

(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 2018/168207 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) C11D 7/22 (2006.01)
C11D 7/10 (2006.01) C11D 7/26 (2006.01)
C11D 7/18 (2006.01) C11D 7/34 (2006.01)
C11D 7/20 (2006.01) C11D 7/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/001953

(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 2017-048630 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,

(54) Title: SURFACE TREATMENT COMPOSITION AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND SURFACE TREATMENT METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 表面処理組成物、その製造方法、およびこれを用いた表面処理方法

(57) Abstract: The present invention provides a means that is capable of sufficiently minimizing organic residues, and reducing ceria residues to a preferable level, in a polished item obtained from being subjected to polishing with a ceria-containing polishing composition. The present invention pertains to a surface treatment composition that is for treating the surface of a polished item obtained from being subjected to polishing with a ceria-containing polishing composition, and that comprises: a carboxy group-containing (co)polymer having a structural unit derived from a monomer having a carboxy group or a group of a salt thereof; a SO_x or NO_y partial structure-containing compound that has a partial structure represented by SO_x or NO_y (where x and y independently represent a real number of 1-5); and a dispersion medium, wherein the pH of the surface treatment composition is 1-8.

(57) 要約: 本発明は、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物において、セリア残渣を良好に低減しつつ、有機物残渣を十分に抑制しうる手段を提供する。本発明は、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物を表面処理するための表面処理組成物であって、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位を有する、カルボキシ基含有(共)重合体と、SO_xまたはNO_y(ただし、xおよびyは、それぞれ独立して、1~5の実数である)で表される部分構造を有する、SO_xまたはNO_y部分構造含有化合物と、分散媒とを含み、pHが1以上8以下である、表面処理組成物に関する。

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

表面処理組成物、その製造方法、およびこれを用いた表面処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理組成物、その製造方法、およびこれを用いた表面処理方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体基板表面の多層配線化に伴い、デバイスを製造する際に、物理的に半導体基板を研磨して平坦化する、いわゆる、化学的機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing；CMP）技術が利用されている。CMPは、シリカやアルミナ、セリア等の砥粒、防食剤、界面活性剤などを含む研磨用組成物（スラリー）を用いて、半導体基板等の研磨対象物（被研磨物）の表面を平坦化する方法であり、研磨対象物（被研磨物）は、シリコン、ポリシリコン、酸化珪素、窒化珪素や、金属等からなる配線、プラグなどである。

[0003] CMP工程後の半導体基板表面には、不純物（ディフェクト）が多量に残留している。不純物としては、CMPで使用された研磨用組成物由来の砥粒、金属、防食剤、界面活性剤等の有機物、研磨対象物であるシリコン含有材料、金属配線やプラグ等を研磨することによって生じたシリコン含有材料や金属、さらには各種パッド等から生じるパッド屑等の有機物などが含まれる。

[0004] 半導体基板表面がこれらの不純物により汚染されると、半導体の電気特性に悪影響を与え、デバイスの信頼性が低下する可能性がある。したがって、CMP工程後に洗浄工程を導入し、半導体基板表面からこれらの不純物を除去することが望ましい。

[0005] かような不純物の除去を目的とした技術として、特開2001-64689号公報（米国特許第6440556号明細書に相当）には、スルホン酸（

塩）基および／またはカルボン酸（塩）基を必須構成成分とする水溶性（共）重合体（塩を）を含有する半導体部品洗浄液が開示されている。そして、当該文献には、かような半導体部品洗浄液を用いて半導体基板の洗浄を行うことで、環境への負荷を小さくしつつ、CMP後の半導体基板上に残存するシリカ、アルミナなどの砥粒、金属不純物または金属配線に基づく不純物を低減しうることが開示されている。

発明の概要

- [0006] しかしながら、研磨対象物を研磨する際に用いられる研磨用組成物が砥粒としてセリア（ CeO_2 ）を含む場合、特開2001-64689号公報に係る洗浄液では、セリアに由来するパーティクル残渣の除去が難しいとの問題がある。したがって、セリアに由来するパーティクル残渣の除去には、硫酸と過酸化水素水との混合物による表面処理がさらに必要となっていた。
- [0007] また、特開2001-64689号公報に係る洗浄液では、研磨済研磨対象物上の有機物残渣を十分に除去することができないとの問題がある。
- [0008] そこで本発明は、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物において、セリア残渣を良好に低減しつつ、有機物残渣を十分に抑制しうる手段を提供することを目的とする。
- [0009] 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、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位を有する（共）重合体と、 SO_x または NO_y で表される部分構造を有する化合物とを併用することで、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。
- [0010] すなわち、本発明は、
- セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物を表面処理するための表面処理組成物であって、
- カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位を有する、カルボキシ基含有（共）重合体と、
- SO_x または NO_y （ただし、 x および y は、それぞれ独立して、1～5の

実数である)で表される部分構造を有する、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物と、

分散媒と

を含み、

pHが1以上8以下である、

表面処理組成物に関する。

発明を実施するための形態

[0011] 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は限定されない。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。

[0012] また、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。

[0013] <ディフェクト>

本発明に係る表面処理組成物は、研磨済研磨対象物(以下、「表面処理対象物」とも称する)の表面に残留するディフェクト(不純物、異物)を低減するのに用いられるものである。

[0014] 本発明に係る表面処理組成物は、ディフェクトの種類に関わらず高い除去効果を有するものであるが、特にセリア残渣(例えば、セリアに由来するパーティクル残渣)および有機物残渣に対して極めて高い除去効果を示す。したがって、本発明に係る表面処理組成物は、研磨済研磨対象物の表面におけるセリア残渣および有機物残渣を低減するのに用いられることが好ましい。

[0015] また、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物の表面におけるセリア残渣は、通常、パーティクル残渣として存在する。よって、本発明に係る表面処理組成物は、研磨済研磨対象物の表面におけるパーティクル残渣および有機物残渣を低減するのに用いられることが好ましい。

[0016] ディフェクトの中でもパーティクル残渣と、有機物残渣と、その他の残渣とは、それぞれ色および形状が大きく異なる。ここで、有機物残渣とは、表面処理対象物の表面に付着したディフェクトのうち、有機低分子化合物や高分子化合物等の有機化合物やこれらの塩等からなる成分を表す。パーティクル残渣とは、表面処理対象物の表面に付着したディフェクトのうち、研磨用組成物に含まれる砥粒（例えば、セリアを含有する砥粒）等、粒状の無機物に由来する成分を表す。その他の残渣には、パーティクル残渣および有機物残渣以外の成分からなる残渣、パーティクル残渣および有機物残渣の混合物等が含まれる。これより、ディフェクトの種類の判断は、SEM観察における写真より目視にて行うことができる。なお、当該判断には、必要に応じて、エネルギー分散型X線分析装置（EDX）による元素分析を用いてもよい。

[0017] <表面処理組成物>

本発明の一形態によれば、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物を表面処理するための表面処理組成物であって、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位を有する、カルボキシ基含有（共）重合体（本明細書では、単に「カルボキシ基含有（共）重合体」とも称する）と、 SO_x または NO_y （ただし、 x および y は、それぞれ独立して、1～5の実数である）で表される部分構造を有する、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物（本明細書では、単に「 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物」とも称する。）と、分散媒とを含み、pHが1以上8以下である、表面処理組成物が提供される。本発明の一形態によれば、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物において、セリア残渣を良好に低減しつつ、有機物残渣を十分に抑制しうる手段が提供される。

[0018] 本発明者らは、かような構成によって、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物において、パーティクル残渣および有機物残渣の両方を低減しうるメカニズムを以下のように推測している。

[0019] 研磨済研磨対象物上または表面処理組成物中には、研磨用組成物に含まれるセリア残渣（特に、セリアに由来するパーティクル残渣）、研磨用組成物に含まれる有機化合物やパット屑等に由来する有機化合物（有機物残渣）等の不純物が存在する。

[0020] SO_x または NO_y 部分構造含有化合物は、セリアに対する錯体形成能力を有するため、セリア残渣との間で錯体を形成する。その結果、セリア残渣の分散性が向上し、セリア残渣がより容易に除去されるようになる。

[0021] また、カルボキシ基含有（共）重合体は、有機物残渣が親水性である場合、有機物残渣側およびその反対側（表面処理組成物側）へカルボキシ基を向けて配位する。また、カルボキシ基含有（共）重合体は、有機物残渣が親水性である場合、疎水性部位を有機物残渣側へ向けて、カルボキシ基をその反対側（表面処理組成物側）へ向けて配位する。そして、研磨済研磨対象物についても同様に、これが親水性である場合は研磨済研磨対象物側およびその反対側（表面処理組成物側）へカルボキシ基を向けて配位し、これが疎水性である場合は、疎水性部位を研磨済研磨対象物側へ向けて、カルボキシ基をその反対側（表面処理組成物側）へ向けて配位する。その結果、カルボキシ基含有（共）重合体の配位に起因する分散性の向上および電位反発によって、有機物残渣がより容易に除去されるようになり、有機物残渣の研磨済研磨対象物への再付着が抑制される。

[0022] 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表面処理組成物の構成について、詳細に説明する。

[0023] （カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位を有する（共）重合体）

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位を有する、カルボキシ基含有（共）重合体を含む。カルボキシ基含有（共）重合体は、研磨用組成物に含まれる有機化合物やパット屑等に由来する有機物残渣の除去を容易にする作用を有する。

- [0024] カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体としては、特に制限されないが、カルボキシ基を有し、かつ重合可能な二重結合を有するカルボキシ基含有ビニル単量体であることが好ましい。
- [0025] カルボキシ基含有ビニル系単量体としては、特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリル酸、 α -ハロアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、ケイ皮酸、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル等が挙げられる。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。これらの中でも、（メタ）アクリル酸であることが好ましく、アクリル酸であることがさらに好ましい。すなわち、カルボキシ基含有（共）重合体は、（メタ）アクリル酸またはその塩由来の構造単位を有する（共）重合体であることが好ましく、アクリル酸またはその塩由来の構造単位を有する（共）重合体であることがより好ましい。
- [0026] カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位と、他の単量体由来の構造単位とを有する共重合体において、その主鎖は、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、窒素原子またはリン原子が含有されていてもよい。
- [0027] カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位と、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、公知のものを用いることができる。他の単量体由来の構造単位を構成する他の単量体としては、例えば、カルボキシ基含有ビニル系単量体以外のエチレン性不飽和単量体、ジアミン、ジエポキシド、次亜リン酸またはその塩等が挙げられる。
- [0028] 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、スチレンスルホン酸等のスチレン単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブロピル（メタ）アクリレート、イソブロピル（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、*tert*-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*-ビニル単量体；ビニルナフタレン、ビニルピリジン等の複素環ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の（メタ）アクリル単量体等が挙げられる。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。これらの中でも、エチレン性不飽和単量体または次亜リン酸もしくはその塩であることが好ましく、スチレン系単量体または（メタ）アクリル酸誘導体であることがより好ましく、スチレンスルホン酸または2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸あることがさらに好ましい。

[0029] カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位と、他の単量体由来の構造単位とを有する（共）重合体としては、ポリ（メタ）アクリル酸もしくはその塩、（メタ）アクリル酸とスチレンスルホン酸との共重合

体もしくはその塩、または次亜リン酸またはその塩と、（メタ）アクリル酸と、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との反応物からなる共重合体またはその塩であることが好ましい。

[0030] また、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位と、他の単量体由来の構造単位とを有する（共）重合体としては、ポリアクリル酸もしくはその塩、メタクリル酸とスチレンスルホン酸との共重合体もしくはその塩、または次亜リン酸もしくはその塩と、アクリル酸と、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との反応物からなる共重合体またはその塩であることがより好ましい。

[0031] そして、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位と、他の単量体由来の構造単位とを有する（共）重合体としては、ポリアクリル酸またはその塩であることがさらに好ましい。

[0032] カルボキシ基含有（共）重合体において、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位の、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位と、他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、10モル%以上であることがより好ましく、20モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることがよりさらに好ましく、80モル%以上であることが特に好ましい（下限0モル%）。また、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位の、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位と、他の構造単位との合計に対する含有割合の上限は、100モル%以下であることが好ましい（上限100モル%）。このような範囲であれば、カルボキシ基含有（共）重合体の作用効果をより良好に発揮させることが可能となる。これらの中でも、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位を有する単独重合体であることが最も好ましい。

[0033] カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位は、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。

[0034] カルボキシ基含有（共）重合体の重量平均分子量の下限は、400以上であることが好ましく、1,000以上であることがより好ましく、2,000以上であることがさらに好ましい。また、カルボキシ基含有（共）重合体の重量平均分子量の上限は、2,000,000以下であることが好ましく、1,000,000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。なお、カルボキシ基含有（共）重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。測定方法の詳細は実施例に記載する。

[0035] なお、カルボキシ基含有（共）重合体としては、市販品を用いてもよい。市販品としては、特に制限されないが、例えば、次亜リン酸またはその塩と、アクリル酸との反応物からなる共重合体として、BWA社製 *Belclicene*（登録商標）500または*Belisperse*（登録商標）164等を、次亜リン酸またはその塩と、アクリル酸と、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との反応物からなる共重合体として、BWA社製 *Belclicene*（登録商標）400等をそれぞれ挙げるができる。

[0036] 表面処理組成物中のカルボキシ基含有（共）重合体の含有量の下限は、0.0001g/L以上であることが好ましく、0.001g/L以上であることがより好ましく、0.1g/L以上であることがさらに好ましい。この範囲であれば、研磨用組成物に含まれる有機化合物やパット屑等に由来する有機化合物の除去効果がより向上する。また、表面処理組成物中のカルボキシ基含有（共）重合体の含有量の上限は、30g/L以下であることが好ましく、10g/L以下であることがより好ましく、5g/L以下であることがさらに好ましい。この範囲であれば、表面処理後のカルボキシ基含有（共）重合体の除去がより容易となり、表面処理後のカルボキシ基含有（共）重合体自体が有機物残渣として残存することをより抑制することができる。

[0037] (SO_x または NO_y (ただし、 x および y は、それぞれ独立して、1～5の実数である) で表される部分構造を有する化合物)

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、 SO_x または NO_y (ただし、 x および y は、それぞれ独立して、1～5の実数である) で表される部分構造を有する化合物 (SO_x または NO_y 部分構造含有化合物) を含む。 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物は、セリア残渣の除去を容易にする作用を有する。

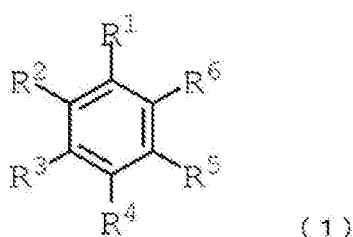
[0038] 構成元素の種類が同じであり、硫黄原子 (S) もしくは窒素原子 (N) の価数もしくは数、水素原子 (H) の数、または酸素原子 (O) の数のみが異なる、2種以上の無機酸もしくはその塩や、硫黄酸化物もしくは窒素酸化物の混合物では、 x および y はその平均値を表すものとする。例えば、ペルオキソ1硫酸 (H_2SO_5) は、 SO_x の x が5の部分構造を有する化合物であり、ペルオキソ1硫酸 (H_2SO_5) とペルオキソ2硫酸 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) との等モル混合物 ($\text{H}_2\text{SO}_{4.5}$) は、 SO_x の x が4.5の部分構造を有する化合物として取り扱う。

[0039] なお、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物には、上記説明した「カルボキシ基含有 (共) 重合体」は含まないものとする。すなわち、本明細書では、カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位を有する (共) 重合体が、 SO_x または NO_y (ただし、 x および y は、それぞれ独立して、1～5の実数である) で表される部分構造を有する場合、この化合物は、「 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物」ではなく、「カルボキシ基含有 (共) 重合体」であるものとして取り扱うものとする。

[0040] SO_x または NO_y 部分構造含有化合物としては、特に制限されないが、例えば、亜硫酸およびその塩、硫酸およびその塩、過硫酸およびその塩、スルホン酸基含有化合物 (スルホ基またはその塩の基を含有する化合物)、亜硝酸およびその塩、硝酸およびその塩、過硝酸およびその塩、ならびにニトロ基含有化合物 (ニトロ基を含有する化合物) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物等が挙げられる。

[0041] SO_x または NO_y 部分構造含有化合物、特に制限されないが、特に好ましい例としては、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、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、ならびに下記化学式（４）で表される化合物およびその塩からなる群より選択される少なくとも１種の化合物等が挙げられる；

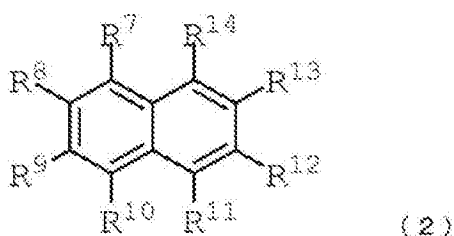
[0042] [化1]



[0043] （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２～１１（好ましくは２～９、より好ましくは２～６）のアルコキシカルボニル基、または炭素数１～２０（好ましくは１～１２、より好ましくは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）

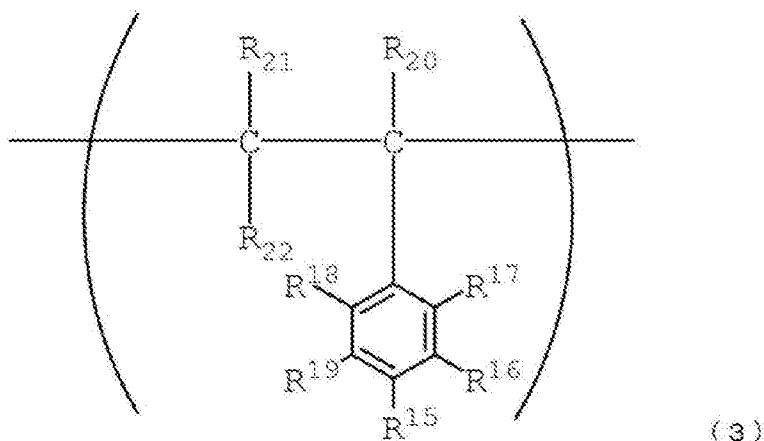
[0044] [化2]



[0045] （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２～１１（好ましくは２～９、より好ましくは２～６）のアルコキシカルボニル基、または炭素数１～２０（好ましくは１～１２、より好ましくは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）。

[0046] [化3]

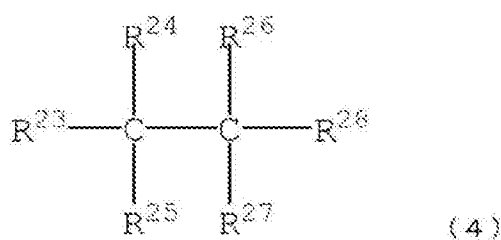


[0047] (上記式(3)において、 $R^{15} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、スルホ基、リン酸基、カチオン性基、炭素数2～11（好ましくは2～9、より好ましくは2～6）のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～20（好ましくは1～12、より好ましくは1～10）の炭化水素基であり、

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、リン酸基、炭素数2～11（好ましくは2～9、より好ましくは2～6）のアルコキシカルボニル基、またはヒドロキシ基、リン酸基、カチオン性基、もしくは炭素数2～11（好ましくは2～9、より好ましくは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1～20（好ましくは1～12、より好ましくは1～10）の炭化水素基である）。

[0048] [化4]



[0049] (上記式(4)において、 $R^{23} \sim R^{28}$ 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 ～ 11（好ましくは 2 ～ 9、より好ましくは 2 ～ 6）のアルコキシカルボニル基、または炭素数 1 ～ 20（好ましくは 1 ～ 12、より好ましくは 1 ～ 10）の炭化水素基であり、

この際、 $R^{23} \sim R^{28}$ の少なくとも 1 つが、スルホ基である）。

[0050] 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。

[0051] 上記化学式（1）で表される化合物またはその塩は、式（1）中の、 R^1 がスルホ基であり、 $R^2 \sim R^6$ が、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。

[0052] 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）中の、 R^1 がスルホ基であり、 $R^2 \sim R^6$ が、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。

[0053] 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）中の、 R^1 がスルホ基であり、 $R^2 \sim R^6$ が、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。

[0054] 上記化学式（2）で表される化合物またはその塩は、式（2）中の、 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、 $R^9 \sim R^{14}$ が、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

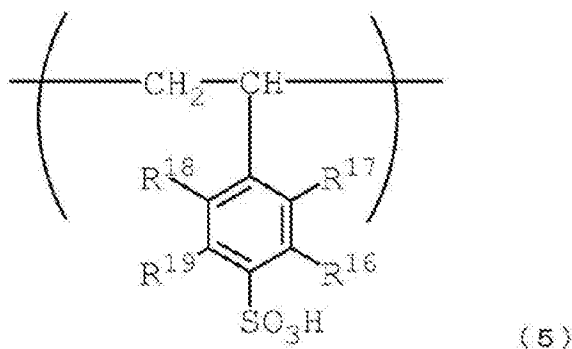
基、もしくは炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である、化合物またはその塩であることが好ましい。

[0055] 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) 中の、 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、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、 $R^9 \sim R^{14}$ が、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。

[0056] 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) 中の、 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、 $R^9 \sim R^{14}$ が、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。

[0057] 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 (5) 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 (5) 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。

[0058] [化5]



[0059] (上記式 (5) 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、リン酸基、カチオン性基、炭素数 2 ～ 11（好ましくは 2 ～ 9、より好ましくは 2 ～ 6）のアルコキシカルボニル基、または炭素数 1 ～ 20（好ましくは 1 ～ 12、より好ましくは 1 ～ 10）の炭化水素基である。

[0060] また、上記式（5）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、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。

[0061] 上記化学式（4）で表される化合物またはその塩は、式（4）中の、 R^{23} がスルホ基であり、 $R^{24} \sim R^{28}$ が、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。

[0062] また、上記化学式（4）で表される化合物またはその塩は、式（4）中の、 R^{23} がスルホ基であり、 $R^{24} \sim R^{28}$ 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。

[0063] そして、上記化学式（4）で表される化合物またはその塩は、式（4）中の、 R^{23} がスルホ基であり、 $R^{24} \sim R^{27}$ が、水素原子であり、 R^{28} が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。

[0064] 上記式（1）～（5）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。

[0065] 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。

[0066] 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。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。

[0067] 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い(下限0モル%)。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、100モル%以下であることが好ましい(上限100モル%)。

[0068] 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、1,000以上であることが好ましい。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、1,000,000以下であることが好ましい。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、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。

[0069] ニトロ基含有化合物としては、特に制限されないが、例えば、２-ヒドロキシメチルー２-ニトロ-１，３-プロパンジオール、４，６-ジニトロレソルシノール、２-ニトロ-*p*-キシリレングリコール等が挙げられる。

[0070] SO_x または NO_y 部分構造含有化合物の分子量の上限は、１，０００未満であることが特に好ましい。

[0071] SO_x または NO_y 部分構造含有化合物としては、亜硫酸塩、硫酸塩、過硫酸塩、スルホン酸基含有化合物、亜硝酸塩、硝酸塩、過硝酸塩、およびニトロ基含有化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物またはその水和物であることが好ましい。

[0072] ここで、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物としては、硫酸塩、スルホン酸基含有化合物、硝酸塩、およびニトロ基含有化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物であることがより好ましい。

[0073] また、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物としては、硫酸塩、イセチオン酸およびその塩、*m*-キシレンスルホン酸およびその塩、１-ナフタレンスルホン酸およびその塩、２-ナフトール-６-スルホン酸およびその塩、*p*-トルイジン-２-スルホン酸およびその塩、ベンゼンスルホン酸およびその塩、ドデシルベンゼンスルホン酸およびその塩、ジ（２-エチルヘキシル）スルホコハク酸およびその塩、硝酸塩、ならびに２-ヒドロキシメチルー２-ニトロ-１，３-プロパンジオールからなる群より選択される少なくとも１種の化合物であることがさらに好ましい。

[0074] そして、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物としては、硫酸塩、イセチオン酸およびその塩、*m*-キシレンスルホン酸およびその塩、１-ナフタレンスルホン酸およびその塩、ならびに２-ナフトール-６-スルホン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも１種の化合物であることが特に好ましい。

[0075] SO_x または NO_y 部分構造含有化合物は、塩の形態（部分塩含む）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、ナトリウム塩またはアンモニウム塩であることが好ましい。ここで、有機塩としては、ナトリウム塩がより好ましく、上記一般式（1）～（4）の化合物のナトリウム塩がさらに好ましい。また、無機塩としては、アンモニウム塩が好ましく、硫酸アンモニウム塩または硝酸アンモニウム塩がより好ましく、硫酸アンモニウム塩がさらに好ましい。

[0076] 本発明の一形態に係る SO_x または NO_y 部分構造含有化合物は、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物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もよい。

[0077] 表面処理組成物中の SO_x または NO_y 部分構造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、 0.6 g/L 以上であることがさらに好ましい。この範囲であれば、研磨用組成物に含まれる砥粒等のセリア残渣の除去効果がより向上する。また、表面処理組成物中の SO_x または NO_y 部分構造含有化合物の含有量の上限は、 100 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い。この範囲であれば、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物がより容易となり、表面処理後の SO_x または NO_y 部分構造含有化合物自体がディフェクトとして残存することがより抑制される。

[0078] なお、研磨用組成物の製造時における SO_x または NO_y 部分構造含有化合物の混合時に、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物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 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物の含有量は、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。

（砥粒）

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、砥粒をさらに含むことが好ましい。砥粒は、表面処理対象物を機械的に洗浄する作用を有し、表面処理組成物によるパーティクル残渣および有機物残渣の除去効果をより向上させる。

[0079] 表面処理組成物中の砥粒の平均一次粒子径の下限の値は、5 nm以上であることが好ましい。この範囲であると、砥粒によるディフェクト除去のエネルギーがより向上することで、表面処理組成物によるパーティクル残渣および有機物残渣の除去効果もより向上する。これより、表面処理組成物中の砥粒の平均一次粒子径の下限の値は、より好ましくは7 nm以上、さらに好ましくは10 nm以上である。また、表面処理組成物中の砥粒の平均一次粒子径の上限の値は、50 nm以下であることが好ましい。この範囲であると、砥粒と表面処理組成物との接触面積がより増加することで、表面処理組成物によるパーティクル残渣および有機物残渣の除去効果もより向上する。これより、表面処理組成物中の砥粒の平均一次粒子径の上限の値は、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。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。

[0080] 表面処理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、砥粒によるディフェクト除去のエネルギーがより向上することで、表面処理組成物による洗浄効果がより向上する。表面処理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、砥粒と表面処理組成物の接触面積がより増加することで、表面処理組成物による洗浄効果がより向上する。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。

[0081] 砥粒は、セリアを含むもの以外であれば特に制限されず、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、チタニア等の金属酸化物からなる粒子、窒化珪素粒子、炭化珪素粒子、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。

[0082] 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、表面処理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。

[0083] 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、本発明の表面処理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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 表面処理組成物中に砥粒を含む場合、表面処理組成物中の砥粒の含有量の下限の値は0.01 g/L以上であることが好ましく、より好ましくは0.1 g/L以上、さらに好ましくは0.5 g/L以上である。砥粒の含有量が

多くなるにつれて、表面処理組成物による研磨対象物のパーティクル残渣および有機物残渣の除去効果がより向上する。表面処理組成物中の砥粒の含有量は、 10 g/L 以下であることが好ましく、より好ましくは 5 g/L 以下、さらに好ましくは 2 g/L 以下、特に好ましくは 1.5 g/L 以下である。砥粒の含有量が少なくなるにつれて、セリア由来ではないパーティクル残渣の数やその他の残渣の数がより低減する。

[0088] (濡れ剤)

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、濡れ剤をさらに含むことが好ましい。濡れ剤は、表面処理組成物による有機物残渣の除去効果を向上させる。この効果は、濡れ剤で表面処理対象物の表面を覆うことで、有機物残渣と表面処理対象物との電位反発を強める作用に由来すると推測しているが、このメカニズムは推測に基づくものであり、本発明の一形態は上記メカニズムに何ら限定されるものではない。

[0089] 濡れ剤としては、特に制限されないが、例えば、多糖類、 N -ビニル化合物の(共)重合体、ヒドロキシ基含有(共)重合体等が挙げられる。

[0090] また、濡れ剤には、上記説明した「カルボキシ基含有(共)重合体」および上記説明した「 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物」は含まないものとする。

[0091] これらの中でも、濡れ剤の好ましい例としては、多糖類、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドンおよびその誘導体等が挙げられる。

[0092] 多糖類とは、単糖分子がグリコシド結合によって多数重合した糖を表す。多糖類としては、上記定義を満たすものであれば特に制限されず、例えば、セルロース誘導体、デンプン誘導体といった多糖類が挙げられる。セルロース誘導体は、主たる繰返し単位として β -グルコース単位を含むポリマーである。セルロース誘導体の具体例としては、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセ

ルコース、エチルヒドロキシエチルセルコース等が挙げられる。デンプン誘導体は、主たる繰返し単位として α -グルコース単位を含むポリマーである。デンプン誘導体の具体例としては、アルファ化デンプン、プルラン、シクロデキストリン等が挙げられる。

[0093] ポリビニルアルコールおよびその誘導体は、ビニルアルコールに由来する構成単位を主成分として有するポリマーであれば特に制限されず、例えば、通常のポリビニルアルコール；変性ポリビニルアルコールといったポリビニルアルコールの誘導体が挙げられる。

[0094] 変性ビニルアルコールとしては、アセトアセチル基、アセチル基、エチレンオキサイド基等の水溶性基により変性されたポリビニルアルコール；ブテンジオール・ビニルアルコール共重合体等が挙げられる。

[0095] ポリビニルピロリドンおよびその誘導体は、ビニルピロリドンに由来する構成単位を主成分として有するポリマーであれば特に制限されず、例えば、ポリビニルピロリドン；ポリビニルピロリドン・ポリビニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール系グラフトポリマー等のポリビニルピロリドンの誘導体が挙げられる。

[0096] なお、濡れ剤としては、ポリビニルアルコール骨格およびポリビニルピロリドン骨格の両方を有している共重合体であってもよい。

[0097] これらの濡れ剤の中でも、ポリビニルアルコールまたはポリビニルピロリドンが特に好ましく、ポリビニルピロリドンが最も好ましい。

[0098] 濡れ剤の重量平均分子量の下限の値は、特に制限されないが、例えば、1,000以上であることが好ましく、8,000以上であることがより好ましく、10,000以上であることがさらに好ましい。濡れ剤の重量平均分子量の値が大きくなるにつれて、研磨用組成物に含まれる有機化合物やパット屑等に由来する有機物残渣の除去効果がより向上する。また、濡れ剤の重量平均分子量の上限の値は、1,000,000以下であることが好ましく、100,000以下であることがより好ましく、50,000以下であることがさらに好ましい。濡れ剤の重量平均分子量の値が大きくなるにつれて

、表面処理後の濡れ剤の除去がより容易となり、濡れ剤自体が有機物残渣として残存することがより抑制される。濡れ剤の重量平均分子量は、ゲルパーミーエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。

[0099] 濡れ剤としては、市販品を用いてもよい。市販品としては、特に制限されないが、例えば、東京化成株式会社製 K30等が挙げられる。

[0100] これら濡れ剤は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0101] 表面処理組成物中の濡れ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、0.5 g/L以上であることがさらに好ましい。また、表面処理組成物中の濡れ剤の含有量の上限は、50 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い。このような範囲であれば、濡れ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。

[0102] （pH調整剤）

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、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。

[0103] なお、本明細書においては、上記説明した「カルボキシ基含有（共）重合体」、および「SO_xまたはNO_y部分構造含有化合物」は、pH調整剤には含まれないものとして取り扱う。

[0104] pH調整剤としては、特に制限されず、表面処理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；炭酸、塩酸、リン酸、次亜リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、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（水酸化アンモニウム）；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；イミノ二酢酸（イミノジ酢酸）、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、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、2－ホスホノブタン－1，2，4－トリカルボン酸、1－ヒドロキシエチリデン－1，1－ジホスホン酸、 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、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。

[0105] これらの pH 調整剤の中でも、アンモニア、水酸化カリウム、酢酸、クエン酸、マロン酸、イミノ二酢酸またはマレイン酸であることが好ましく、アンモニア、水酸化第四アンモニウムまたは水酸化カリウムと、酢酸、クエン酸、マロン酸、イミノ二酢酸またはマレイン酸との組み合わせであることがより好ましい。

[0106] 表面処理組成物中の pH 調整剤の含有量は、所望の表面処理組成物の pH 値となるような量を適宜選択すればよく、後述する表面処理組成物の好ましい pH 値となるような量を添加することが好ましい。

[0107] （他の添加剤）

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲内において、必要に応じて、他の添加剤を任意の割合で含有していてもよい。ただし、本発明の一形態に係る表面処理組成物の必須成分以外の成分は、ディフェクトの原因となりうるためできる限り添加しないことが望ましいため、その添加量はできる限り少ないことが好ましく、含まないことがより好ましい。他の添加剤としては、例えば、防腐剤、溶存ガス、還元剤、酸化剤およびアルカノールアミン類等が挙げられる。

[0108] (分散媒)

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、分散媒（溶媒）を含む。分散媒は、各成分を分散または溶解させる機能を有する。分散媒は、特に制限されず、公知の溶媒を用いることができる。これらの中でも、分散媒は、水を含むものであることが好ましく、水のみであることがより好ましい。また、分散媒は、各成分の分散または溶解のために、水と有機溶媒との混合溶媒であってもよい。この場合、用いられる有機溶媒としては、水と混和する有機溶媒であるアセトン、アセトニトリル、エタノール、メタノール、イソプロパノール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。また、これらの有機溶媒を水と混合せずに用いて、各成分を分散または溶解した後に、水と混合してもよい。これら有機溶媒は、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。

[0109] 水は、表面処理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、不純物をできる限り含有しない水が好ましい。例えば、遷移金属イオンの合計含有量が100ppb以下である水が好ましい。ここで、水の純度は、例えば、イオン交換樹脂を用いる不純物イオンの除去、フィルタによる異物の除去、蒸留等の操作によって高めることができる。具体的には、水としては、例えば、脱イオン水（イオン交換水）、純水、超純水、蒸留水などを用いることが好ましい。

[0110] (pH値)

本発明の一形態に係る表面処理組成物のpHは、1以上8以下である。表

面処理組成物のpHが1未満であると、研磨装置や接触する研磨パッドなどの消耗部材を劣化させる可能性が高まる。さらに、劣化により生じた生成物により、残渣の発生や、傷などが発生する可能性が高まる。これより、表面処理組成物のpHの下限は1以上であり、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましい。また、表面処理組成物のpH値が8超であると、本発明の作用効果は発揮されず、研磨用組成物に含まれる砥粒等のセリア残渣、研磨用組成物に含まれる有機化合物やパット屑等に由来する有機物残渣を良好に除去することができない。これより、表面処理組成物のpHの上限は8以下であり、7以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましい。なお、表面処理組成物のpH値は、pHメーター（株式会社堀場製作所製 製品名：LAQUA（登録商標））により確認することができる。

[0111] （表面処理対象物）

表面処理対象物は、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物であることが好ましい。研磨済研磨対象物とは、研磨工程において研磨された後の研磨対象物を意味する。研磨工程としては、特に制限されないが、CMP工程であることが好ましい。

[0112] 研磨済研磨対象物は、研磨済半導体基板であることが好ましく、CMP後の半導体基板であることがより好ましい。ここで、ディフェクト、特にセリア残渣および有機物残渣は半導体デバイスの性能低下の原因となりうる。したがって、研磨済研磨対象物が研磨済半導体基板である場合は、半導体基板の表面処理工程において、セリア残渣および有機物残渣をできる限り低減することが望まれる。本発明の一形態に係る表面処理組成物は、これらを除去する効果を十分に有するため、かような研磨済半導体基板の表面処理（例えば、後述する洗浄処理またはリンス研磨処理等）に好適に用いることができる。

[0113] 本発明の一形態に係る表面処理組成物は、特に制限されないが、本発明の作用効果がより良好に発揮されることから、窒化珪素、酸化珪素またはポリ

シリコンを含む研磨済研磨対象物に適用することが好ましく、窒化珪素を含む研磨済研磨対象物に適用することがさらに好ましい。

[0114] 窒化珪素、酸化珪素またはポリシリコンを含む研磨済研磨対象物としては、例えば、窒化珪素、酸化珪素およびポリシリコンのそれぞれ単体からなる研磨済研磨対象物や、窒化珪素、酸化珪素またはポリシリコンに加え、これら以外の材料が表面に露出している状態の研磨済研磨対象物等が挙げられる。ここで、前者としては、例えば、半導体基板である窒化珪素基板、酸化珪素基板またはポリシリコン基板や、最表面に窒化珪素膜、酸化珪素膜またはポリシリコン膜が形成された基板等が挙げられる。また、後者については、窒化珪素、酸化珪素またはポリシリコン以外の材料は、特に制限されないが、例えば、タングステン等が挙げられ、具体例としては、タングステン上に窒化珪素膜または酸化珪素膜が形成された構造を有する研磨済半導体基板や、タングステン部分と、窒化珪素膜と、酸化珪素膜とが最表面に露出した構造を有する研磨済半導体基板等が挙げられる。

[0115] なお、酸化珪素を含む研磨済研磨対象物としては、例えばオルトケイ酸テトラエチルを前駆体として使用して生成されるTEOSタイプ酸化珪素膜（以下、単に「TEOS」とも称する）、HDP膜、USG膜、PSG膜、BPSG膜、RTO膜等が挙げられる。

[0116] <表面処理組成物の製造方法>

本発明の他の一形態は、カルボキシ基含有（共）重合体、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物、および分散媒を混合することを含む、上記の表面処理組成物の製造方法である。本発明の一形態に係る表面処理組成物の製造方法においては、上記した砥粒、親水化剤、濡れ剤、pH調整剤、他の添加剤等をさらに混合してもよい。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。

[0117] 本明細書において、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物の混合とは、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物そのものの状態で混合することに加え、これらの水和物の状態で混合することも含むものとする。

[0118] これらの混合条件、混合順序等の混合方法は、特に制限されず、公知のものを用いることができる。

[0119] 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1以上8以下に調整すること」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。

[0120] 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。

[0121] <表面処理方法>

(表面処理)

本発明の他の一形態は、上記表面処理組成物を用いて、表面処理対象物（研磨済研磨対象物）を表面処理することを含む、表面処理方法である。本明細書において、表面処理方法とは、表面処理対象物の表面におけるディフェクトを低減する方法をいい、広義の洗浄を行う方法である。

[0122] 本発明の一形態に係る表面処理方法によれば、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物において、セリア残渣および有機物残渣の除去を容易とすることができる。すなわち、本発明の他の一形態によれば、上記表面処理組成物を用いて研磨済研磨対象物を表面処理する、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物の表面におけるセリア残渣および有機物残渣の低減方法が提供される。

[0123] 本発明の一形態に係る表面処理方法は、本発明に係る表面処理組成物を表面処理対象物に直接接触させる方法により行われる。

[0124] 表面処理方法としては、主として、(I) リンス研磨処理による方法、(II) 洗浄処理による方法が挙げられる。すなわち、本発明の一形態に係る表面処理は、リンス研磨または洗浄によって行われることが好ましい。リンス研磨処理および洗浄処理は、表面処理対象物の表面上のディフェクト、特にセリア残渣（特に、セリア由来のパーティクル残渣）、有機物残渣を除去し、清浄な表面を得るために実施される。上記(I) および(II) につい

て、以下、説明する。

[0125] (I) リンス研磨処理

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、リンス研磨処理において好適に用いられる。すなわち、本発明の一形態に係る表面処理組成物は、リンス研磨用組成物として好ましく用いることができる。リンス研磨処理は、研磨対象物について最終研磨（仕上げ研磨）を行った後、研磨済研磨対象物の表面上のディフェクトの除去を目的として、研磨パッドが取り付けられた研磨定盤（プラテン）上で行われることが好ましい。このとき、リンス研磨用組成物を表面処理対象物に直接接触させることにより、リンス研磨処理が行われる。その結果、表面処理対象物の表面のディフェクトは、研磨パッドによる摩擦力（物理的作用）およびリンス研磨用組成物による化学的作用によって除去される。ディフェクトのなかでも、特にパーティクル残渣や有機物残渣は、物理的な作用により除去されやすい。したがって、リンス研磨処理では、研磨定盤（プラテン）上で研磨パッドとの摩擦を利用することで、パーティクル残渣や有機物残渣を効果的に除去することができる。

[0126] 具体的には、リンス研磨処理は、研磨工程後の表面を研磨装置の研磨定盤（プラテン）に設置し、研磨パッドと表面処理対象物とを接触させて、その接触部分にリンス研磨用組成物を供給しながら表面処理対象物と研磨パッドとを相対摺動させることにより行うことができる。

[0127] 研磨装置としては、研磨対象物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あり、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。

[0128] リンス研磨処理は、片面研磨装置、両面研磨装置のいずれを用いても行うことができる。また、上記研磨装置は、研磨用組成物の吐出ノズルに加え、リンス研磨用組成物の吐出ノズルを備えていると好ましい。研磨装置としては、具体的には、例えばアプライドマテリアルズ社製の洗浄装置一体型研磨装置 *Mirra Mesa*（登録商標）等を好ましく用いることができる。

[0129] 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、リンス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。

[0130] リンス研磨条件にも特に制限はなく、例えば、研磨定盤の回転数、ヘッド（キャリア）回転数は、 10 rpm 以上 100 rpm 以下であることが好ましく、研磨対象物にかかる圧力（研磨圧力）は、 0.5 psi 以上 10 psi 以下であることが好ましい。研磨パッドにリンス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（掛け流し）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リンス研磨用組成物で覆われていることが好ましく、 $10\text{ mL}/\text{分}$ 以上 $5000\text{ mL}/\text{分}$ 以下であることが好ましい。研磨時間も特に制限されないが、リンス研磨用組成物を用いる工程については5秒間以上180秒間以下であることが好ましい。

[0131] リンス研磨処理としては、水（好ましくは脱イオン水）をリンス研磨用組成物として使用して、前述の表面処理方法としてのリンス研磨処理と同様の条件にてリンス研磨処理を行った後に、本発明の一形態に係る表面処理組成物をリンス研磨用組成物として使用して、前述のリンス研磨処理条件にてリンス研磨処理を行うことが好ましい。ここで、水によるリンス研磨処理と、本発明の一形態に係る表面処理組成物によるリンス研磨処理とは、同じ研磨定盤を用いてリンス研磨処理を行っても、異なる研磨定盤を用いてリンス研磨処理を行ってもよい。なお、同じ研磨定盤を用いて水によるリンス研磨処理および本発明の一形態に係る表面処理組成物によるリンス研磨処理を行う場合は、次の研磨が行われる前に、リンス研磨用組成物を除去するために純水でパッドコンディショニングを5秒以上行い、研磨パッド上を洗浄することが好ましい。

[0132] 本発明の一形態に係る表面処理組成物によるリンス研磨処理の後、表面処理対象物は、本発明の一形態に係る表面処理組成物をかけながら引き上げられ、取り出されることが好ましい。

[0133] (11) 洗浄処理

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、洗浄処理において好適に用いられる。すなわち、本発明の一形態に係る表面処理組成物は、洗浄用組成物として好ましく用いることができる。洗浄処理は、研磨対象物について最終研磨（仕上げ研磨）を行った後、または、本発明の一形態に係る表面処理組成物もしくは他のリンス研磨用組成物によるリンス研磨処理を行った後、研磨済研磨対象物の表面上のディフェクトの除去を目的として行われる。なお、洗浄処理と、上記リンス研磨処理とは、これらの処理を行う場所によって分類され、洗浄処理は、研磨定盤（プラテン）上ではない場所で行われる表面処理であり、表面処理対象物を研磨定盤（プラテン）上から取り外した後に行われる表面処理であることが好ましい。洗浄処理においても、洗浄用組成物を表面処理対象物に直接接触させて、当該対象物の表面上のディフェクトを除去することができる。

[0134] 洗浄処理を行う方法の一例として、（i）表面処理対象物を保持した状態で、洗浄ブラシと表面処理対象物の片面または両面とを接触させて、その接触部分に洗浄用組成物を供給しながら表面処理対象物の表面を洗浄ブラシで擦る方法、（i i）表面処理対象物を洗浄用組成物中に浸漬させ、超音波処理や攪拌を行う方法（ディップ式）等が挙げられる。かかる方法において、研磨対象物表面のディフェクトは、洗浄ブラシによる摩擦力または超音波処理や攪拌によって発生する機械的力、および表面処理組成物による化学的作用によって除去される。

[0135] 上記（i）の方法において、洗浄用組成物の表面処理対象物への接触方法としては、特に限定されないが、ノズルから表面処理対象物上に洗浄用組成物を流しながら表面処理対象物を高速回転させるスピン式、表面処理対象物に洗浄用組成物を噴霧して洗浄するスプレー式などが挙げられる。

[0136] 短時間でより効率的な汚染除去ができる点からは、洗浄処理は、スピン式やスプレー式を採用することが好ましく、スピン式であることがさらに好ましい。

[0137] このような洗浄処理を行うための装置としては、カセットに収容された複

数枚の表面処理対象物を同時に表面処理するバッチ式洗浄装置、1枚の表面処理対象物をホルダーに装着して表面処理する枚葉式洗浄装置などがある。洗浄時間の短縮等の観点からは、枚葉式洗浄装置を用いる方法が好ましい。

[0138] さらに、洗浄処理を行うための装置として、研磨定盤（プラテン）から表面処理対象物を取り外した後に、当該対象物を洗浄ブラシで擦ることができる洗浄用設備を備えている研磨装置が挙げられる。このような研磨装置を用いることにより、表面処理対象物の洗浄処理を、より効率よく行うことができる。

[0139] かような研磨装置としては、表面処理対象物を保持するホルダー、回転数を変更可能なモータ、洗浄ブラシ等を有する一般的な研磨装置を使用することができる。研磨装置としては、片面研磨装置または両面研磨装置のいずれを用いてもよい。なお、CMP工程の後、リンス研磨工程を行う場合、当該洗浄処理は、リンス研磨工程にて用いた研磨装置と同様の装置を用いて行うことが、より効率的であり好ましい。

[0140] 洗浄ブラシとしては、特に制限されないが、好ましくは、樹脂製ブラシを使用する。樹脂製ブラシの材質は、特に制限されないが、例えばPVA（ポリビニルアルコール）を使用するのが好ましい。そして、洗浄ブラシとしては、PVA製スポンジを用いることが特に好ましい。

[0141] 洗浄条件にも特に制限はなく、表面処理対象物の種類、ならびに除去対象とするディフェクトの種類および量に応じて、適宜設定することができる。

[0142] 上記（i i）の方法において、浸漬による洗浄方法の条件については、特に制限されず、公知の手法を用いることができる。

[0143] 本発明の一形態に係る表面処理組成物である洗浄用組成物を用いて上記（I I）の洗浄処理を行う際には、表面処理対象物は、リンス研磨処理をされた後のものであることが好ましい。

[0144] 上記（I）または（I I）の方法による表面処理を行う前に水による洗浄を行ってもよい。

[0145] （後洗浄処理）

また、表面処理方法としては、本発明の一形態に係る表面処理組成物を用いた前記（１）または（１１）の表面処理の後、研磨済研磨対象物をさらに洗浄処理することが好ましい。本明細書では、この洗浄処理を後洗浄処理と称する。後洗浄処理としては、例えば、単に表面処理対象物に水または本発明に係る表面処理組成物とは異なる洗浄用組成物（以下、後洗浄用組成物とも称する）を掛け流す方法、単に表面処理対象物を水または後洗浄用組成物に浸漬する方法等が挙げられる。また、上記説明した（１１）の方法による表面処理と同様に、表面処理対象物を保持した状態で、洗浄ブラシと表面処理対象物の片面または両面とを接触させて、その接触部分に水または後洗浄用組成物を供給しながら表面処理対象物の表面を洗浄ブラシで擦る方法、表面処理対象物を水または後洗浄用組成物中に浸漬させ、超音波処理や攪拌を行う方法（ディップ式）等が挙げられる。これらの中でも、表面処理対象物を保持した状態で、洗浄ブラシと表面処理対象物の片面または両面とを接触させて、その接触部分に水または後洗浄用組成物を供給しながら表面処理対象物の表面を洗浄ブラシで擦る方法であることが好ましい。なお、後洗浄処理の装置および条件としては、前述の（１１）の表面処理と同様の装置および条件を用いることができる。ここで、後洗浄処理に用いる水または後洗浄用組成物としては、水または公知の洗浄用組成物を用いることができるが、これらの中でも水、特に脱イオン水を用いることが好ましい。本発明の一形態に係る表面処理によって、セリア残渣および有機物残渣が直接除去され、またその後極少量として残存するこれらの残渣も極めて除去されやすい状態となる。このため、本発明の一形態の表面処理の後、水または後洗浄用組成物を用いてさらなる洗浄処理を行うことで、セリア残渣および有機物残渣が極めて良好に除去されることとなる。

[0146] また、洗浄後の表面処理対象物は、スピンドライヤ等により表面に付着した水滴を払い落として乾燥させることが好ましい。また、エアブロー乾燥により表面処理対象物の表面を乾燥させてもよい。

[0147] （セリアを含む研磨用組成物による研磨対象物の研磨処理）

本発明の一形態に係る表面処理方法は、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる表面処理対象物（研磨済研磨対象物）を表面処理することを含む、表面処理方法である。これより、本発明の一形態に係る表面処理方法は、前記表面処理を行う前に、後述の研磨方法にて研磨対象物を研磨することを含むことがより好ましい。

[0148] 研磨処理は、半導体基板を研磨する処理であれば特に制限されないが、化学的機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing；CMP）工程であることが好ましい。また、研磨処理は、単一の工程からなる研磨処理であっても複数の工程からなる研磨処理であってもよい。複数の工程からなる研磨処理としては、例えば、予備研磨工程（粗研磨工程）の後に仕上げ研磨工程を行う研磨処理や、1次研磨工程の後に1回または2回以上の2次研磨工程を行い、その後に仕上げ研磨工程を行う研磨処理等が挙げられる。本発明の一形態に係る表面処理組成物を用いた表面処理工程は、上記仕上げ研磨の後に行われると好ましい。

[0149] 研磨用組成物としては、本発明の一形態に係る表面処理方法の作用効果を得る前提となるセリアを含む研磨用組成物であれば、半導体基板の特性に応じて、公知の研磨用組成物を適宜使用することができる。かかる研磨用組成物の具体例の一つとしては、分散媒としての水に、MIREK（登録商標）E05（三井金属鉱業株式会社）1.0質量%、ポリアクリル酸ナトリウム（重量平均分子量10000）0.1質量%を含有する、酢酸を用いてpH＝4となるよう調整した研磨用組成物等が挙げられる。

[0150] 研磨装置としては、研磨対象物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。研磨装置としては、片面研磨装置または両面研磨装置のいずれを用いてもよい。具体的には、例えばアプライドマテリアルズ社製の洗浄装置一体型研磨装置 Mirra Mesa（登録商標）等を好ましく用いることができる。ここで、研磨処理に用いる研磨装置としては、前述のリンス研磨処理に用いる研磨装置と同様

のものをを用いることが、より効率的であり好ましい。

[0151] 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。

[0152] 研磨条件にも特に制限はなく、例えば、研磨定盤の回転数、ヘッド（キャリア）回転数は、 10 rpm 以上 100 rpm 以下であることが好ましく、研磨対象物にかかる圧力（研磨圧力）は、 0.5 psi 以上 10 psi 以下であることが好ましい。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（掛け流し）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研磨用組成物で覆われていることが好ましく、 $10\text{ mL}/\text{分}$ 以上 $5000\text{ mL}/\text{分}$ 以下であることが好ましい。研磨時間も特に制限されないが、研磨用組成物を用いる工程については5秒間以上180秒間以下であることが好ましい。

[0153] （ディフェクト除去効果）

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、表面処理対象物の表面上のセリア残渣（特に、セリアに由来するパーティクル残渣）および有機物残渣を除去する効果が高いほど好ましい。表面処理組成物を用いて表面処理対象物を表面処理した後（その後に後洗浄処理または乾燥を行う場合はその後）のパーティクル残渣および有機物残渣の数は、それぞれ後述する範囲であることが好ましい。パーティクル残渣の個数の上限の値は、 100 個以下であることが好ましく、 80 個以下であることがより好ましく、 70 個以下であることがさらに好ましく、 60 個以下であることがよりさらに好ましく、 50 個以下であることが特に好ましく、 40 個以下であることが極めて好ましく、 30 個以下であることが最も好ましい（下限 0 個）。また、有機物残渣の個数の上限の値は、 80 個以下であることが好ましく、 50 個以下であることがより好ましく、 25 個以下であることがさらに好ましく、 15 個以下であることがよりさらに好ましく、 10 個以下であることが特に好ましく、 5 個以下であることが極めて好ましく、 3 個以下であることが最も好ましい（下

限0個)。なお、パーティクル残渣および有機物残渣の数は、ウェーハ欠陥検査装置、およびSEMまたはEDX元素分析を用いて測定することができる。これらの測定方法の詳細は、後述の実施例に記載する。

[0154] <半導体基板の製造方法>

本発明のさらなる他の一形態は、表面処理対象物（研磨済研磨対象物）が研磨済半導体基板であり、本発明の一形態に係る表面処理方法によって表面処理を行うことを含む、半導体基板の製造方法である。すなわち、本発明の一形態に係る半導体基板の製造方法は、セリアを含む研磨用組成物で半導体基板を研磨して研磨済半導体基板を得ることと、本発明の一形態に係る表面処理方法によって研磨済半導体基板を表面処理することと、を含む。

実施例

[0155] 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。

[0156] <表面処理組成物No. 1～35の調製>

溶媒としての水に、表1～3に示す（共）重合体および各種添加剤を表1～3に示す含有量となるよう添加し、攪拌混合して表面処理組成物を得た（混合温度約25℃、混合時間：約10分）。ここで、表面処理組成物のpHは表1～3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。

[0157] 表中において、ポリアクリル酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩としては、それぞれポリアクリル酸はアンモニウム塩、ポリスチレンスルホン酸はナトリウム塩を用いた。

[0158] なお、2-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム六水和物については、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。

[0159] また、表中のホスフィノカルボン酸共重合体としては、BWA社製 Belcene（登録商標）400を、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸としては、キレスト株式会社製 キレスト（登録商標）PH210を、ポリビニルピロリドンとしては、東京化成株式会社製 K30をそれぞれ用いた

。

[0160] そして、スチレンスルホン酸ナトリウムとメタクリル酸との共重合体（スチレンスルホン酸ナトリウム由来の部分構造：メタクリル酸由来の部分構造＝20：80（モル比））を、表中ではスチレンスルホン酸ナトリウム／メタクリル酸共重合体（20／80）と表記した。

[0161] （重量平均分子量）

上記（共）重合体の重量平均分子量（M_w）（ポリエチレングリコール換算）の測定条件は、下記の通りである。この結果を下記表1～表3中に分子量として記載した。

[0162] 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℃、Gain 8、N2GAS 350 kPa

オーブン温度：40℃

注入量：40 μL。

[0163] また、濡れ剤として使用したポリビニルアルコールの重量平均分子量（M_w）は、ポリビニルアルコールの重量平均分子量を求める際の公知のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定方法に従い、以下の条件で求めた値である。

[0164] カラム：Shodex（登録商標）OHpak SB-806 HQ + SB-803 HQ（8.0 mm I.D. x 300 mm each）（昭和電工株式会社製）

移動相：0.1 M NaCl 水溶液

流量：1.0 mL/min

検出器：Shodex（登録商標） RI（昭和電工株式会社製）

カラム温度：40℃。

[0165] [表1-1]

(各表面処理組成物の処方)									
No.	pH	(共)重合体			添加剤		pH調整剤		
		種類	分子重	含有量 (g/L)	種類		含有量 (g/L)		
1	5	なし		0	なし		0	クエン酸/アンモニウム水	比較例
2	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	なし		0	クエン酸/アンモニウム水	比較例
3	5	ポリスチレン スルホン酸塩	25000	1	なし		0	クエン酸/アンモニウム水	比較例
4	5	ポリビニル アルコール	10000	1	なし		0	クエン酸/アンモニウム水	比較例
5	5	なし		0	硝酸アンモニウム		5	クエン酸/アンモニウム水	比較例
6	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	硝酸アンモニウム		5	クエン酸/アンモニウム水	実施例
7	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロ- 1,3-プロパンジオール		5	クエン酸/アンモニウム水	実施例
8	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	硫酸アンモニウム		5	クエン酸/アンモニウム水	実施例
9	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	イセチオン酸		5	クエン酸/アンモニウム水	実施例
10	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	m-キレンスルホン酸		5	クエン酸/アンモニウム水	実施例
11	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	1-ナフタレンスルホン酸ナトリウム		5	酢酸/アンモニウム水	実施例
12	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	2-ナフトール-6-スルホン酸 ナトリウム水和物		5	マレイン酸/アンモニウム水	実施例
13	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	p-トリル-2-スルホン酸		5	イミノジ酢酸/アンモニウム水	実施例
14	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	ベンゼンスルホン酸		5	マロン酸/アンモニウム水	実施例
15	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	ドデシルベンゼンスルホン酸		0.1	クエン酸/アンモニウム水	実施例
16	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	ジ-(2-エチルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウム		0.1	クエン酸/アンモニウム水	実施例
17	5	ポリアクリル酸塩	2000	1	イセチオン酸		5	クエン酸/アンモニウム水	実施例
18	5	ポリアクリル酸塩	25000	1	イセチオン酸		5	クエン酸/アンモニウム水	実施例
19	5	ポリアクリル酸塩	100000	1	イセチオン酸		5	クエン酸/アンモニウム水	実施例
20	5	ポリアクリル酸塩	1000000	1	イセチオン酸		5	クエン酸/アンモニウム水	実施例

[0166] [表1-2]

(各表面処理組成物の処方)									
No.	pH	(共) 重合体			添加剤		pH調整剤		
		種類	分子量	含有量 (g/L)	種類	含有量 (g/L)			
21	2	ポリアクリル酸塩	6000	1	m-キシレンスルホン酸	5	クエン酸/アンモニア水	実施例	
22	7	ポリアクリル酸塩	6000	1	m-キシレンスルホン酸	5	クエン酸/アンモニア水	実施例	
23	10	ポリアクリル酸塩	6000	1	m-キシレンスルホン酸	5	クエン酸/アンモニア水	比較例	
24	5	ポリアクリル酸塩	6000	0.001	1-ナフタレンスルホン酸ナトリウム	5	クエン酸/アンモニア水	実施例	
25	5	ポリアクリル酸塩	6000	0.1	1-ナフタレンスルホン酸ナトリウム	5	クエン酸/アンモニア水	実施例	
26	5	ポリアクリル酸塩	6000	5	1-ナフタレンスルホン酸ナトリウム	5	クエン酸/アンモニア水	実施例	
27	5	ホスフィノ カルボン酸共重合体	500	1	2-ナフトール-6-スルホン酸 ナトリウム水和物	5	クエン酸/アンモニア水	実施例	
28	5	スチレンスルホン酸 ナトリウム /メタクリル酸共重 合体 (20/80)	13000	1	2-ナフトール-6-スルホン酸 ナトリウム水和物	5	クエン酸/アンモニア水	実施例	
29	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	ヒドロキシエチルデニ ジホスホン酸	5	クエン酸/アンモニア水	比較例	

[0167]

[表2]

(各表面処理組成物の処方)									
No.	pH	(共)重合体		添加剤		砥粒		pH調整剤	
		種類	分子量	含有量 (g/L)	種類	含有量 (g/L)	種類	含有量 (g/L)	
1	5	なし		0	なし	0	なし	0	クエン酸/アンモニア水 比較例
9	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	イセチオン酸	5	なし	0	クエン酸/アンモニア水 実施例
30	5	なし		0	なし	0	砥粒B (注1)	1	クエン酸/アンモニア水 比較例
31	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	イセチオン酸	5	砥粒B (注1)	1	クエン酸/アンモニア水 実施例
32	5	なし		0	なし	0	砥粒B (注1)	2.5	クエン酸/アンモニア水 比較例
33	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	イセチオン酸	5	砥粒B (注1)	2.5	クエン酸/アンモニア水 実施例
(注1) 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：32nm、平均二次粒子径：70nm)									

[表3]

(各表面処理組成物の処方)

No.	pH	(共)重合体		添加剤		溶剤		pH調整剤	
		種類	分子量	含有量 (g/L)	種類	含有量 (g/L)	種類	含有量 (g/L)	
2	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	なし	0	なし	0	クエン酸/アンモニア水 比較例
9	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	イセチオン酸	5	なし	0	クエン酸/アンモニア水 実施例
34	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	イセチオン酸	5	ポリビニル アルコール (Mn=10000)	1	クエン酸/アンモニア水 実施例
35	5	ポリアクリル酸塩	6000	1	イセチオン酸	5	ポリビニル ピロリドン	1	クエン酸/アンモニア水 実施例

[0169] <研磨済研磨対象物（表面処理対象物）の準備>

下記化学的機械的研磨（CMP）工程によって研磨された後の、研磨済室

化珪素基板、研磨済TEOS基板および研磨済ポリシリコン基板を、それぞれ表面処理対象物として準備した。

[0170] [CMP工程]

半導体基板である窒化珪素基板、TEOS基板およびポリシリコン基板について、セリアを含む研磨用組成物C（分散媒としての水に、MIREK（登録商標）E05（三井金属鉱業株式会社）1.0質量%、ポリアクリル酸ナトリウム（重量平均分子量10000）0.1質量%を含有する、酢酸を用いてpH=4となるよう調整した研磨用組成物）を使用し、それぞれ下記の条件にて研磨を行った。ここで、窒化珪素基板、TEOS基板およびポリシリコン基板は、200mmウェーハを使用した。

[0171] （研磨装置および研磨条件）

洗浄装置一体型研磨装置：アプライドマテリアルズ社製 Mirra Mesa（登録商標）

研磨パッド：ニッタ・ハース株式会社製 硬質ポリウレタンパッド IC1010

研磨圧力：2.0psi（1psi=6894.76Pa、以下同様）

研磨定盤回転数：60rpm

ヘッド回転数：60rpm

研磨用組成物の供給：掛け流し

研磨用組成物供給量：100mL／分

研磨時間：60秒間、

研磨対象物：200mmウェーハ；

窒化珪素基板：低圧化学気相成長法（LPCVD）で製造されたもの（厚さ2500Å）、

TEOS基板：物理気相成長法（PVD）で製造されたもの（厚さ1000Å）、

ポリシリコン基板：低圧化学気相成長法（LPCVD）で製造されたもの（厚さ5000Å）。

[0172] <表面処理方法>

前記CMP工程によって研磨された後の研磨済窒化珪素基板、研磨済TEOS基板および研磨済ポリシリコン基板について、下記の条件でリンス研磨を行った。

[0173] [表面処理工程]

(リンス研磨処理1：リンス用研磨装置およびリンス研磨条件)

洗浄装置一体型研磨装置：アプライドマテリアルズ社製 Mirra Mesa (登録商標)

研磨パッド：ニッタ・ハース株式会社製 硬質ポリウレタンパッド IC1010

研磨圧力：1.0psi

研磨定盤回転数：60rpm

ヘッド回転数：60rpm

研磨用組成物の種類：水（脱イオン水）

研磨用組成物の供給：掛け流し

研磨用組成物供給量：100mL/分

研磨時間：30秒間。

[0174] (リンス研磨処理2：リンス用研磨装置およびリンス研磨条件)

リンス研磨処理1とは異なる研磨定盤を用いて、リンス研磨処理1から連続して下記条件でリンス研磨処理2を行った。

[0175] 洗浄装置一体型研磨装置：アプライドマテリアルズ社製 Mirra Mesa (登録商標)

研磨パッド：ニッタ・ハース株式会社製 硬質ポリウレタンパッド IC1010

研磨圧力：1.0psi

研磨定盤回転数：60rpm

ヘッド回転数：60rpm

研磨用組成物の種類：表面処理組成物No. 1～35

研磨用組成物の供給：掛け流し

研磨用組成物供給量：100 mL／分

研磨時間：60秒間。

[0176] [後洗浄処理工程]

(後洗浄処理：後洗浄装置および後洗浄条件)

リンス研磨処理2の後に、前記リンス研磨工程によって研磨された後の研磨済窒化珪素基板、研磨済TEOS基板および研磨済ポリシリコン基板に表面処理組成物をかけながら引き上げて取り出した。続いて、リンス研磨工程2によって研磨された後の研磨済窒化珪素基板、研磨済TEOS基板および研磨済ポリシリコン基板について、水（脱イオン水）を用いて、洗浄ブラシであるポリビニルアルコール（PVA）製スポンジで圧力をかけながら下記条件で各研磨済研磨対象物をこする洗浄方法によって、各研磨済研磨対象物を洗浄した。

[0177] 洗浄装置一体型研磨装置：アプライドマテリアルズ社製 Mirra Mesa（登録商標）

洗浄ブラシ回転数：100 rpm

研磨済研磨対象物回転数：50 rpm

洗浄用組成物の種類：水（脱イオン水）

洗浄用組成物供給量：1000 mL／分

洗浄時間：60秒間。

[0178] <評価>

上記後洗浄処理後の各研磨済研磨対象物について、下記項目について測定し評価を行った。評価結果を表1に合わせて示す。

[0179] [総ディフェクト数の評価]

上記に示す表面処理方法で、各表面処理組成物を用いて表面処理をし、さらに後洗浄処理をした後の研磨済研磨対象物について、0.13 μm以上のディフェクト数を測定した。ディフェクト数の測定にはKLA TENCOR社製ウェーハ欠陥検査装置SP-2を使用した。測定は、研磨済研磨対象

物の片面の外周端部から幅 5 mm の部分（外周端部を 0 mm としたときに、幅 0 mm から幅 5 mm までの部分）を除外した残りの部分について測定を行った。

[0180] [パーティクル残渣数の評価]

上記に示す表面処理方法で、各表面処理組成物を用いて表面処理をし、さらに後洗浄処理をした後の研磨済研磨対象物について、パーティクル残渣の数を、株式会社日立製作所製 R e v i e w S E M R S 6 0 0 0 を使用し、S E M 観察によって測定した。まず、S E M 観察にて、研磨済研磨対象基板の片面の外周端部から幅 5 mm の部分（外周端部を 0 mm としたときに、幅 0 mm から幅 5 mm までの部分）を除外した残りの部分に存在するディフェクトを 1 0 0 個サンプリングした。次いで、サンプリングした 1 0 0 個のディフェクトの中から S E M 観察にて目視にてパーティクル残渣を判別し、その個数を確認することで、ディフェクト中のパーティクル残渣の割合（％）を算出した。そして、上述のディフェクト数の評価にて K L A T E N C O R 社製ウェーハ欠陥検査装置 S P - 2 を用いて測定した $0.13\text{ }\mu\text{m}$ 以上のディフェクト数（個）と、前記 S E M 観察結果より算出したディフェクト中のパーティクル残渣の割合（％）との積を、パーティクル残渣数（個）として算出した。

[0181] また、パーティクル残渣に対してエネルギー分散型 X 線分析装置（E D X）による元素分析を行ったところ、パーティクル残渣がセリアに由来することを確認した。

[0182] [有機物残渣数の評価]

上記に示す表面処理方法で、各表面処理組成物を用いて表面処理をし、さらに後洗浄処理をした後の研磨済研磨対象物について、有機物残渣の数を、株式会社日立製作所製 R e v i e w S E M R S 6 0 0 0 を使用し、S E M 観察によって測定した。まず、S E M 観察にて、研磨済研磨対象物の片面の外周端部から幅 5 mm の部分（外周端部を 0 mm としたときに、幅 0 mm から幅 5 mm までの部分）を除外した残りの部分に存在するディフェクトを

100個サンプリングした。次いで、サンプリングした100個のディフェクトの中からSEM観察にて目視にて有機物残渣を判別し、その個数を確認することで、ディフェクト中の有機物残渣の割合(%)を算出した。そして、上述のディフェクト数の評価にてKLA TENCOR社製ウェーハ欠陥検査装置SP-2を用いて測定した0.13 μ m以上のディフェクト数(個)と、前記SEM観察結果より算出したディフェクト中の有機物残渣の割合(%)との積を、有機物残渣数(個)として算出した。

[0183] [その他の残渣数の評価]

総ディフェクト数の値より、パーティクル残渣数の値および有機物残渣数の値を減じることで、その他の残渣数(個)を算出した。

[0184] 各表面処理組成物について、表面処理対象物として研磨済窒化珪素基板を用いた場合の評価結果を表4および表5に、研磨済TEOS基板を用いた場合の評価結果を表6に、研磨済ポリシリコン基板を用いた場合の評価結果を表7に、それぞれ示す。

[0185]

[表4]

(研磨済窒化珪素基板についての各表面処理組成物の評価結果)

No.	パーティクル 残渣数 (個)	有機物 残渣数 (個)	その他の 残渣数 (個)	総ディフェクト数 (個)	
1	305	191	42	538	比較例
2	133	6	2	141	比較例
3	5244	7	0	5251	比較例
4	542	42	3	587	比較例
5	1230	268	62	1560	比較例
6	39	3	0	42	実施例
7	41	4	1	46	実施例
8	30	3	0	33	実施例
9	28	4	0	32	実施例
10	30	3	0	33	実施例
11	28	2	0	30	実施例
12	30	1	0	31	実施例
13	35	3	0	38	実施例
14	38	6	0	44	実施例
15	62	3	0	65	実施例
16	45	4	0	49	実施例
17	22	2	0	24	実施例
18	53	6	1	60	実施例
19	27	3	1	30	実施例
20	16	3	0	19	実施例
21	78	8	3	89	実施例
22	38	13	2	52	実施例
23	3857	2040	334	6231	比較例
24	97	80	27	205	実施例
25	65	6	4	75	実施例
26	53	1	1	55	実施例
27	59	3	0	62	実施例
28	38	21	18	76	実施例
29	134	5	0	139	比較例

[0186] [表5]

(研磨済窒化珪素基板についての各表面処理組成物の評価結果)

No.	パーティクル 残渣数 (個)	有機物 残渣数 (個)	その他の 残渣数 (個)	総ディフェクト数 (個)	
1	305	191	42	538	比較例
9	28	4	0	32	実施例
30	193	95	6	295	比較例
31	19	3	1	23	実施例
32	398	97	8	503	比較例
33	43	9	1	53	実施例

[0187]

[表6]

(研磨済TEOS基板についての各表面処理組成物の評価結果)

No.	パーティクル 残渣数 (個)	有機物 残渣数 (個)	その他の 残渣数 (個)	総ディフェクト数 (個)	
2	342	1	0	343	比較例
9	140	1	0	141	実施例

[0188] [表7]

(研磨済ポリシリコン基板についての各表面処理組成物の評価結果)

No.	パーティクル 残渣数 (個)	有機物 残渣数 (個)	その他の 残渣数 (個)	総ディフェクト数 (個)	
2	10	186	0	197	比較例
9	1	181	0	182	実施例
34	8	41	0	49	実施例
35	3	17	0	20	実施例

[0189] 表4および表5に示すように、表面処理対象物として研磨済窒化珪素基板を用いた場合、本発明の一形態に係る表面処理組成物No. 6～22、24～28、31および33は、本発明の範囲外である表面処理組成物No. 1～5、23、29、30および32と比較して、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物を表面処理した後のパーティクル残渣数および有機物残渣数の低減効果を示すことが確認された。

[0190] また、表面処理対象物を研磨済窒化珪素基板から研磨済TEOS基板または研磨済ポリシリコン基板へ変更した表6および表7の評価結果からも上記表4および表5と同様の傾向が確認された。

[0191] 以上より、本発明の一形態に係る表面処理組成物が、セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物において、セリア残渣を良好に低減しつつ、有機物残渣を十分に抑制することを確認した。

[0192] 本出願は、2017年3月14日に出願された日本特許出願番号2017-048630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] セリアを含む研磨用組成物で研磨した後に得られる研磨済研磨対象物を表面処理するための表面処理組成物であって、
- カルボキシ基またはその塩の基を有する単量体由来の構造単位を有する、カルボキシ基含有（共）重合体と、
- SO_x または NO_y （ただし、 x および y は、それぞれ独立して、1～5の実数である）で表される部分構造を有する、 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物と、
- 分散媒と
- を含み、
- pHが1以上8以下である、表面処理組成物。
- [請求項2] 前記カルボキシ基含有（共）重合体が、（メタ）アクリル酸またはその塩由来の構造単位を有する（共）重合体である、請求項1に記載の表面処理組成物。
- [請求項3] 前記 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物が、亜硫酸塩、硫酸塩、過硫酸塩、スルホン酸基含有化合物、亜硝酸塩、硝酸塩、過硝酸塩、およびニトロ基含有化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である、請求項1または2に記載の表面処理組成物。
- [請求項4] 前記 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物は、硫酸塩、イセチオン酸およびその塩、 m -キシレンスルホン酸およびその塩、1-ナフトレンスルホン酸およびその塩、ならびに2-ナフトール-6-スルホン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である、請求項3に記載の表面処理組成物。
- [請求項5] 有機酸を表面に固定したシリカをさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の表面処理組成物。
- [請求項6] 濡れ剤をさらに含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の表面処理組成物。
- [請求項7] 前記 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物の分子量は1000未

満である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の表面処理組成物。

[請求項8] 前記カルボキシ基含有（共）重合体、前記 SO_x または NO_y 部分構造含有化合物、および前記分散媒を混合することを含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の表面処理組成物の製造方法。

[請求項9] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の表面処理組成物を用いて、研磨済研磨対象物を表面処理する、表面処理方法。

[請求項10] 前記表面処理の後、研磨済研磨対象物をさらに後洗浄処理することを含む、請求項 9 に記載の表面処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01) i, C11D7/10 (2006.01) i, C11D7/18 (2006.01) i,
 C11D7/20 (2006.01) i, C11D7/22 (2006.01) i, C11D7/26 (2006.01) i,
 C11D7/34 (2006.01) i, C11D7/50 (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. H01L21/304, C11D7/10, C11D7/18, C11D7/20, C11D7/22, C11D7/26,
 C11D7/34, C11D7/50

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-255983 A (JSR CORPORATION) 22 September 2005, paragraphs [0013]-[0021], [0033]-[0049], [0067]-[0069], [0075]-[0076]	1-3, 7-10
Y		1-10
Y	JP 2017-11225 A (FUJIMI INCORPORATED) 12 January 2017, paragraphs [0018]-[0020], [0036]-[0038], [0048]-[0069]	1-10
X	JP 2013-8751 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 10 January 2013, paragraphs [0042]-[0046], [0058]-[0061], [0082]-[0089]	1-3, 7-10



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

"I" 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

02 March 2018 (02.03.2018)

Date of mailing of the international search report

13 March 2018 (13.03.2018)

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2018/001953

reference	Publication date	patent family annex
JP 2005-255983 A	22 Sep. 2005	US 2005/0176606 A1, paragraphs [0020]-[0032], [0048]-[0069], [0092]- [0095], [0104]-[0105] EP 1569267 A1 TW 200527519 A CN 1654617 A KR 10-2006-0041794 A KR 10-2007-0091095 A
JP 2017-11225 A	12 Jan. 2017	WO 2016/208445 A1 TW 201724236 A
JP 2013-8751 A	10 Jan. 2013	Family: none

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, C11D7/10(2006.01)i, C11D7/18(2006.01)i, C11D7/20(2006.01)i, C11D7/22(2006.01)i, C11D7/26(2006.01)i, C11D7/34(2006.01)i, C11D7/50(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. H01L21/304, C11D7/10, C11D7/18, C11D7/20, C11D7/22, C11D7/26, C11D7/34, C11D7/50

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）

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 Y	JP 2005-255983 A（J S R株式会社） 2005.09.22, 段落 0013-0021, 0033-0049, 0067-0069, 0075-0076	1-3, 7-10 1-10
Y	JP 2017-11225 A（株式会社フジミインコーポレーテッド） 2017.01.12, 段落 0018-0020, 0036-0038, 0048-0069	1-10
X	JP 2013-8751 A（日立化成工業株式会社） 2013.01.10, 段落 0042-0046, 0058-0061, 0082-0089	1-3, 7-10

❏ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

02.03.2018

国際調査報告の発送日

13.03.2018

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）

齊田 寛史

50

5589

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

引用文献	公表日	パテントファミリー文献
JP 2005-255983 A	2005. 09. 22	US 2005/0176606 A1, 段落 0020-0032, 0048-0069, 0092-0 095, 0104-0105 EP 1569267 A1 TW 200527519 A CN 1654617 A KR 10-2006-0041794 A KR 10-2007-0091095 A
JP 2017-11225 A	2017. 01. 12	WO 2016/208445 A1 TW 201724236 A
JP 2013-8751 A	2013. 01. 10	ファミリーなし