갖는 중합체 블록 A와, 상기 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체(단, 상기 -(LO)n-R 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)에서 유래하는 구조 단위(B)를 갖는 중합체 블록 B를 포함하는, 블록 공중합체인 것이 바람직하다.

[0059] 종래, 화학 기계 연마(CMP)용 첨가제에 사용되는 수용성 중합체로서는, 단독 중합체 또는 랜덤형의 공중합체가 사용되어 왔다. 그러나, 기판 표면에 흡착되는 관능기가 중합체 구조 전체에 배치된 구조의 중합체는, 흡착 부위가 하나로 합쳐져 배치되어 있지 않기 때문에 연마 대상의 표면의 보호성이 약하고, 연마압이 높은 상태에서

는 과잉 연마가 일어나 버리는 경우가 있다. 한편, 블록 공중합체의 경우에는, 기관 표면에 흡착하는 관능기가 하나로 합쳐진 구조이기 때문에 충분한 흡착성을 발휘하여, 연마 대상의 과잉 연마를 방지할 수 있다고 생각된다.

[0060] <블록 공중합체>

[0061] 본 발명에서 적합하게 사용할 수 있는 블록 공중합체는, 중합체 블록 A 및 중합체 블록 B를 포함하는 블록 공중합체이다.

[0062] · 중합체 블록 A

[0063] 중합체 블록 A는, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위(A)를 갖는다. 상기 중합체 블록 A는, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체의 단독 중합체라도 좋고, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 복수 종류 사용한 중합체라도 좋다. 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 상기 중합체 블록 A가, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체와, 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체(단, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다), 및/또는, 상기 기타 공중합 가능한 단량체와의 공중합체라도 좋다.

[0064] 상기 중합체 블록 A 전체에 대한, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위(A)의 함유량은, 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 구조 단위(A)의 함유량은, 95질량% 이상이라도 좋고, 97질량% 이상이라도 좋고, 99질량% 이상이라도 좋다. 또한, 상기 구조 단위(A)의 함유량의 상한은 100질량%이다.

[0065] 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체에서 유래하는 구조 단위(A)의 함유량이 상기 범위이면, 연마압 변화에 대한 응답성이 높고, 산화막이 불록부인 경우(연마압이 높은 상태)에는 흡착되지 않고 연마 속도를 저하시키지 않지만, 연마가 진행되고 질화막이 노출되어 연마 대상이 오목부가 된 경우(연마압이 낮은 상태)에는 산화막 계면에 흡착되어, 과잉 연마를 억제하는 경향이 있다.

[0066] 이러한 효과에 의해, 연마 속도를 저하시키지 않고, 디성을 저감한 양호한 연마면이 얻어지기 쉬워진다.

[0067] 상기 중합체 블록 A의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 500 이상이고, 보다 바람직하게는 900 이상이며, 더욱 바람직하게는 1,500 이상이고, 한층 바람직하게는 2,100 이상이며, 보다 한층 바람직하게는 2,700 이상이다. 상기 중합체 블록 A의 중량 평균 분자량의 상한은 바람직하게는 100,000이고, 보다 바람직하게는 60,000이며, 더욱 바람직하게는 30,000이고, 한층 바람직하게는 10,000이며, 보다 한층 바람직하게는 6,000이다. 상기 중합체 블록 A의 중량 평균 분자량의 바람직한 범위는, 이들의 하한과 상한을 임의로 조합하여 나타낼 수 있다. 예를 들면, 상기 중합체 블록 A의 중량 평균 분자량의 바람직한 범위는, 500 이상 100,000 이하라도 좋고, 900 이상 60,000 이하라도 좋고, 1,500 이상 30,000 이하라도 좋고, 2,100 이상 10,000 이하라도 좋고, 2,700 이상 6,000 이하라도 좋다.

[0068] 상기 중합체 블록 A의 중량 평균 분자량이 상기 범위이면, 연마 대상물의 표면의 젖음성을 충분히 확보하면서, 연마 속도의 저하를 억제할 수 있는 점에서 바람직하다. 또한, 전단력에 의한 지립의 응집을 충분히 억제할 수 있어, 연마 시에 스크래치 등의 결함이 발생하는 것을 충분히 억제할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0069] · 중합체 블록 B

[0070] 중합체 블록 B는, 상기 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체(단, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)에서 유래하는 구조 단위(B)를 갖는다. 상기 중합체 블록 B는, 상기 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종의 단량체(단, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)의 단독 중합체라도 좋고, 상기 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2종 이상의 단량체(단, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)를 사용한 중합체라도 좋다. 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 상기 중합체 블록 B가, 아미드기 함유 비닐 단량체 및 에스테르기 함유 비닐 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체(단, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)와, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체, 및/또는 상기 기타 공중합 가능한 단량체와의 공중합체라도 좋다.

[0071] 상기 중합체 블록 B 전체에 대한, 아미드기 함유 비닐 단량체(단, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체를 제외한다)에서 유래하는 구조 단위의 함유량과, 에스테르기 함유 비닐 단량체(단, 상기 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단

량을 제외한다)에서 유래하는 구조 단위의 함유량의 합계, 즉, 상기 구조 단위(B)의 함유량은, 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 구조 단위(B)의 함유량의 합계는, 95질량% 이상이라도 좋고, 97질량% 이상이라도 좋고, 99질량% 이상이라도 좋다.

[0072] 또한, 상기 구조 단위(B)의 함유량의 합계의 상한은 100질량%이다.

[0073] 상기 중합체 블록 B의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 100 이상이고, 보다 바람직하게는 120 이상이며, 더욱 바람직하게는 130 이상이고, 한층 바람직하게는 140 이상이며, 보다 한층 바람직하게는 150 이상이다. 상기 중합체 블록 B의 중량 평균 분자량의 상한은 바람직하게는 50,000이고, 보다 바람직하게는 10,000 이며, 더욱 바람직하게는 5,000이고, 한층 바람직하게는 1,000이며, 보다 한층 바람직하게는 500이다. 상기 중합체 블록 B의 중량 평균 분자량의 바람직한 범위는, 상기의 하한과 상한을 임의로 조합하여 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체 블록 B의 중량 평균 분자량의 바람직한 범위는, 100 이상 50,000 이하라도 좋고, 120 이상 10,000 이하라도 좋고, 130 이상 5,000 이하라도 좋고, 140 이상 1,000 이하라도 좋고, 150 이상 500 이하라도 좋다.

[0074] 본 발명에서 적합하게 사용할 수 있는 블록 공중합체는, 상기 중합체 블록 A 및 상기 중합체 블록 B를 각각 1개 이상 갖고 있으면 좋다. 이러한 블록 공중합체로서는, 예를 들어 상기 중합체 블록 A 및 상기 중합체 블록 B로 이루어지는 AB 디블록 공중합체, 상기 중합체 블록 A/상기 중합체 블록 B/상기 중합체 블록 A로 이루어지는 ABA 트리블록 공중합체 및 BAB 트리블록 공중합체 등을 들 수 있다. 또한, 상기 블록 공중합체는, 중합체 블록을 4개 이상 갖는 멀티 블록 공중합체라도 좋고, 상기 중합체 블록 A 및 상기 중합체 블록 B 이외의 중합체 블록 C를 포함하는, ABC 또는 ABCA 등의 구조를 갖는 블록 공중합체라도 좋다. 그 중에서도, 상기 블록 공중합체는, ABC 구조 등에 비해 제조 공정이 적기 때문에 각종 불순물의 혼입의 가능성이 작아져, 고순도의 제품을 제조할 수 있는 관점에서, AB 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0075] 상기 블록 공중합체에서의 상기 중합체 블록 A와 상기 중합체 블록 B의 질량비(A/B)는 바람직하게는 50/50 내지 99.9/0.1이고, 보다 바람직하게는 80/20 내지 99/1이며, 더욱 바람직하게는 90/10 내지 98/2이다. 또한, 상기 블록 공중합체에서의 상기 중합체 블록 A와 상기 중합체 블록 B의 질량비(A/B)는, 93/7 내지 97/3이라도 좋다. 질량비가 이 범위 내이면, 산화막에 흡착되어, 보호 작용을 나타내는 경향이 있다. 또한, 연마압 변화에 대한 응답성이 높고, 산화막이 불록부인 경우(연마압이 높은 상태)에는 흡착되지 않고 연마 속도를 저하시키지 않지만, 연마가 진행되고 질화막이 노출되어 연마 대상이 오목부가 된 경우(연마압이 낮은 상태)에는 산화막 계면에 흡착되어, 과잉 연마를 억제하는 경향이 있다. 이러한 효과에 의해, 연마 속도를 저하시키지 않고, 디싱을 저감한 양호한 연마면이 얻어지기 쉬워진다고 생각된다.

[0076] 또한, 상기 블록 공중합체가, 상기 중합체 블록 A 및 상기 중합체 블록 B 이외의 중합체 블록 C를 포함하는 경우, 상기 블록 공중합체 전체에 대한, 상기 중합체 블록 A 및 상기 중합체 블록 B의 합계의 질량비는 바람직하게는 90질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 95질량% 이상이다. 또한, 상기 블록 공중합체 전체에 대한, 상기 중합체 블록 A 및 상기 중합체 블록 B의 합계의 질량비는, 98질량% 이상이라도 좋고, 99질량% 이상이라도 좋다.

[0077] 본 발명에서 제공되는 화학 기계 연마용의 첨가제는, 중합체(P)를 포함하는 화학 기계 연마용의 첨가제로서,

[0078] 상기 중합체(P)는, $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 비닐 단량체 유래의 구조 단위(A)를 함유하고, 또한 카복실산기, 인산기, 포스폰산기, 황산기, 설폰산기, 및 이들의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기를 포함하는 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 합계로 0 내지 0.6질량%이고, 상기 중합체(P)의 중량 평균 분자량(M_w)/수 평균 분자량(M_n)으로 표시되는 분산도(PDI)가 2.0 이하인 첨가제이면 좋다. 따라서, 본 발명에서 제공되는 화학 기계 연마용의 첨가제는, 상기 중합체(P)만을 함유하는 단일 성분으로 이루어지는 형태라도 좋고, 상기 중합체(P)와 함께, 상기 중합체(P)와는 다른 성분(이하 「기타 성분」이라고도 함)을 포함하는 형태라도 좋다.

[0079] 본 발명에서 제공되는 화학 기계 연마용의 첨가제는, 기타 성분으로서 용매를 포함하고 있어도 좋다. 용매로서는, 예를 들어 물, 유기 용매, 및 물과 유기 용매의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 이들 중, 상기 중합체(P)를 용해 가능한 용매가 바람직하고, 물, 또는, 물과 물에 용해 가능한 유기 용매와의 혼합 용매가 보다 바람직하고, 물인 것이 특히 바람직하다. 물과 함께 사용되는 유기 용매로서는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올 등의 알코올류; 아세톤 및 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알킬렌글리콜류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산에틸 등의 에스테르류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매; 아세토니트릴 등의 니트릴계 용매 등을 들 수

있다. 유기 용매로서는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0080] 본 발명에서 제공되는 화학 기계 연마용의 첨가제가 상기 중합체(P)와 용매를 함유하는 경우, 연마 대상물 및 연마 패드의 표면과 상기 중합체(P)의 접촉을 충분히 행하게 하는 관점에서, 상기 중합체(P)와 용매의 합계 질량에 대해, 상기 중합체(P)의 함유량이 바람직하게는 1질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 5질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 10질량% 이상이다. 또한, 상기 중합체(P)의 함유량의 상한은, 점도가 지나치게 높아짐으로써 취급성이 저하되는 것을 억제하는 관점에서, 상기 중합체(P)와 용매의 합계 질량에 대해, 바람직하게는 70질량% 이고, 보다 바람직하게는 60질량%이며, 더욱 바람직하게는 50질량%이다. 상기 중합체(P)의 함유량의 바람직한 범위는, 이들의 하한과 상한을 임의로 조합하여 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체(P)의 함유량의 바람직한 범위는, 상기 중합체(P)와 용매의 합계 질량에 대해 1질량% 이상 70질량% 이하라도 좋고, 5질량% 이상 60질량% 이하라도 좋고, 10질량% 이상 50질량% 이하라도 좋다.
- [0081] 《연마액 첨가제용 중합체의 제조 방법》
- [0082] 연마액 첨가제용 중합체, 즉, 본 발명에서 적합하게 사용할 수 있는 상기 중합체(P)의 제조 방법은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 용액 중합법, 덩어리 형상 중합 등의 공지된 라디칼 중합 방법을 채용하여, 전술한 단량체를 중합함으로써 상기 중합체(P)를 제조할 수 있다. 용액 중합법에 의한 경우, 예를 들어 용제 및 단량체를 반응기에 주입하고, 중합 개시제를 첨가하여, 가열 중합함으로써 목적으로 하는 중합체를 얻을 수 있다.
- [0083] 혹은, 처음에, 예를 들어 폴리(메타)아크릴산이나, 산 무수물 구조 또는 에폭시기를 포함하는 중합체 등의, 카르복실기, 산무수물기, 에폭시기 등의 알코올이나 아미노기와의 반응성을 갖는 관능기를 갖는 비닐계 중합체를 공지된 방법에 의해 제조한다. 다음에, 얻어진 중합체에, $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 알코올 및/또는 $-(LO)_n-R$ 기를 갖는 아민 화합물을, 산성 촉매, 염기성 촉매나 탈수 촉매 등의 존재하, 공지된 조건하에서 에스테르화 반응, 아미드화 반응, 에테르화 반응이나 아미노화 반응시킴으로써, 상기 중합체(P)를 제조해도 좋다. 또한, 산성 관능기의 함유량을 조정하기 위해, 메틸에스테르화 반응 등의 공지된 컵핑 반응을 실시해도 좋다.
- [0084] 상기와 같이 제조한 상기 중합체(P)를 재침전법이나 다공질 재료를 사용하는 방법 등의 공지된 중합체 정제법에 제공함으로써, 중량 평균 분자량(M_w)/수 평균 분자량(M_n)으로 표시되는 분산도(PDI)가 2.0 이하가 되도록 정제해도 좋다.
- [0085] 상기 중합체(P)의 적합한 제조 방법으로서, 리빙 라디칼 중합이나 리빙 음이온 중합 등의 각종 제어 중합법을 들 수 있다. 이들 중에서도, 분자량의 분산도(PDI)의 제어성이 높고, 지엽의 분산 안정성이 우수한 중합체를 제조할 수 있는 점, 및 조작이 간편하고 또한 넓은 범위의 단량체에 대해 적용 가능한 점에서, 리빙 라디칼 중합법이 바람직하다. 리빙 라디칼 중합법을 채용하는 경우, 중합 형식은 특별히 한정되지 않고, 벌크 중합, 용액 중합, 유화 중합, 미니 에멀전 중합, 현탁 중합 등의 각종 양태에 의해 중합을 실시할 수 있다.
- [0086] 예를 들어, 리빙 라디칼 중합법을 채용하여, 용액 중합에 의해 상기 중합체(P)를 제조하는 경우, 용매 및 단량체를 반응기에 주입하고, 라디칼 중합 개시제를 첨가하고, 바람직하게는 가열하여 중합을 행함으로써, 목적으로 하는 중합체(P)를 얻을 수 있다. 중합에 있어서는, 배치 프로세스, 세미 배치 프로세스, 건식 연속 중합 프로세스, 연속 교반조형 프로세스(CSTR) 등의 어느 프로세스를 채용해도 좋다.
- [0087] 상기 중합체(P)의 제조시에, 리빙 라디칼 중합법으로서, 공지된 중합 기구를 이용한 중합법을 채용할 수 있다. 사용하는 리빙 라디칼 중합법의 구체예로서는, 교환 연쇄 기구에 의한 리빙 라디칼 중합법, 결합-해리(解離) 기구에 의한 리빙 라디칼 중합법, 원자 이동 기구에 의한 리빙 라디칼 중합법 등을 들 수 있다. 이들의 구체예로서는, 교환 연쇄 기구에 의한 리빙 라디칼 중합으로서, 가역적 부가-개열(開裂) 연쇄 이동 중합법(RAFT법), 요오드 이동 중합법, 유기 텔루륨 화합물을 사용하는 중합법(TERP법), 유기 안티몬 화합물을 사용하는 중합법(SBRP법), 유기 비스무트 화합물을 사용하는 중합법(BIRP법) 등을; 결합-해리 기구에 의한 리빙 라디칼 중합으로서, 니트록시 라디칼법(NMP법) 등을; 원자 이동 기구에 의한 리빙 라디칼 중합으로서, 원자 이동 라디칼 중합법(ATRP법) 등을, 각각 들 수 있다. 이들 중에서도, 가장 광범위한 비닐 단량체에 적용할 수 있고, 또한 중합의 제어성이 우수한 점에서는, 교환 연쇄 기구에 의한 리빙 라디칼 중합법이 바람직하다. 또한, 금속 또는 반금속 화합물의 혼입에 의한 연마 대상물의 오염을 피할 수 있는 점에서는, RAFT법 또는 NMP법이 바람직하다. 또한, 고온을 필요로 하지 않는 수계에서의 합성이 용이한 관점에서는, RAFT법이 특히 바람직하다.
- [0088] RAFT법에서는, 중합 제어제(RAFT제) 및 라디칼 중합 개시제의 존재하, 가역적인 연쇄 이동 반응을 통해 중합이 진행된다. RAFT제로서는, 디티오에스테르 화합물, 잔테이트 화합물, 트리티오카보네이트 화합물 및 디티오카바

메이트 화합물 등, 공지된 각종 RAFT제를 사용할 수 있다. 이들 중, 분자량 분산도가 보다 작은 중합체를 얻을 수 있는 점에서, 트리티오카보네이트 화합물 및 디티오카바메이트 화합물이 바람직하다. 또한, RAFT제로서는, 활성점을 1개소만 갖는 단관능형의 화합물을 사용해도 좋고, 활성점을 2개소 이상 갖는 다관능형의 화합물을 사용해도 좋다. RAFT제의 사용량은, 사용하는 단량체 및 RAFT제의 종류 등에 따라 적절히 조정된다.

[0089] RAFT법에 의한 중합 시에 사용하는 라디칼 중합 개시제로서는, 아조 화합물, 유기 과산화물 및 과황산염 등의 공지된 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 안전상 취급하기 쉽고, 라디칼 중합시의 부반응이 일어나기 어려운 점에서, 아조 화합물이 바람직하다. 아조 화합물의 구체예로서는, 2,2'-아조비스(이소부틸로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 4,4'-아조비스(4-시아노길초산), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 2,2'-아조비스(2-메틸부틸로니트릴), 1,1'-아조비스(사이클로헥산-1-카보니트릴), 2,2'-아조비스[N-(2-프로페닐)-2-메틸프로피온아미드], 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드) 등을 들 수 있다. 이러한 라디칼 중합 개시제는, 1종류만 사용되어도 좋고, 2 종 이상의 라디칼 중합 개시제가 병용되어도 좋다.

[0090] 라디칼 중합 개시제의 사용량은, 특별히 제한되지 않지만, 분자량 분산도가 보다 작은 중합체를 얻는 점에서, RAFT제 1몰에 대해, 0.5몰 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.2몰 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 중합 반응을 안정적으로 행하는 관점에서, 라디칼 중합 개시제의 사용량의 하한에 대해서는, RAFT제 1몰에 대해, 0.01몰로 하는 것이 바람직하고, 0.05몰로 하는 것이 보다 바람직하다. RAFT제 1몰에 대한 라디칼 중합 개시제의 사용량은, 0.01 내지 0.5몰이 바람직하고, 0.05 내지 0.2몰이 보다 바람직하다.

[0091] 리빙 라디칼 중합에서 용매를 사용하는 경우, 중합 용매로서는, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 아니솔 등의 방향족 화합물; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필 및 아세트산부틸 등의 에스테르 화합물; 아세톤 및 메틸 에틸케톤 등의 케톤 화합물; 디메틸포름아미드, 아세트니트릴, 디메틸술폰, 알코올, 물 등을 들 수 있다. 이러한 중합 용매는, 단독으로 사용되어도 좋고, 2종 이상의 중합 용매가 병용되어도 좋다.

[0092] RAFT법에 의한 중합 반응에서, 반응 온도는 바람직하게는 40℃ 이상 100℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 45℃ 이상 90℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 50℃ 이상 80℃ 이하이다. 반응 온도가 40℃ 이상이면, 중합 반응을 원활하게 진행시킬 수 있는 점에서 바람직하고, 반응 온도가 100℃ 이하이면, 부반응을 억제할 수 있는 동시에, 사용할 수 있는 개시제나 용매에 관한 제한이 완화되는 점에서 바람직하다. 또한, 반응 시간은, 사용하는 단량체 등에 따라 적절히 설정될 수 있지만, 1시간 이상 48시간 이하인 것이 바람직하고, 3시간 이상 24시간 이하인 것이 보다 바람직하다. 중합은 필요에 따라, 연쇄 이동제(예를 들어, 탄소수 2 내지 20의 알킬티올 화합물 등)의 존재하에서 실시해도 좋다. 제조 공정에서, 특히 산성기를 갖는 모노머를 사용하는 상황에서, 반응기의 부식 등에 기인하여 금속이 혼입되는 것이 염려되는 경우, 표면이 불소계 수지 등으로 코팅된 설비를 사용하여 제조하는 것이 바람직하다. 또한 이 경우, 제품 등의 보관 용기에 대해, 내(耐)부식성을 갖는 수지제의 용기 등으로 하는 것이 바람직하다. 수지제의 용기를 사용하는 경우, 당해 용기는, 필러 등의 용해에 의한 금속 혼입이 억제된 재질로 하는 것이 바람직하다.

[0093] 《연마액 조성물》

[0094] 본 발명에서 제공되는 연마액 조성물은, 적어도, 상기 중합체(P) 및 지립을 함유한다. 지립으로서, 공지된 무기 입자, 유기 입자, 및 유기 무기 복합 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 입자를 사용할 수 있다.

[0095] 무기 입자의 구체예로서는, 산화세륨(세리아), 흙드 실리카, 흙드 알루미늄, 흙드 티타니아, 콜로이드 실리카 등이 예시되고, 유기 입자의 구체예로서는, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 (메타)아크릴계 공중합체, 폴리스티렌 및 폴리스티렌계 공중합체, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리올레핀 및 폴리올레핀계 공중합체, 페녹시 수지 등이 예시된다. 유기 무기 복합 입자로서는, 유기 성분의 관능기와 무기 성분의 관능기가 화학적으로 결합한 것 등, 연마액 조성물로서 사용되는 조건 하에서 분해되지 않을 정도로 결합 또는 복합화된 것이면 좋다.

[0096] 이들 중에서도, 알루미늄 등에 비해 경도가 낮고, 연마 표면의 결함 발생을 억제할 수 있다는 이점이 있기 때문에, 산화세륨 및/또는 실리카가 바람직하다. 특히, 산화세륨은, 실리카나 알루미늄 등에 비해 높은 연마 속도도 연마 표면을 연마할 수 있기 때문에 보다 적합하다.

[0097] 상기 지립의 평균 입자 직경은 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 1nm 내지 500nm이다. 상기 지립의 평균 입자 직경은, 높은 연마 속도를 확보하는 관점에서, 바람직하게는 2nm 이상이고, 보다 바람직하게는 3nm

이상이다. 상기 지립의 평균 입자 직경의 상한은, 연마 대상물의 표면에서의 스크래치의 발생을 억제하는 관점에서, 바람직하게는 300nm이고, 보다 바람직하게는 100nm이다. 또한, 본 명세서에서, 지립의 평균 입자 직경은, BET(질소 흡착)법에 의해 산출되는 비표면적(m^2/g)을 이용하여 산출된 1차 입자 직경이다.

[0098] 상기 연마액 조성물에서의 상기 지립의 함유량은, 높은 연마 속도를 실현하는 관점에서, 1질량% 이상이 바람직하고, 10질량% 이상이 보다 바람직하고, 15질량% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 지립의 함유량의 상한에 대해서는, 연마 대상물의 평활성을 양호하게 하는 관점에서, 50질량%가 바람직하고, 45질량%가 보다 바람직하고, 40질량%가 더욱 바람직하다. 상기 지립의 함유량의 바람직한 범위는, 이들의 하한과 상한을 임의로 조합하여 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 지립의 함유량의 바람직한 범위는, 1질량% 이상 50질량%라도 좋고, 10질량% 이상 45질량% 이하라도 좋고, 15질량% 이상 40질량% 이하라도 좋다.

[0099] 상기 연마액 조성물은, 용제를 포함하고 있어도 좋다. 용제는 수계 용제인 것이 바람직하다. 수계 용제로서는, 예를 들어, 물이나, 물과 기타 용제의 혼합 용제 등을 들 수 있다. 상기 기타 용제로서는, 물과 상용하는 용제가 바람직하고, 예를 들어 에탄올 등의 알코올을 들 수 있다. 또한, 상기 연마액 조성물은 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 예를 들어 연마촉진제, pH 조정제, 계면활성제, 킬레이트제, 방식제(防蝕劑) 등의 공지된 첨가제를 함유하고 있어도 좋다.

[0100] 상기 중합체(P)의 함유량은, 상기 중합체(P)의 고형분 농도가, 연마액 조성물의 전량에 대해 0.001질량% 이상이 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 1질량% 이상이 되는 양으로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 중합체(P)의 함유량의 상한에 대해서는, 중합체(P)의 고형분 농도가, 연마액 조성물의 전량에 대해 10질량% 가 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 5질량%가 되는 양으로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 중합체(P)의 함유량의 바람직한 범위는, 이들의 하한과 상한을 임의로 조합하여 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체(P)의 함유량의 바람직한 범위는, 상기 중합체(P)의 고형분 농도가, 연마액 조성물의 전체량에 대해 0.001질량% 이상 10질량% 이하가 되는 양이라도 좋고, 1질량% 이상 5질량% 이하가 되는 양이라도 좋다.

[0101] 상기 연마액 조성물은, 각 성분을 공지된 방법으로 혼합함으로써, 통상, 슬러리 형상의 혼합물로서 조제된다. 상기 연마액 조성물의 25℃에서의 점도는 연마 대상물이나 연마시의 전단 속도 등에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 0.1 내지 10mPa·s 범위인 것이 바람직하고 0.5 내지 5mPa·s 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0102] 상기 연마액 조성물은, 첨가제로서 상기 중합체(P)를 함유하므로, 연마 대상의 요철 표면에서, 볼록부(산화막)의 연마 속도가 충분히 빠르고, 또한 디싱을 대폭 저감시키는 것이 가능하다.

[0103] 따라서, 본 발명에서 제공되는 상기 연마액 조성물은, 반도체 소자의 제조 공정에서 절연막 및 금속 배선의 적어도 어느 표면을 평탄화하는 용도, 구체적으로는, 예를 들어 셸로우 트렌치 분리(STI; Shallow Trench Isolation)작성 시의 산화막(실리콘 산화막 등)의 평탄화, 구리나 구리 합금, 알루미늄 합금 등으로 이루어지는 금속 배선의 표면의 평탄화, 층간 절연막(산화막)의 표면의 평탄화 등을 할 때의 연마액으로서 사용함으로써, 결함의 발생이 저감되어, 표면 평활성이 우수한 절연막 및 금속 배선을 얻을 수 있는 점에서 적합하다.

[0104] 실시예

[0105] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은, 이러한 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에서 「부」 및 「%」는, 특별히 언급하지 않는 한 질량부 및 질량%를 의미한다.

[0106] 실시예 및 비교예에서 사용한 중합체의 분석 방법 및 제조 방법에 대해 이하에 기재한다.

[0107] <분자량 측정>

[0108] 겔 침투 크로마토그래프 장치(형식명 「HLC-8220」, 도소사 제조)를 이용하여, 하기의 조건으로부터 폴리스티렌 환산에 의한 수 평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)을 얻었다. 또한, 얻어진 값으로부터 분자량의 분산도(PDI), 즉, 수 평균 분자량(Mn)에 대한 중량 평균 분자량(Mw)의 비(Mw/Mn)를 산출하였다.

[0109] · 측정 조건

[0110] 컬럼: 도소사 제조 TSKgel Super Multipore HxL-M×4개

[0111] 컬럼 온도: 40℃

[0112] 용리액: 테트라히드로푸란

[0113] 검출기: RI

- [0114] 유속: 0.6mL/min.
- [0115] <중합체의 질량 조성비>
- [0116] 얻어진 중합체의 질량 조성비는 1H-NMR 측정 또는 가스 크로마토그래피(GC)로부터 산출한 모노머의 반응률을 기초로 산출하였다.
- [0117] 1H-NMR의 측정 장치로서는 BRUKER사 제조 Ascend TM400 핵자기공명 측정장치를 사용하여, 25℃에서 테트라메틸 실란을 표준 물질, 중(重)클로로포름을 용매로서 측정을 행하였다.
- [0118] 또한, GC의 측정에는 장치로서 Agilent 7820A(Agilent Technologies사 제조), 컬럼에 VARIAN CP-SIL 5CB(30m×0.32mm, d.f.=3.0μm), 캐리어가스에 질소, 검출에 FID를 사용하여 측정을 행하였다.
- [0119] 1. 중합체의 합성
- [0120] <합성에 1>
- [0121] 교반기, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1L의 4구 가지형 플라스크에, 순수 150g, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노아크릴레이트(니치유 제조, 이하, 「AME-400」 이라고도 한다) 300g, 4,4'-아조비스(4-시아노길초산)(후지필름 와코순야쿠고교 제조, 이하, 「V-501」 이라고도 한다) 0.48g, RAFT제로서 3-(((1-카르복시에틸)티오)카르보노티오일)티오)프로판산(BORON MORECULAR사 제조, 이하, 「BM1429」 라고도 한다) 26.8g을 주입하고, 질소 버블링으로 충분히 탈기한 후, 플라스크를 70℃의 항온조 내에서 가온함으로써 중합을 개시하였다. 3시간 후, 플라스크를 수냉함으로써 중합을 정지하였다. 중합 정지시의 AME-400의 중합률을 1H-NMR 측정으로부터 결정한 바, 95%였다. 계속해서, 플라스크에 아크릴산에틸(이하, 「EA」 라고도 함) 15.6g을 첨가하고, 질소 버블링으로 충분히 탈기하여, 플라스크를 70℃의 항온조 내에서 가온함으로써 중합을 개시하였다. 3시간 후, 플라스크를 수냉함으로써 중합을 정지하였다. 중합 정지 시의 EA의 중합률을 GC 측정으로부터 결정한 바, 99%였다. 이상에 의해 얻어진 수용성 블록 공중합체(이것을 「중합체 A」 라고 한다)의 분자량을 GPC 측정에 의해 구한 바, Mn은 3,030이고, Mw는 3,430이며, PDI는 1.1이었다.
- [0122] <합성에 2 내지 22, 26 내지 35, 비교 합성에 2, 6>
- [0123] 주입 원료를 표 1 내지 표 5 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 합성에 1과 동일한 조작을 행하여, 수용성 블록 공중합체(중합체 B 내지 V, Z 내지 i, m, q)를 각각 얻었다. 중합체 B 내지 V, Z 내지 i, m, q의 분자량을 GPC 측정에 의해 구한 결과를 표 1 내지 표 5에 나타낸다.
- [0124] <합성에 23>
- [0125] 교반기, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1L의 4구 가지형 플라스크에, 순수 150g, AME-400을 300g, V-501을 0.48g, BM1429를 25.4g 주입하고, 질소 버블링으로 충분히 탈기한 후, 플라스크를 70℃의 항온조 내에서 가온함으로써 중합을 개시하였다. 5시간 후, 플라스크를 수냉함으로써 중합을 정지하였다. 중합 정지시의 AME-400의 중합률을 1H-NMR 측정으로부터 결정한 바, 99%였다. 얻어진 수용성 중합체(이것을 「중합체 W」 로 한다)의 분자량을 GPC 측정에 의해 구한 바, Mn은 3,000이고, Mw는 3,390이며, PDI는 1.1이었다.
- [0126] <합성에 24 내지 25>
- [0127] 주입 원료를 표 3에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 합성에 23과 동일한 조작을 행하여, 수용성 중합체(중합체 X, Y)를 각각 얻었다. 중합체 X, Y의 분자량을 GPC 측정에 의해 구한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0128] <합성에 36>
- [0129] 교반기, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1L의 4구 가지형 플라스크에, 순수 150g, AME-400을 300g, V-501을 0.48g, BM1429를 26.8g 투입하고, 질소 버블링으로 충분히 탈기한 후, 플라스크를 70℃의 항온조 내에서 가온함으로써 중합을 개시하였다. 3시간 후, 플라스크를 수냉함으로써 중합을 정지하였다. AME-400의 중합률을 1H-NMR 측정으로부터 결정한 바, 95%였다. 계속해서, 플라스크에 EA 7.8g을 첨가하고, 질소 버블링으로 충분히 탈기한 후, 플라스크를 70℃의 항온조 내에서 가온함으로써 중합을 개시하였다. 3시간 후, 플라스크를 수냉함으로써 중합을 정지하였다. EA의 반응률을 GC 측정으로부터 결정한 바 95%였다. 계속해서, 플라스크에 t-부틸아크릴아미드(이하, 「TBAM」 이라고도 한다)를 7.8g 첨가하고, 질소 버블링으로 충분히 탈기한 후, 플라스크를 70℃의 항온조 내에서 가온함으로써 중합을 개시하였다. 3시간 후, 플라스크를 수냉함으로써 중합을 정지하였다. TBMA의 중합률을 GC 측정으로부터 결정한 바, 90%였다. 얻어진 수용성 블록 공중합체(이것을 「중합체 J」 로 한다)의 분자

량을 GPC 측정에 의해 구한 바, Mn은 3,120이고, Mw는 3,490이며, PDI는 1.1이었다.

[0130]

<합성에 37>

[0131]

주입 원료를 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 합성에 36과 동일한 조작을 행하여, 수용성 중합체 k를 얻었다. 중합체 k의 분자량을 GPC 측정에 의해 구한 결과를 표 4에 나타낸다.

[0132]

<비교 합성에 1>

[0133]

주입 원료를 표 5에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 합성에 23과 동일한 조작을 행하여, 수용성 중합체 l을 얻었다. 중합체 l의 분자량을 GPC 측정에 의해 구한 결과를 표 5에 나타낸다.

[0134]

<비교 합성에 3>

[0135]

교반기, 온도계, 질소 도입관을 구비한 1L의 4구 가지형 플라스크에 아세토니트릴 100g을 첨가하고, 75℃로 유지하여 교반하였다. 다음에, 아세토니트릴 7.2g에 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(후지필름 와코순야쿠고고 제조, 이하, 「V-65」라고도 한다) 0.10g을 용해시킨 개시제 용액을 플라스크에 첨가하였다. 그 후, AME-400 432g과, 3-메르캅토프로피온산3-메톡시부틸(이하, 「MPMB」라고도 한다) 50g을 아세토니트릴 64g에 용해하여 이루어지는 연쇄 이동제 용액을, 각각 플라스크에 3시간에 걸쳐 공급하였다. 또한, 연쇄 이동제 용액과 동시에, V-65, 0.40g을 아세토니트릴 40g에 용해하여 이루어지는 개시제 용액을 플라스크에 5시간에 걸쳐 공급하였다. 개시제 용액의 공급 종료 후, 추가로 1.5시간 플라스크의 내용물을 가열 교반하였다. 그 후, 플라스크를 수냉함으로써 중합을 정지하였다. 그 후, 에바포레이터로 플라스크의 내용물로부터 용제를 제거하였다. 중합 정지시의 AME-400의 중합률을 1H-NMR 측정으로부터 결정한 바, 99%였다. 얻어진 수용성 중합체(이것을 「중합체 N」으로 한다)의 분자량을 GPC 측정에 의해 구한 바, Mn은 2,600이고, Mw는 5,720이며, PDI는 2.2였다.

[0136]

<비교 합성에 4 내지 5>

[0137]

주입 원료를 표 5에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 비교 합성에 3과 동일한 조작을 행하여, 수용성 공중합체(중합체 o 내지 p)를 얻었다. 중합체 o 내지 p의 분자량을 GPC 측정에 의해 구한 결과를 표 5에 나타낸다.

표 1

(표 1)

	합성예 1	합성예 2	합성예 3	합성예 4	합성예 5	합성예 6	합성예 7	합성예 8	합성예 9	
	중합체 A	중합체 B	중합체 C	중합체 D	중합체 E	중합체 F	중합체 G	중합체 H	중합체 I	
주입 (g)	제1 모노머	300	300	300	300	300	300	300	300	
	개시제	0.48	0.48	0.47	0.44	0.23	0.48	0.46	0.23	
	용제	150	150	140	135	120	150	135	120	
	RAFT제	26.8	40.2	16.1	1.6	0.40	26.8	40.2	1.6	
	제2 모노머	EA	15.6	15.6	15.6	15.6	-	-	-	-
		NIPAM	-	-	-	-	15.6	15.6	15.6	15.6
분석	제1 반응률(%)	95	95	95	95	95	95	95	95	
	제2 반응률(%)	99	94	99	99	99	90	95	85	
	제1 블록비(wt%)	94.9	95.1	94.9	94.9	94.9	95.3	95.1	95.1	
	제2 블록비(wt%)	5.1	4.9	5.1	5.1	5.1	4.7	4.9	4.9	
	Mn	3,030	2,120	5,090	50,300	203,000	3,120	2,020	50,700	201,200
	Mw	3,430	2,370	5,600	56,800	229,000	3,430	2,300	57,800	225,000
	Mw/Mn	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

[0138]

표 2

(표 2)

	합성예 증합제 J	합성예 증합제 K	합성예 증합제 L	합성예 증합제 M	합성예 증합제 N	합성예 증합제 O	합성예 증합제 P	합성예 증합제 Q	합성예 증합제 R
주입 (g)	제1 모노머	300	300	300	300	300	300	300	300
	개시제	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
	용제	150	150	150	150	150	150	150	150
	RAFT제	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8
	BA	15.6	-	-	-	-	-	-	-
	MA	-	15.6	-	-	-	-	-	-
	HexA	-	-	15.6	-	-	-	-	-
	TBAM	-	-	-	15.6	-	-	-	-
	DMAA	-	-	-	-	15.6	-	-	-
	DEAA	-	-	-	-	-	15.6	-	-
제2 모노머	HEAA	-	-	-	-	-	-	-	-
	DPM-A	-	-	-	-	-	-	-	15.6
	HEA	-	-	-	-	-	-	-	-
	15.6	-	-	-	-	-	-	-	15.6
	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	제1 반응률(%)	95	99	99	85	90	92	93	99
	제2 반응률(%)	94.9	95.0	95.1	95.6	95.3	95.2	95.2	94.9
	제1 블록비(wt%)	5.1	5.0	4.9	4.4	4.7	4.8	4.8	4.9
	제2 블록비(wt%)	3.070	3.050	3.000	3.050	3.130	3.160	3.090	3.100
	Mw	3,500	3,500	3,360	3,420	3,380	3,570	3,380	3,400
Mw/Mn	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
분석									

[0139]

표 3

(표 3)

	합성예 19	합성예 20	합성예 21	합성예 22	합성예 23	합성예 24	합성예 25	합성예 26	합성예 27
	중합체 S	중합체 T	중합체 U	중합체 V	중합체 W	중합체 X	중합체 Y	중합체 Z	중합체 a
주입 (g)	AME-400	300	300	300	300	285	285	240	240
	PME-400	-	-	-	-	-	-	60	60
	EA	-	-	-	-	15	-	-	-
	NIPAM	-	-	-	-	-	15	-	-
	V-501	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	1.87	1.87
	순수	150	150	150	150	150	150	150	150
제1 모노머	RAFT제	28.3	29.8	28.3	29.8	25.4	25.4	26.8	26.8
	EA	32	64	-	-	-	-	15.6	-
제2 모노머	NIPAM	-	-	32	64	-	-	-	15.6
	제1 반응률(%)	95	95	95	95	99	99	95	95
분석	제2 반응률(%)	99	97	90	90	-	-	99	90
	제1 블록비(wt%)	90.0	82.1	90.8	83.2	100	100	93.7	94.2
	제2 블록비(wt%)	10.0	17.9	9.2	16.8	-	-	6.3	5.8
	Mn	3,060	3,080	3,120	3,050	3,000	3,050	3,090	3,090
	Mw	3,490	3,510	3,430	3,420	3,390	3,360	3,400	3,450
	Mw/Mn	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2

[0140]

표 4

(표 4)

		합성에 증합체 b	합성에 증합체 c	합성에 증합체 d	합성에 증합체 e	합성에 증합체 f	합성에 증합체 g	합성에 증합체 h	합성에 증합체 i	합성에 증합체 j	합성에 증합체 k
주입 (g)	AME-400	-	-	-	-	-	-	270	270	300	300
	MTG-A	300	300	-	-	-	-	-	-	-	-
	AM-230G	-	-	300	300	-	-	-	-	-	-
	AE-400	-	-	-	300	300	-	-	-	-	-
	ACMO	-	-	-	-	-	-	30	30	-	-
	V-501	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
	순수	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	RAFT제	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8
	제2 모노머	EA	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6
	제3 모노머	NIPAM	-	15.6	-	15.6	-	15.6	-	15.6	-
분석	제1 반응물(%)	90	95	95	95	90	99	95	95	95	95
	제2 반응물(%)	99	90	99	95	99	95	94	99	95	90
	제3 반응물	-	-	-	-	-	-	-	-	90	90
	제1 블록비(wt%)	94.6	95.3	94.9	95.1	94.6	95.2	94.6	94.3	95.2	95.3
	제2 블록비(wt%)	5.4	4.7	5.1	4.9	5.4	4.8	5.4	5.7	2.5	2.3
	제3 블록비(wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.3
	Mn	3,030	3,060	3,200	3,000	3,120	2,990	3,060	3,030	3,120	3,100
	Mw	3,400	3,490	3,620	3,420	3,490	3,380	3,490	3,330	3,490	3,410
	Mw/Mn	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

[0141]

표 5

(표 5)

	비교 합성예1 중합체 중합체 l	비교 합성예2 중합체 중합체 m	비교 합성예3 중합체 중합체 n	비교 합성예4 중합체 중합체 o	비교 합성예5 중합체 중합체 p	비교 합성예6 중합체 중합체 q
주입 (g)	AME-400	300	432	410	410	-
	EA	-	-	22	-	-
	NIPAM	-	-	-	22	-
	AA	150	-	-	-	150
	V-501	0.54	0.48	-	-	0.54
	V-65	-	-	0.50	0.50	0.50
	순수	375	150	-	-	375
	아세토니트릴	-	-	211	211	211
	BM1429	12.7	26.8	-	-	12.7
	MPMB	-	-	50	50	-
제2 모노머	NIPAM	-	-	-	-	7.8
	AA	-	15.6	-	-	-
	제1 반응물(%)	98	95	99	99	98
분석	제2 반응물(%)	-	99	-	-	90
	제1 블록비(wt%)	100	94.9	100	100	95.4
	제2 블록비(wt%)	-	5.1	-	-	4.6
	Mn	3,050	3,020	2,600	2,700	2,670
	Mw	3,600	3,380	5,720	5,940	5,870
Mw/Mn	1.1	1.1	2.2	2.2	2.2	1.1

[0142]

[0143] 표 1 내지 표 11에 나타난 화합물의 상세는 이하와 같다.

[0144] AME-400: 메톡시폴리에틸렌글리콜모노아크릴레이트(n=9)(니치유 제조, 상품명: 브렌마 AME-400)

[0145] PME-400: 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(n=9)(니치유 제조, 상품명: 브렌마 PME-400)

[0146] MTG-A: 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트(교에이샤 가가쿠 제조, 상품명: 라이트아크릴레이트 MTG-A)

[0147] AM-230g: 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(n=23)(신나카무라 가가쿠고교 제조, 상품명: NK에스테르 AM-230g)

[0148] AE-400: 폴리알킬렌글리콜모노아크릴레이트(n=10)(니치유 제조, 상품명: 브렌마 AE-400)

[0149] EA: 아크릴산에틸

[0150] NIPAM: N-이소프로필아크릴아미드

[0151] ACMO: N-아크릴로일모르폴린

[0152] AA: 아크릴산

[0153] V-501: 4,4'-아조비스(4-시아노길초산)(후지필름 와코순야쿠고교 제조)

[0154] V-65: 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(후지필름 와코순야쿠고교 제조)

- [0155] BM1429:3-(((1-카르복시에틸)티오)카보노티오일)티오)프로판산(BORON MORECULAR 제조)
- [0156] MPMB: 3-메르캅토프로피온산3-메톡시부틸
- [0157] BA: 아크릴산n-부틸
- [0158] MA: 아크릴산메틸
- [0159] HexA: 아크릴산n-헥실
- [0160] TBAM: N-tert-부틸아크릴아미드
- [0161] DMAA: N,N-디메틸아크릴아미드
- [0162] DEAA: N,N-디에틸아크릴아미드
- [0163] HEAA: N-(2-하이드록시에틸)아크릴아미드
- [0164] DPM-A: 메톡시디프로필렌글리콜아크릴레이트(쿄에이사 가가쿠 제조, 상품명: 라이트아크릴레이트 DPM-A)
- [0165] HEA: 아크릴산2-하이드록시에틸
- [0166] XL-80: 폴리옥시알킬렌 분기테실에테르(다이이치고교세이야쿠 제조 계면활성제, 상품명: 노이겐(등록상표)XL-80)
- [0167] 2. 측정 및 평가
- [0168] <실시에 1>
- [0169] 중합체 A를 고형분 농도 0.5질량%로 포함하는 중합체 수용액 500부를 조제하였다. 다음에, 콜로이달 세리아의 수분산액(NYACOL 제조, 상품명: NYACOL 80/10, 입자 농도 10%, 평균 입자 직경 80nm) 500부를 교반하면서, 먼저 조제한 중합체 수용액을 첨가하여, 연마액 조성물을 얻었다.
- [0170] <실시에 2 내지 37, 비교예 3 내지 9>
- [0171] 중합체 A를 표 6 내지 표 11에 나타난 중합체 또는 계면 활성제로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 연마액 조성물을 얻었다.
- [0172] <실시에 38>
- [0173] 중합체 A를 고형분 농도 0.5질량%로 포함하는 중합체 수용액 500부를 조제하였다. 다음에, 콜로이달 실리카의 수분산액(후소가가쿠고교 제조, 상품명: 퀴트론 pL-7, 입자 농도 23%, 평균 입자직경 75nm) 500부를 교반하면서, 먼저 조제한 중합체 수용액을 첨가한 후, 28% 암모니아수로 pH 9로 조정하여 연마액 조성물을 얻었다. 또한, 「퀴트론」은 후소가가쿠고교 가부시킴이사의 등록상표이다.
- [0174] <실시에 39>
- [0175] 중합체 A를 표 10에 나타난 중합체로 변경한 것 이외는 실시예 38과 동일한 조작을 행하여, 연마액 조성물을 얻었다.
- [0176] <비교예 1>
- [0177] 콜로이달 세리아의 수분산액(NAYCOL 제조, 상품명: NAYCOL 80/10, 입자 농도 10%, 평균 입자직경 80nm) 500부를 교반하면서, 순수 500부를 첨가하여, 연마액 조성물을 얻었다.
- [0178] <비교예 2>
- [0179] 콜로이달 실리카의 수분산액(후소가가쿠고교 제조, 상품명: 퀴트론 pL-7, 입자 농도 23%, 평균 입자직경 75nm) 500부를 교반하면서, 순수 500부를 첨가한 후, 28% 암모니아수로 pH 9로 조정하여 연마액 조성물을 얻었다.
- [0180] 상기 방법으로 조제한 각 연마액 조성물을 이용하여, 이하의 조건에서 연마 시험을 실시하였다.
- [0181] <연마 조건>
- [0182] 연마시험기: 케멧재팬 제조, 상품명: MAT-ARW-CMS
- [0183] 연마패드: 로텔·닛타 제조, 상품명: IC-1000/Sub 400

- [0184] 플래튼(platen) 회전수: 60rpm
- [0185] 캐리어 회전수: 61rpm
- [0186] 연마액 공급량: 150g/min
- [0187] 연마압: 1psi, 3psi 또는 5psi.
- [0188] <RR 측정/평가 방법>
- [0189] 4인치 실리콘 기판 위에 1.4 μ m의 산화규소를 CVD 성막한 블랭킷 웨이퍼를 피연마재로서 사용하고, 상기 연마 조건으로 1분간 연마하여, 연마 전후의 잔존 막 두께차로부터 연마 속도(RR)(단위: nm/min)를 구하였다. 또한 잔존 막 두께의 측정은 광 간섭식 막 두께 합계를 사용하였다.
- [0190] 각 연마액 조성물의 RR에 대해, 실시예 1 내지 37 및 비교예 3 내지 9의 연마액 조성물의 RR은 비교예 1의 연마액 조성물의 RR과의 비, 실시예 38 내지 39의 연마액 조성물의 RR은 비교예 2의 연마액 조성물의 RR과의 비(각각 3psi일 때)로 평가하였다. RR의 평가 기준은 이하와 같이 하였다.(비교예 1 내지 2의 RR을 RRa, 실시예 1 내지 37 및 비교예 3 내지 9의 연마액 조성물의 RR을 RRb로 하고, RRb/RRa의 계산값을 표 6 내지 표 11에 나타내었다) 또한, 비교예 1 내지 2의 연마액 조성물은 RRb/RRa=1.00으로 하였다. 이어서, 디싱 저감 성능에 대해, 1psi에서의 RR(RR1)에 대한 3psi에서의 RR(RR3)의 비(RR3/RR1), 및 RR1에 대한 5psi에서의 RR(RR5)의 비(RR5/RR1)에 기초하여, 이하의 기준에 따라 평가하였다. RR, 디싱 저감 성능의 양 기준 C 이상을 만족시키는 경우를 합격으로 하였다.
- [0191] <RR의 평가 기준>
- [0192] A: $RRb/RRa \geq 0.85$
- [0193] B: $0.85 > RRb/RRa \geq 0.70$
- [0194] C: $0.70 > RRb/RRa \geq 0.50$
- [0195] D: $RRb/RRa < 0.50$
- [0196] <디싱 저감 성능의 평가 기준>
- [0197] A: $RR3/RR1 \geq 4.0$, 또한 $RR5/RR1 \geq 7.0$
- [0198] B: $4.0 > RR3/RR1 > 3.5$, 또는 $7.0 > RR5/RR1 > 6.5$
- [0199] C: $3.5 \geq RR3/RR1 > 3.0$, 또는 $6.5 \geq RR5/RR1 > 5.2$
- [0200] D: $RR3/RR1 \leq 3.0$, 또한 $RR5/RR1 \leq 5.2$
- [0201] <평가 결과>
- [0202] 각 실시예의 연마액 조성물을 사용하여 행한 블랭킷 웨이퍼의 연마에서, 각 연마압에서의 RR(RR1, RR3, RR5), RR의 평가 지표인 RRb/RRa 값, 디싱 저감 성능의 평가 지표인 RR3/RR1, RR5/RR1의 값을 표 6 내지 표 11에 나타낸다.
- [0203] 저연마압 시는 RR이 억제되고, 고연마압 시는 높은 RR을 나타내는 성질이 있는 연마액 조성물은, RR을 저하시키지 않고 패턴 웨이퍼의 디싱을 저감한 양호한 연마면을 얻을 수 있다.
- [0204] 실시예의 각 연마액 조성물은, 모두, 저연마압 시의 RR은 억제되고, 고연마압 시에는 높은 RR을 나타내고 있고, RR3/RR1, RR5/RR1은 커졌다. 또한, RR3의 저하가 작기 때문에 RRb/RRa도 커졌다. 이에 비해, 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 1, 2의 경우에는, 연마압에 거의 비례한 RR이 되었다. 비교예 4, 5, 9에서는 전체 연마압으로 RR이 크게 억제되고, RR, 디싱 저감 성능 모두 합격 기준을 만족하지 않았다. 비교예 3, 6 내지 8에서는 각 연마압으로 비교적 높은 RR을 나타냈지만, 저연마압에서의 RR이 크게 억제되지 않기 때문에 디싱 저감 성능은 불충분하였다.

표 6

(표 6)

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9		
연마액 조성물	첨가제	중합체 A	중합체 B	중합체 C	중합체 D	중합체 E	중합체 F	중합체 G	중합체 H	중합체 I		
		AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	
		EA	EA	EA	EA	EA	NIPAM	NIPAM	NIPAM	NIPAM	NIPAM	
	폴리머 구조	제1 모노머	18.19	18.19	18.19	18.19	18.19	21.63	21.63	21.63	21.63	
		제2 모노머 SP값(J/cm) ^{3,0.5}	94.9	95.1	94.9	94.9	94.9	95.3	95.1	95.1	95.1	
	지립	제1 블룸비(wt%)	5.1	4.9	5.1	5.1	5.1	4.7	4.9	4.9	4.9	
		제2 블룸비(wt%)	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	
	평가	실속 RR (nm/min)	RR1	45	36	55	66	58	45	40	72	70
			RR3	232	180	220	230	159	226	180	240	180
			RR5	386	330	361	380	325	390	280	400	400
평가지표		RRb/RRa	0.94	0.73	0.89	0.93	0.65	0.92	0.73	0.98	0.73	
		RR3/RR1	5.2	5.0	4.0	3.5	2.7	5.0	4.5	3.3	2.6	
RR5/RR1	8.6	9.2	6.6	5.8	5.6	8.7	7.0	5.6	5.6	5.7		
성능	대칭저감	A	B	A	A	C	A	B	A	B		
		A	A	B	C	C	A	A	C	C		

[0205]

표 8

(표 8)

		실시에 19	실시에 20	실시에 21	실시에 22	실시에 23	실시에 24	실시에 25	실시에 26	
연마액 조성물	참가제	중합체 S	중합체 T	중합체 U	중합체 V	중합체 W	중합체 X	중합체 Y	중합체 Z	
		제1 모노머	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400	AME-400
		제2 모노머	EA	EA	NIPAM	NIPAM	-	-	-	EA
		제2 모노머 SP _감 (J/cm ^{3,0.5})	18.19	18.19	21.63	21.63	-	-	-	18.19
		제1 블록비(wt%)	90.0	82.1	90.8	83.2	100	100	100	93.7
제2 블록비(wt%)	10.0	17.9	9.2	16.8	-	-	-	6.3		
	지립	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	
평가	심층 RR (nm/min)	RR1	40	45	48	80	65	65	55	
		RR3	180	136	162	150	210	210	210	
		RR5	300	230	280	298	440	402	410	
		RRb/RRa	0.73	0.55	0.66	0.61	0.85	0.85	0.86	
		RR3/RR1	4.0	3.4	3.6	3.1	2.6	3.2	3.3	
	RR5/RR1	6.7	5.8	6.2	6.2	5.5	6.2	6.9		
성능	디싱저감	RR	B	C	C	C	A	A	A	
			B	C	C	C	C	C	C	

표 9

(표 9)

		실시에 27	실시에 28	실시에 29	실시에 30	실시에 31	실시에 32	실시에 33	
		중합체 a	중합체 b	중합체 c	중합체 d	중합체 e	중합체 f	중합체 g	
연미액 조성물	첨가제	AME-400 /PME-400	MTG-A	MTG-A	AM-230G	AM-230G	AE-400	AE-400	
	제1 모노머	NIPAM	EA	NIPAM	EA	NIPAM	EA	NIPAM	
	제2 모노머	21.63	18.19	21.63	18.19	21.63	18.19	21.63	
	제2 모노머 SP값(J/cm ²) ^{0.5}	94.2	94.6	95.3	94.9	95.1	94.6	95.2	
	제1 블록비(wt%)	5.8	5.4	4.7	5.1	4.9	5.4	4.8	
	제2 블록비(wt%)	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	
	지름	60	55	58	56	60	62	50	
평가	실측 RR (nm/min)	RR1	220	150	162	156	160	185	150
		RR3	410	333	340	330	320	350	325
		RR5	0.89	0.61	0.66	0.63	0.65	0.75	0.61
	평가지표	RRb/RRa	3.7	2.7	2.8	2.8	2.7	3.0	3.0
		RR3/RR1	6.8	6.1	5.9	5.9	5.3	5.6	6.5
성능	RR	A	C	C	C	C	B	C	
	디싱저감	B	C	C	C	C	C	C	

[0208]

표 11

(표 11)

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
연마액 조성물	첨가제	없음	없음	XL-80	중합체 l	중합체 m	중합체 n	중합체 o	중합체 p	중합체 q
	제1 모노머	-	-	-	AA	AME-400	AME-400	AME-400/EA	AME-400/NIPAM	AA
	제2 모노머	-	-	-	-	AA	-	-	-	NIPAM
	제2 모노머 SP값(J/cm ³) ^{0.5}	-	-	-	-	22.68	-	-	-	21.63
	제1 블록비(wt%)	-	-	-	100	94.9	100	100	100	100
제2 블록비(wt%)	-	-	-	-	5.1	-	-	-	-	4.6
평가	지립	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아	세리아
	신축 RR (nm/min)	110	60	85	45	50	75	70	68	45
		246	151	220	95	120	220	200	170	95
		500	262	380	110	200	330	344	350	220
		1.00	1.00	0.89	0.39	0.49	0.89	0.81	0.69	0.39
평가 지표	평가 지표	2.2	2.5	2.6	2.1	2.4	2.9	2.9	2.5	2.1
		4.5	4.4	4.5	2.4	4.0	4.4	4.9	5.1	4.9
	성능	A	A	A	D	D	A	B	C	D
	디싱저감	D	D	D	D	D	D	D	D	D

[0210]