

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6879202号
(P6879202)

(45) 発行日 令和3年6月2日(2021.6.2)

(24) 登録日 令和3年5月7日(2021.5.7)

(51) Int.Cl.		F I			
C09K	3/14	(2006.01)	C09K	3/14	550D
B24B	37/00	(2012.01)	C09K	3/14	550L
H01L	21/304	(2006.01)	B24B	37/00	H
C09G	1/02	(2006.01)	H01L	21/304	622D
			C09G	1/02	

請求項の数 17 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2017-505358 (P2017-505358)	(73) 特許権者	000004455
(86) (22) 出願日	平成28年3月8日(2016.3.8)		昭和電工マテリアルズ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/057222		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02016/143797	(74) 代理人	100088155
(87) 国際公開日	平成28年9月15日(2016.9.15)		弁理士 長谷川 芳樹
審査請求日	平成31年2月8日(2019.2.8)	(74) 代理人	100128381
(31) 優先権主張番号	特願2015-46958 (P2015-46958)		弁理士 清水 義憲
(32) 優先日	平成27年3月10日(2015.3.10)	(74) 代理人	100169454
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 平野 裕之
前置審査		(74) 代理人	100160897
			弁理士 古下 智也
		(74) 代理人	100165526
			弁理士 阿部 寛
		(74) 代理人	100189452
			弁理士 吉住 和之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨剤、研磨剤用貯蔵液及び研磨方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

砥粒と、エーテル結合を有する水溶性高分子と、有機溶媒と、水と、を含有し、前記砥粒が研磨剤中で正の電荷を有し、前記砥粒の平均粒径が20nmより大きく、前記水溶性高分子が多糖類を含み、前記水溶性高分子の含有量が、研磨剤の全質量基準で、0.1質量%以上である、樹脂研磨用研磨剤（但し、シクロデキストリン類を含有する研磨剤を除く）。

【請求項 2】

前記水溶性高分子が - グルコース重合体 を含む、請求項 1 に記載の研磨剤。

10

【請求項 3】

前記水溶性高分子が、デキストリン、マルトデキストリン及びクラスターデキストリン からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項 1 又は 2 に記載の研磨剤。

【請求項 4】

前記砥粒がコロイダルシリカを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の研磨剤。

【請求項 5】

pHが1.0 ~ 8.0である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の研磨剤。

【請求項 6】

酸成分を更に含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の研磨剤。

【請求項 7】

20

絶縁材料研磨抑制剤を更に含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の研磨剤。

【請求項 8】

防食剤を更に含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の研磨剤。

【請求項 9】

酸化剤を更に含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の研磨剤。

【請求項 10】

pH調整剤を更に含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の研磨剤。

【請求項 11】

界面活性剤を更に含有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の研磨剤。

【請求項 12】

前記砥粒及び水を含む第一の液と、
前記水溶性高分子、前記有機溶媒及び水を含む第二の液と、を有する複数液式研磨剤として保存される、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の研磨剤。

10

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の研磨剤を得るための研磨剤用貯蔵液であって、水で希釈することにより前記研磨剤が得られる、研磨剤用貯蔵液。

【請求項 14】

樹脂を有する基体を用意する工程と、
請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の研磨剤を用いて前記基体を化学機械研磨して、前記樹脂の少なくとも一部を除去する工程と、を備える、研磨方法。

20

【請求項 15】

前記樹脂が複素環含有樹脂である、請求項 14 に記載の研磨方法。

【請求項 16】

樹脂を有する基体を用意する工程と、
請求項 13 に記載の研磨剤用貯蔵液を水で希釈して前記研磨剤を得る工程と、
前記研磨剤を用いて前記基体を化学機械研磨して、前記樹脂の少なくとも一部を除去する工程と、を備える、研磨方法。

【請求項 17】

前記樹脂が複素環含有樹脂である、請求項 16 に記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂を有する基体を化学機械研磨（以下、場合により「CMP」という）して樹脂の少なくとも一部を除去するための研磨剤、研磨剤用貯蔵液及び研磨方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体集積回路（以下、「LSI」という）の高集積化及び高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。CMPは、そのような技術の一つであり、LSI製造工程（特に、多層配線形成工程における層間絶縁材料の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成等）において頻繁に利用される技術である。

40

【0003】

また、LSIの高集積化及び高性能化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。最近注目を浴びているプロセスとして、例えば、ダブルパターンングプロセスが挙げられる（例えば、下記特許文献1参照）。ダブルパターンングプロセスでは、第一の露光及び現像で第一のパターンを形成した後に、第一のパターンのスペース部分等の上に第二の露光及び現像で第二のパターンを形成する。

【0004】

ダブルパターンングの方法としてはいくつかのプロセスが提案されている（例えば、下記特許文献2参照）。図1を用いてダブルパターンングの一例を挙げる。まず、基板1と

50

、所定のパターンを有すると共に基板 1 上に形成された酸化珪素 2 とを有する基体を用意する（図 1（a））。次に、基板 1 及び酸化珪素 2 上にフォトレジスト 3 を形成する（図 1（b））。所定の厚みを有するフォトレジスト 3 が酸化珪素 2 上に残るように、フォトレジスト 3 の表層部全体をドライエッチングで除去する（図 1（c））。フォトレジスト 3 における酸化珪素 2 上の所定部分を露光及び現像工程で除去して、フォトレジスト 3 に溝部 4 を形成する（図 1（d））。酸化珪素 2 における溝部 4 に露出した部分をドライエッチングで除去する（図 1（e））。フォトレジスト 3 を剥離処理して、所定のパターンを有する酸化珪素 2 を得る（図 1（f））。

【0005】

上記ダブルパターニングのプロセスにおいては、フォトレジストとしてスピノカーボン膜（SOC：Spin-on-carbon。カーボン含有膜）のような樹脂膜を用い、ドライエッチング以外にCMPを用いる手法が提案されている。CMPを用いることで、ドライエッチングと比較してSOC膜の表層部の厚みのばらつきを小さくすることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2009 - 16788 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 73606 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 60888 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年、このような樹脂のCMPに対しては、樹脂を良好な研磨速度で研磨することが求められている。CMP用研磨剤の組成は、一般的に、研磨対象（除去する物質、及び、除去されずに残る物質）によって異なる。樹脂をCMPするための研磨剤は、僅かに知られているに留まる（例えば、上記特許文献 3 参照）。他の用途（例えば、ガラス研磨用、STI形成用、金属材料研磨用）の研磨剤では、樹脂を研磨で除去することは困難である。

【0008】

従来の多くのCMP用研磨剤は、絶縁材料（樹脂を除く）、金属材料等の比較的硬い材料を研磨するための研磨剤であり、CMP用研磨剤に含まれる砥粒の機械的作用で研磨を進行させている。しかしながら、樹脂は、有機化合物を主成分として含有しており、絶縁材料（樹脂を除く）及び金属材料と比較して柔らかい材料である。そのため、従来のCMP用研磨剤を用いて樹脂を研磨すると、砥粒の機械的作用が分散されてしまう。そのため、ほとんど研磨が進行しないか、又は、樹脂にダメージを与えながら研磨が進行する。

【0009】

本発明は、前記の課題を解決しようとするものであり、樹脂を良好な研磨速度で除去できる研磨剤、研磨剤用貯蔵液及び研磨方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、研磨剤中で正の電荷を有すると共に平均粒径が20nmより大きい砥粒と、エーテル結合を有する水溶性高分子と、有機溶媒とを用いることにより、樹脂を良好な研磨速度で除去できることを見出した。

【0011】

すなわち、本発明に係る樹脂研磨用研磨剤は、砥粒と、エーテル結合を有する水溶性高分子と、有機溶媒と、水と、を含有し、砥粒が研磨剤中で正の電荷を有し、砥粒の平均粒径が20nmより大きい。

【0012】

本発明に係る研磨剤によれば、樹脂を良好な研磨速度で除去できる。

【0013】

10

20

30

40

50

上記水溶性高分子は、ポリエーテルを含むことが好ましく、多糖類を含むことがより好ましい。この場合、樹脂を更に良好な研磨速度で除去することができる。

【0014】

上記砥粒は、コロイダルシリカを含むことが好ましい。この場合、樹脂に対する高い研磨速度を保ちながら研磨傷（研磨後の被研磨面に現れる傷をいう。以下同じ）を低減できる。

【0015】

本発明に係る研磨剤のpHは、1.0～8.0であることが好ましい。この場合、樹脂の研磨速度を更に向上させることができると共に、砥粒の溶解を抑制できる。

【0016】

本発明に係る研磨剤は、酸成分を更に含有してもよい。この場合、研磨剤の液状安定性を高めることができると共に被研磨面を良好に平坦化できる。また、樹脂に加えて配線金属又はバリア金属を同時に研磨する場合において、酸成分は配線金属又はバリア金属の溶解を促し、配線金属又はバリア金属の研磨速度を向上させることができる。また、酸成分を用いることによりpH調整をすることもできる。

【0017】

本発明に係る研磨剤は、絶縁材料研磨抑制剤を更に含有してもよい。この場合、樹脂を絶縁材料（樹脂を除く）に対して選択的に除去できる。

【0018】

本発明に係る研磨剤は、防食剤を更に含有してもよい。この場合、防食剤が銅系金属、コバルト系金属等の配線金属に対して保護膜を形成することで、配線金属のエッチングを抑制し被研磨面の荒れを低減し易くなる。

【0019】

本発明に係る研磨剤は、酸化剤を更に含有してもよい。この場合、金属材料の研磨速度を向上させることができる。

【0020】

本発明に係る研磨剤は、pH調整剤を更に含有してもよい。

【0021】

本発明に係る研磨剤は、界面活性剤を更に含有してもよい。この場合、被研磨材料の研磨速度を容易に調整できる。また、研磨傷を低減できると共に、配線金属及びバリア金属の腐食を抑えることができる。

【0022】

本発明に係る研磨剤は、砥粒及び水を含む第一の液と、上記水溶性高分子、有機溶媒及び水を含む第二の液と、を有する複数液式研磨剤として保存されてもよい。この場合、液状安定性を高めることができる。

【0023】

本発明に係る研磨剤用貯蔵液は、前記研磨剤を得るための研磨剤用貯蔵液であって、水で希釈することにより前記研磨剤が得られる。この場合、研磨剤の輸送、保管等に必要なコスト、スペース等が低減できる。

【0024】

本発明に係る研磨方法の第一実施形態は、樹脂を有する基体を用意する工程と、前記研磨剤を用いて基体を化学機械研磨して、樹脂の少なくとも一部を除去する工程と、を備える。本発明に係る研磨方法の第二実施形態は、樹脂を有する基体を用意する工程と、前記研磨剤用貯蔵液を水で希釈して前記研磨剤を得る工程と、前記研磨剤を用いて基体を化学機械研磨して、樹脂の少なくとも一部を除去する工程と、を備える。これらの研磨方法によれば、樹脂を良好な研磨速度で除去できる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、樹脂を良好な研磨速度で除去できる。

【0026】

10

20

30

40

50

また、本発明によれば、樹脂を有する基体を化学機械研磨して、樹脂の少なくとも一部を除去する研磨への研磨剤又は研磨剤用貯蔵液の使用を提供できる。本発明に係る研磨剤及び研磨剤用貯蔵液は、配線板の樹脂の研磨にも用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】従来のダブルパターンニング工程の断面模式図である。

【図2】微細パターン形成工程の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

<定義>

本明細書において「工程」との語には、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できないもののその工程の所期の作用が達成される工程が含まれる。

【0029】

本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

【0030】

本明細書において組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

【0031】

本明細書において「研磨速度 (Removal Rate)」とは、単位時間あたりに被研磨材料が除去される速度を意味する。

【0032】

本明細書において、「研磨剤用貯蔵液をX倍に希釈する」とは、研磨剤用貯蔵液に水等を加えることにより研磨剤を得るに際して、研磨剤の質量が研磨剤用貯蔵液の質量のX倍であるような希釈を意味する。例えば、研磨剤用貯蔵液の質量に対して同質量の水を加えて研磨剤を得ることは、研磨剤用貯蔵液を2倍に希釈することと定義される。

【0033】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【0034】

<研磨剤>

本実施形態に係る樹脂研磨用研磨剤（以下、単に「研磨剤」という場合がある）は、研磨時に被研磨面に触れる組成物であり、例えばCMP用研磨剤である。

【0035】

本実施形態に係る研磨剤は、樹脂を有する基体をCMPして、樹脂の少なくとも一部を除去するための研磨剤である。本実施形態に係る研磨剤は、砥粒と、エーテル結合を有する水溶性高分子と、有機溶媒と、水と、を含有する。本実施形態に係る研磨剤は、樹脂と共に金属材料（例えば、銅系金属、コバルト系金属等の配線金属；バリア金属）を研磨するために用いられてもよい。また、本実施形態に係る研磨剤は、絶縁材料（樹脂を除く。以下同じ）（例えば、酸化珪素等の絶縁材料）に対して樹脂を選択的に研磨するために用いられてもよい。

【0036】

（樹脂）

研磨対象である樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ノボラック樹脂、ポリエステル樹脂（不飽和ポリエステル樹脂等）、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール（PBO）、ポリアリルエーテル樹脂、複素環含有樹脂（前記で例示した樹脂を除く）等の樹脂材料などが挙げられる。

10

20

30

40

50

上記「複素環含有樹脂」としては、ピロール環含有樹脂、ピリジン環含有樹脂、イミダゾール環含有樹脂等が挙げられる。樹脂の形成方法としては、特に制限はないが、蒸着法、スピンコート法等が挙げられる。樹脂の形状は、特に制限はないが、例えば膜状（樹脂膜）である。本実施形態に係る研磨剤は、樹脂基板の研磨にも用いることができる。

【0037】

以下、本実施形態に係る研磨剤に含まれる成分等について詳細に説明する。

【0038】

（砥粒）

本実施形態に係る研磨剤は、砥粒を含有する。砥粒は、研磨剤中で正の電荷を有している。また、砥粒の平均粒径は20nmより大きい。研磨剤がこのような砥粒を含有することにより、樹脂の良好な研磨速度を得ることができる。

10

【0039】

CMPで樹脂を除去する場合、研磨剤中で正の電荷を有する砥粒を用いることにより、樹脂の研磨速度が高くなり易いと考えられる。しかしながら、正の電荷を有する砥粒のみでは、樹脂を良好な研磨速度で除去することができない。これに対し、本実施形態では、砥粒の平均粒径を調整すると共に、エーテル結合を有する水溶性高分子及び有機溶媒を用いることにより、樹脂の良好な研磨速度を得ることができる。

【0040】

砥粒が研磨剤中で正の電荷を有しているか否かは、研磨剤における砥粒のゼータ電位を測定することにより判断できる。研磨剤における砥粒のゼータ電位を測定し、数値が0mVを超える場合、砥粒が正の電荷を有していると判断することができる。

20

【0041】

ゼータ電位は、例えば、ベックマンコールター社製の商品名：DELSA NANO Cで測定できる。ゼータ電位（[mV]）は、下記の手順により測定できる。まず、ゼータ電位測定装置において測定サンプルの散乱強度が $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^4$ cps（ここで、「cps」とは、counts per second、すなわちカウント毎秒を意味し、粒子の計数の単位である）となるように研磨剤を純水で希釈してサンプルを得る。そして、サンプルをゼータ電位測定用セルに入れてゼータ電位を測定する。散乱強度を前記範囲に調整するためには、例えば、砥粒が1.7～1.8質量%となるように研磨剤を希釈することができる。

30

【0042】

砥粒が研磨剤中で正の電荷を有するように調整する手法としては、砥粒の製造方法を制御する手法、研磨剤のpHを調整する手法、砥粒に表面処理を行う手法等が挙げられる。砥粒としてシリカを用いる場合を例に挙げて説明する。一般的なシリカは液中で負の電荷を有するが、研磨剤のpHを下げることによって、正の電荷を有する傾向がある。また、カチオン性基を有するカップリング剤を用いてシリカを表面処理することにより、正の電荷を有するシリカを得ることもできる。

【0043】

前記ゼータ電位は、樹脂に対する更に良好な研磨速度、及び、良好な保存安定性が得られる観点から、5mV以上が好ましく、10mV以上がより好ましく、14mV以上が更に好ましい。前記ゼータ電位の上限は、特に制限はないが、例えば、100mV以下であってもよく、50mV以下であってもよく、20mV以下であってもよい。

40

【0044】

砥粒の平均粒径は、十分な機械的研磨力が得られ、樹脂の研磨速度が高くなる観点から、20nmより大きい。砥粒の平均粒径は、十分な機械的研磨力が得られ易く、樹脂の研磨速度が更に高くなる観点から、25nm以上が好ましく、30nm以上がより好ましく、50nm以上が更に好ましく、70nm以上が特に好ましい。また、砥粒の平均粒径は、研磨剤中での良好な分散安定性が得られると共にCMPにより発生する研磨傷の発生数が少ない観点から、200nm以下が好ましく、120nm以下がより好ましく、100nm以下が更に好ましく、80nm以下が特に好ましい。

50

【0045】

砥粒の「平均粒径」とは、砥粒の平均二次粒径を意味する。前記平均粒径は、研磨剤を動的光散乱式粒度分布計（例えば、COULTER Electronics社製の商品名：COULTER N4 SD）で測定したD50の値（体積分布のメジアン径、累積中央値）をいう。

【0046】

具体的には、平均粒径は下記の手順により測定できる。まず、研磨剤を100 μ L（Lはリットルを表す。以下同じ。）程度量り取り、砥粒の含有量が0.05質量%前後（測定時透過率（H）が60～70%である含有量）になるようにイオン交換水で希釈して希釈液を得る。そして、希釈液を動的光散乱式粒度分布計の試料槽に投入し、D50として表示される値を読み取ることにより、平均粒径を測ることができる。

10

【0047】

また、樹脂に対する更に良好な研磨速度を得る観点から、上記砥粒は、一次粒子が平均2粒子未満しか凝集していない粒子が好ましく、一次粒子が平均1.2粒子未満しか凝集していない粒子がより好ましい。砥粒の会合度の上限は、使用する砥粒の一次粒径によって異なり、二次粒径が上記で説明した範囲に入っていればよいと考えられる。なお、上記の会合度は、二次粒径及び一次粒径を求め、その比（二次粒径/一次粒径）として得ることができる。

【0048】

上記一次粒径の測定方法としては、公知の透過型電子顕微鏡（例えば株式会社日立製作所製のH-7100FA）により測定することができる。例えば、上記電子顕微鏡を用いて、粒子の画像を撮影し、所定数の任意の粒子について二軸平均一次粒径を算出し、これらの平均値を求める。粒度分布が広い場合、上記所定数は、平均値が安定する数量とするべきである。砥粒として、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナを用いる場合、一般に粒径がそろっているため、測定する粒子数は例えば20粒子程度でよい。

20

【0049】

具体的には、選択した粒子に外接し、その長径が最も長くなるように配置した長方形（外接長方形）を導く。そして、その外接長方形の長径L及び短径Bに基づき、一粒子の二軸平均一次粒径を $(L+B)/2$ として算出する。この作業を任意の20粒子に対して実施し、得られた値の平均値を本実施形態における二軸平均一次粒径という。この操作はコンピュータプログラムで自動化することも可能である。

30

【0050】

砥粒における平均粒度分布の標準偏差は、10nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましい。平均粒度分布の標準偏差の測定方法としては、研磨剤中の砥粒をCOULTER Electronics社製のCOULTER N4 SDに投入し、粒度分布のチャートにより標準偏差の値を得ることができる。

【0051】

砥粒としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア、セリウムの水酸化物、樹脂、ダイヤモンド、炭化ケイ素、立方晶窒化ホウ素及びこれらの変性物からなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。シリカとしては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等が挙げられ、中でも、樹脂に対する高い研磨速度を保ちながら研磨傷を低減できる観点から、コロイダルシリカが好ましい。アルミナとしては、コロイダルアルミナを用いることもできる。上記変性物としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア、セリウムの水酸化物等の砥粒の表面をアルキル基で変性したものの、砥粒の表面にその他の砥粒を付着させた複合砥粒などが挙げられる。

40

【0052】

砥粒の表面をアルキル基で変性する方法には、特に制限はないが、例えば、砥粒の表面に存在する水酸基（ヒドロキシル基）と、アルキル基を有するアルコキシシランとを反応させる方法が挙げられる。アルキル基を有するアルコキシシランとしては、特に制限はな

50

いが、モノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン等が挙げられる。反応方法としては、特に制限はなく、例えば、砥粒とアルコキシシランとを含む研磨剤を室温に置いて反応させる方法、及び、反応を加速するために加熱する方法が挙げられる。砥粒の表面をアルキル基で変性した変性物は、樹脂との相性が良く、樹脂の研磨速度が容易に高くなる。

【0053】

砥粒の含有量は、十分な機械的研磨力が得られ易く、樹脂の研磨速度が更に高くなる観点から、研磨剤の全質量基準で、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、1.0質量%以上が特に好ましく、2.0質量%以上が極めて好ましく、3.0質量%以上が非常に好ましい。砥粒の含有量は、研磨剤の粘度上昇を避け易い観点、砥粒の凝集を避け易い観点、研磨傷が低減され易い観点、研磨剤の取り扱いが容易である観点等から、研磨剤の全質量基準で、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5.0質量%以下が特に好ましい。

10

【0054】

(エーテル結合を有する水溶性高分子)

本実施形態に係る研磨剤は、エーテル結合を有する水溶性高分子を含有する。エーテル結合を有する水溶性高分子を研磨剤が含有することで、樹脂に対する良好な研磨速度を得ることができる。

20

【0055】

このような効果が得られる理由は明らかではないが、本発明者らは次のように推察している。すなわち、エーテル結合を有する水溶性高分子が砥粒の水和水を奪うことで砥粒の親水性が落ち、疎水性である樹脂と砥粒の親和性が増す。その結果、砥粒による樹脂の研磨速度が向上すると考えられる。

【0056】

エーテル結合を有する水溶性高分子としては、エーテル結合を有し、水に溶解又は混和可能な高分子ならば特に制限はないが、ポリエーテル、モノエーテル化合物等が挙げられる。エーテル結合を有する水溶性高分子は、樹脂の研磨速度が向上し易い観点から、ポリエーテルであることが好ましい。

30

【0057】

前記ポリエーテルは、多糖類、ポリアルキレングリコール、ポリグリセリン、ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル、グリセリン脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステル、芳香族グリコールエーテル、脂肪酸グリコールエーテル、エステル系グリコールエーテル、酸化プロピレン付加物、没食子酸配糖体、フェノール類の配糖体、ポリフェノール類の配糖体、糖のエステル化合物、イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、1,4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-ポリオキシエチレン-オキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ポリオキシプロピレンオキシフェニル)プロパン、エチレングルコールモノフェニルエーテル、ジエチレングルコールモノフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノフェニルエーテル、プロピレングルコールモノフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンモノメチルフェニルエーテル、ポリエチレングルコールモノメチルエーテル、ペンタエリスリトールポリオキシエチレンエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ポリオキシエチレンモノアリルエーテル、ジメチロールヘプタンEO付加物、ジグリセリン脂肪酸エステル、アルキルグルコシド等が挙げられる。

40

【0058】

エーテル結合を有する水溶性高分子としては、研磨剤中において砥粒(コロイダルシリカ等)の凝集を抑制する観点から、多糖類が好ましく、 α -グルコース重合物がより好ま

50

しい。本明細書において、「多糖類」とは、特に断らない限り、グリコシド結合によって重合度2以上で重合した物質として定義される。

【0059】

多糖類としては、スクロース、ラクツロース、ラクトース、トレハロース、マルトース、セロビオース、コージビオース、ニゲロース、イソマルトース、イソトレハロース、ネオトレハロース、ソホロース、ラミナリビオース、ゲンチビオース、ツラノース、マルツロース、バラチノース、ゲンチオビウロース、マンノビオース、メリビオース、メリビウロース、ネオラクトース、ガラクトスクロース、シラビオース、ルチノース、ルチヌロース、ピシアノース、キシロビオース、プリメベロース、トレハロサミン、マルチトール、セロビオン酸、ラクトサミン、ラクトースジアミン、ラクトビオン酸、ラクチトール、ヒアロビウロン酸、スクラロース、ニゲロトリオース、マルトトリオース、メレジトース、マルトトリウロース、ラフィノース、ケストース、ニストース、ニゲロテトラオース、スタキオース、アミロース、デキストラン、デキストリン、マルトデキストリン、クラスターデキストリン、シクロアワオドリ、ラミナラン、カロース、PGA、ペクチン、グルコマンナン、ジェランガム、カードラン、サイリウム、ローカストビーンガム、プルラン、アルギン酸、タマリンド、カラギーナン、CMC、キサンタンガム、アラビアガム、グァーガム、ペクチン、大豆多糖類、フルクタン、グリコーゲン、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、イソマルトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、ニゲロオリゴ糖、乳果オリゴ糖、フラクトオリゴ糖等が挙げられる。

10

20

【0060】

- グルコース重合物としては、アミロース、デキストラン、デキストリン、マルトデキストリン、クラスターデキストリン、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、マルトース、イソマルトース、マルトトリオース、スタキオース等が挙げられる。

【0061】

上記デキストリンとしては、澱粉の分解により得られる、分解物末端にアルデヒド基を有したデキストリン（他のデキストリンとの区別のため、「一般デキストリン」という。）；澱粉の分解の過程で一部分解されにくいものを精製することにより分取した難消化性デキストリン；前記アルデヒド末端を水素添加により還元し、水酸基に変えた還元型デキストリン等が挙げられる。デキストリンとしては、これらのいずれの化合物も使用できる。

30

【0062】

- グルコース重合物としては、サンエイ糖化株式会社製『NSD』シリーズ；三和澱粉工業株式会社製『サンマルト-S』、『サンデック』シリーズ；松谷化学工業株式会社製『H-PDX』、『マックス1000』、『TK-16』、『ファイバーソル2』、『ファイバーソル2H』、日本食品化工株式会社製『クラスターデキストリン』等が挙げられる。

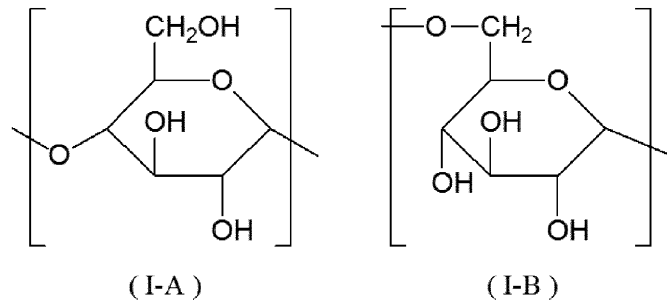
【0063】

- グルコース重合物は、樹脂を更に良好な研磨速度で研磨する観点から、下記式（I-A）で表される構造単位、及び、下記式（I-B）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種を有することが好ましく、デキストリン及びマルトースからなる群より選択される少なくとも一種がより好ましい。式（I-A）で表される構造単位、及び、式（I-B）で表される構造単位の両方を α -グルコース重合物が含む場合、その配列に制限はなく、規則的でもランダムでもよい。 β -グルコース重合物としては、汎用性に優れる観点から、デキストリン及びマルトースからなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

40

【0064】

【化1】



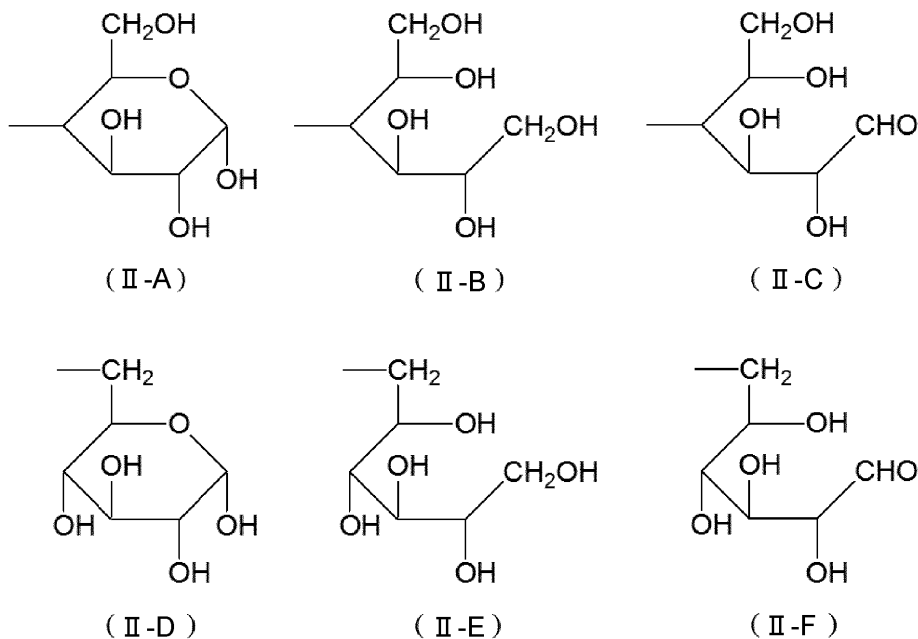
10

【0065】

- グルコース重合物は、下記式 (II-A) ~ (II-F) で表される構造単位の少なくとも一種を有してもよい。

【0066】

【化2】



20

30

【0067】

- グルコースの重合度は、樹脂を更に良好な研磨速度で研磨する観点から、2以上であり、3以上が好ましく、5以上がより好ましい。 - グルコースの重合度の上限については、特に制限はない。

【0068】

なお、本明細書において「 - グルコースの重合度」とは、一分子中における - グルコースに由来する構造単位の数として定義され、例えば、前記式 (I-A)、前記式 (I-B)、前記式 (II-A) ~ (II-F) で表される構造単位の一分子中における合計

40

【0069】

ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。グリセリン脂肪族エステルとしては、ステアリン酸グリセリル、ヒドロキシステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸ポリグリセリル、ジイソステアリン酸ポリグリセリル、トリイソステアリン酸ジグリセリル、モノイソステアリン酸ポリグリセリル、テトライソステアリン酸ジグリセリル、オレイン酸ポリグリセリル、ジオレイン酸ポリグリセリル、ヤシ油脂肪酸ポリグリセリル、ジヤシ油脂肪酸ポリグリセリル、トリヤシ油脂肪酸ポリグリセリル、セスキステアリン酸ポリグリセリル、セスキカプリル酸ポリグリセリル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリ(カプリル・カプリン酸)グリ

50

セリル、ラウリン酸ポリグリセリル、イソノナン酸ポリグリセリル等が挙げられる。芳香族グリコールエーテルとしては、ポリエチレングルコールモノベンジルエーテル等が挙げられる。脂肪族グリコールエーテルとしては、N - ポリオキシプロピレンエチレンジアミン等が挙げられる。エステル系グリコールエーテルとしては、ポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート等が挙げられる。酸化プロピレン付加物としては、トリメチロールプロパントリポリオキシエチレンエーテル、トリメチロールプロパントリポリオキシプロピレンエーテル、トリメチロールプロパン等が挙げられる。没食子酸配糖体としては、没食子酸 - 3 - グルコシド、没食子酸 - 3 , 5 - ジグルコシド等が挙げられる。フェノール類の配糖体としては、サリチル酸グルコシド、ヒドロキシ安息香酸グルコシド等が挙げられる。ポリフェノール類の配糖体としては、タンニン酸グルコシド、プロアントシアニジングルコシド、カテキングルコシド、ルチン酸グルコシド、カカオマスグルコシド、イソフラボングルコシド等が挙げられる。糖のエステル化合物としては、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。

10

【 0 0 7 0 】

エーテル結合を有する水溶性高分子としては、樹脂を更に良好な研磨速度で除去できる観点から、ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル、ポリグリセリン及びデキストリンからなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

20

【 0 0 7 1 】

エーテル結合を有する水溶性高分子は、一種を単独で、又は、二種以上を組み合わせ使用できる。

【 0 0 7 2 】

エーテル結合を有する水溶性高分子の重量平均分子量 (M w) は、樹脂の研磨速度が向上し易い観点から、200以上が好ましく、1000以上がより好ましく、4000以上が更に好ましい。エーテル結合を有する水溶性高分子の重量平均分子量は、良好な保存安定性が得られる観点から、100000以下が好ましく、80000以下がより好ましく、50000以下が更に好ましい。

【 0 0 7 3 】

エーテル結合を有する水溶性高分子の重量平均分子量 (M w) は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C : G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y) を用いて、以下の条件で測定できる。

30

[条件]

試料：20 μ L

標準ポリエチレングリコール：ポリマー・ラボラトリー社製、標準ポリエチレングリコール (分子量：106、194、440、600、1470、4100、7100、10300、12600、23000)

検出器：昭和電工株式会社製、R I - モニター、商品名「S y o d e x - R I S E - 6 1」

40

ポンプ：株式会社日立製作所製、商品名「L - 6 0 0 0」

カラム：昭和電工株式会社製、商品名「G S - 2 2 0 H Q」、 「G S - 6 2 0 H Q」をこの順番で連結して使用

溶離液：0 . 4 m o l / L の塩化ナトリウム水溶液

測定温度：30

流速：1 . 0 0 m L / m i n

測定時間：4 5 m i n

【 0 0 7 4 】

エーテル結合を有する水溶性高分子の含有量は、樹脂の研磨速度が向上し易い観点から、研磨剤の全質量基準で、0 . 0 0 1 質量%以上が好ましく、0 . 0 0 5 質量%以上がよ

50

り好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、0.1質量%以上が特に好ましく、0.2質量%以上が極めて好ましく、0.3質量%以上が非常に好ましい。エーテル結合を有する水溶性高分子の含有量は、良好な保存安定性が得られ易い観点から、研磨剤の全質量基準で、5.00質量%以下が好ましく、2.00質量%以下がより好ましく、1.00質量%以下が更に好ましく、0.5質量%以下が特に好ましい。

【0075】

(有機溶媒)

本実施形態に係る研磨剤は、有機溶媒を含有する。研磨剤が有機溶媒を含有することにより、樹脂の研磨速度及び研磨剤の濡れ性を向上させることができる。有機溶媒としては、特に制限はないが、20で液状の溶媒が好ましい。100gの水(20)に対する有機溶媒の溶解度は、研磨剤を高濃縮化する観点から、30g以上が好ましく、50g以上がより好ましく、100g以上が更に好ましい。有機溶媒は、一種を単独で、又は、二種以上を組み合わせ使用できる。

10

【0076】

有機溶媒としては、炭酸エステル類、ラクトン類、グリコール類、グリコール類の誘導体等が挙げられる。炭酸エステル類としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が挙げられる。ラクトン類としては、ブチロラクトン、プロピオラクトン等が挙げられる。グリコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられる。グリコール類の誘導体としては、グリコールモノエーテル類、グリコールジエーテル類等が挙げられる。グリコールモノエーテル類としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。グリコールジエーテル類としては、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。有機溶媒としては、表面張力が低い観点から、グリコール類、及び、グリコール類の誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、表面張力が更に低い観点から、グリコールモノエーテル類がより好ましい。

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

有機溶媒の含有量は、樹脂に対する研磨剤の濡れ性が低下することを抑制する観点から、研磨剤の全質量基準で、0.500質量%以上が好ましく、1.000質量%以上がより好ましく、2.000質量%以上が更に好ましく、3.000質量%以上が特に好ましく、5.000質量%以上が極めて好ましい。有機溶媒の含有量は、分散安定性に優れる観点から、研磨剤の全質量基準で、20.000質量%以下が好ましく、15.000質量%以下がより好ましく、10.000質量%以下が更に好ましい。

【 0 0 7 8 】

(水)

本実施形態に係る研磨剤は水を含有する。水は、他の成分の分散媒、又は、溶媒として用いられる。水としては、他の成分の作用を阻害することを防止するために、不純物を可能な限り含有しないものが好ましい。具体的には、水としては、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後、フィルタを通して異物を除去した純水、超純水及び蒸留水からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

10

【 0 0 7 9 】

(添加剤)

本実施形態に係る添加剤は、研磨剤中の砥粒の分散性の向上、研磨剤の化学的安定性の向上、研磨速度の向上等の目的で、砥粒、エーテル結合を有する水溶性高分子、有機溶媒及び水以外の成分を更に含有してもよい。このような成分としては、酸成分、絶縁材料研磨抑制剤、防食剤、酸化剤、界面活性剤、消泡剤等の添加剤が挙げられる。添加剤の研磨剤中の含有量は、研磨剤の特性を損なわない範囲で任意に決定できる。

20

【 0 0 8 0 】

[酸成分]

本実施形態に係る研磨剤は、酸成分を含有してもよい。本実施形態に係る研磨剤が酸成分を含有することにより、研磨剤の液状安定性を高めることができると共に被研磨面を良好に平坦化できる。また、樹脂に加えて配線金属又はバリア金属を同時に研磨する場合において、酸成分は配線金属又はバリア金属の溶解を促し、配線金属又はバリア金属の研磨速度を向上させることができる。

【 0 0 8 1 】

また、酸成分を用いることによりpHを調整することもできる。pHを調整することにより、砥粒の電荷を正に調整することで、樹脂に対して良好な研磨速度を容易に得ることができる。

30

【 0 0 8 2 】

酸成分は、水系分散体の分散性及び安定性、並びに、樹脂、配線金属及びバリア金属の研磨速度を更に向上させることができる観点から、有機酸成分及び無機酸成分からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

【 0 0 8 3 】

有機酸成分としては、有機酸(アミノ酸を除く)、有機酸エステル、有機酸塩、アミノ酸等が挙げられる。有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、3-メチルフタル酸、4-メチルフタル酸、3-アミノフタル酸、4-アミノフタル酸、3-ニトロフタル酸、4-ニトロフタル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、p-トルエンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸、メチルスルホン酸、乳酸、イタコン酸、マレイン酸、キナルジン酸、アジピン酸、ピメリン酸等が挙げられる。有機酸エステルとしては、上記有機酸のエステル等が挙げられる。有機酸塩としては、上記有機酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ハロゲン化物等が挙げられる。アミノ酸としては、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グル

40

50

タミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン等が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

無機酸成分としては、無機酸、当該無機酸のアンモニウム塩、過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、クロム酸等が挙げられる。無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

例えば被研磨基板が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、上記酸成分の塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びハロゲン化物以外の塩が好ましい。

10

【 0 0 8 6 】

酸成分としては、実用的な研磨速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できる観点から、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸、アジピン酸、フタル酸、グリコール酸及びコハク酸からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。酸成分は、一種を単独で、又は、二種以上を組み合わせて使用できる。

【 0 0 8 7 】

酸成分の含有量は、樹脂、配線金属及びバリア金属の良好な研磨速度を得ることができる観点から、研磨剤の全質量基準で、0.001質量%以上が好ましく、0.002質量%以上がより好ましく、0.005質量%以上が更に好ましい。酸成分の含有量は、エッチングを抑制し被研磨面の荒れを低減し易くなる観点から、研磨剤の全質量基準で、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましい。

20

【 0 0 8 8 】

[絶縁材料研磨抑制剤]

本実施形態に係る研磨剤は、絶縁材料の研磨を抑制する成分として、絶縁材料研磨抑制剤（絶縁材料研磨抑制剤成分。例えば無機絶縁膜研磨抑制剤）を含有してもよい。研磨剤が絶縁材料研磨抑制剤を含有することにより、絶縁材料の研磨速度を抑制し、樹脂を絶縁材料に対して選択的に除去できる。

【 0 0 8 9 】

絶縁材料研磨抑制剤としては、例えば、アリルアミン系重合体が挙げられる。本明細書において「アリルアミン系重合体」とは、アリルアミン系化合物を含む単量体を重合して得られる構造単位を有する重合体として定義される。本明細書において「アリルアミン系化合物」とは、アリル基及びアミノ基を有する化合物として定義される。アリルアミン系重合体は、アリルアミン系化合物のみを重合して得られる構造単位を有していてもよく、アリルアミン系化合物と、アリルアミン系化合物以外の化合物とを共重合して得られる構造単位を有していてもよい。絶縁材料研磨抑制剤は、一種を単独で、又は、二種以上を組み合わせて使用できる。

30

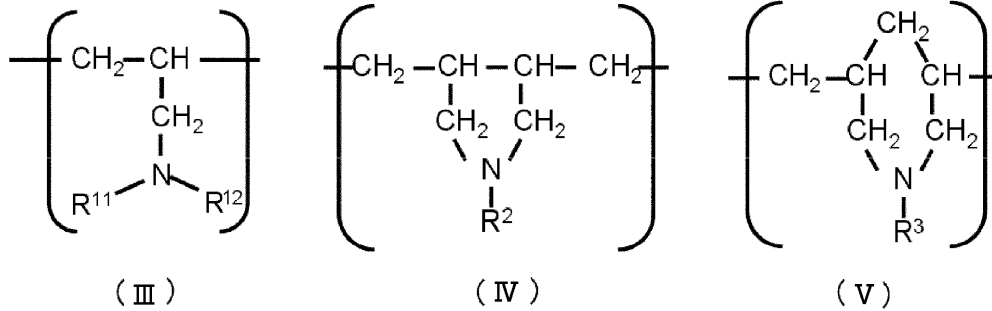
【 0 0 9 0 】

アリルアミン系重合体は、樹脂を絶縁材料に対して更に選択的に除去する観点から、当該重合体の分子中に、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される構造単位、下記一般式（ⅠⅤ）で表される構造単位、下記一般式（Ⅴ）で表される構造単位、下記一般式（ⅤⅠ）で表される構造単位、及び、下記一般式（ⅤⅠⅠ）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種を有することが好ましい。

40

【 0 0 9 1 】

【化3】

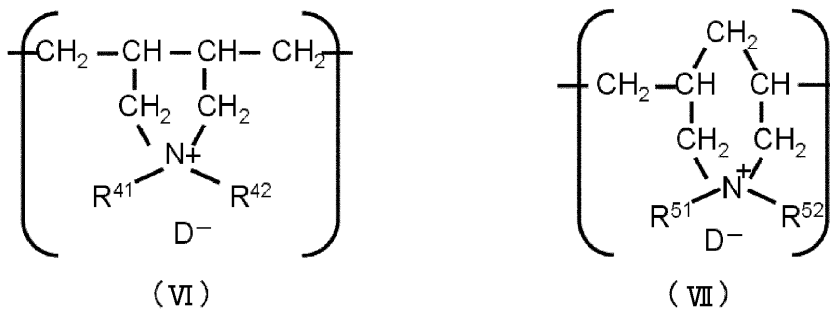


10

[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^2 及び R^3 は、各々独立に水素原子、アルキル基又はアラルキル基を示し、当該アルキル基及びアラルキル基は、水酸基を有していてもよく、アミノ基及び含窒素環は、各々独立に酸付加塩を形成していてもよく、 R^{11} 及び R^{12} は、互いに同一であっても異なってもよい。]

【0092】

【化4】



20

[式中、 R^{41} 及び R^{42} は、各々独立にアルキル基又はアラルキル基を示し、当該アルキル基及びアラルキル基は、水酸基を有していてもよく、 R^{51} 及び R^{52} は、各々独立にアルキル基又はアラルキル基を示し、 D^- は、一価の陰イオンを示す。 R^{41} 及び R^{42} は、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{51} 及び R^{52} は、互いに同一であっても異なってもよい。]

30

【0093】

アリルアミン系重合体に含まれる構造単位として、一般式 (III) ~ (VII) で表される構造単位は、一種単独であってもよく、二種以上であってもよい。一般式 (III) ~ (VII) で表される構造単位の分子中における総数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、5以上が好ましく、7以上がより好ましく、10以上が更に好ましい。ここで、一般式 (III) ~ (VII) で表される構造単位の分子中における総数は、研磨剤に含まれるアリルアミン系重合体の平均値である。

【0094】

一般式 (III)、(IV) 及び (V) における R^{11} 、 R^{12} 、 R^2 及び R^3 のアルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、1以上が好ましい。アルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、10以下が好ましく、7以下がより好ましく、5以下が更に好ましく、4以下が特に好ましい。

40

【0095】

R^{11} 、 R^{12} 、 R^2 及び R^3 のアルキル基は、水酸基を有していてもよい。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^2 及び R^3 のアルキル基としては、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、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、これらの水酸基付加物 (3-ヒドロキシプロピル基等) などが挙げられる。

50

【0096】

「アラルキル基」とは、アルキル基の水素原子の1つがアリアル基で置換されている基をいう。ここで、一般式(III)、(IV)及び(V)において、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^2 及び R^3 のアラルキル基を構成するアルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。アラルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、7~10が好ましい。

【0097】

R^{11} 、 R^{12} 、 R^2 及び R^3 のアラルキル基は、水酸基を有していてもよい。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルヘキシル基、これらの水酸基付加物等が挙げられる。

10

【0098】

一般式(III)中のアミノ基、並びに、一般式(IV)及び(V)中の含窒素環は酸付加塩を形成していてもよい。酸付加塩としては、塩酸塩、臭化水素酸塩、酢酸塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、アミド硫酸塩、メタンスルホン酸塩等が挙げられる。これらの中でも、絶縁材料に対する樹脂の更に高い研磨速度比が得られる観点から、塩酸塩、酢酸塩及びアミド硫酸塩からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

【0099】

R^{11} 、 R^{12} 、 R^2 及び R^3 は、前記の中でも、絶縁材料(例えば酸化珪素)との濡れ性が良好である観点から、水素原子、メチル基及びエチル基からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

20

【0100】

一般式(III)、(IV)又は(V)で表される構造単位を有するアリルアミン系重合体の中でも、絶縁材料に対する樹脂の更に高い研磨選択比が得られる観点から、アリルアミン重合体及びジアリルアミン重合体からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。同様の観点から、酸付加塩を含む構造単位としては、ジアリルアミン塩酸塩、メチルジアリルアミン塩酸塩、エチルジアリルアミン塩酸塩、メチルジアリルアミン酢酸塩及びメチルジアリルアミンアミド硫酸塩からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

【0101】

一般式(VI)及び(VII)における R^{41} 、 R^{42} 、 R^{51} 及び R^{52} のアルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。 R^{41} 及び R^{42} のアルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、1以上が好ましい。 R^{41} 及び R^{42} のアルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、10以下が好ましく、7以下がより好ましく、4以下が更に好ましい。 R^{51} 及び R^{52} のアルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、1以上が好ましい。 R^{51} 及び R^{52} のアルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、10以下が好ましく、7以下がより好ましく、4以下が更に好ましい。

30

【0102】

R^{41} 及び R^{42} のアルキル基は、水酸基を有していてもよい。 R^{41} 及び R^{42} のアルキル基としては、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、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、これらの水酸基付加物(3-ヒドロキシプロピル基等)などが挙げられる。

40

【0103】

R^{51} 及び R^{52} のアルキル基としては、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、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0104】

一般式(VI)及び(VII)における R^{41} 、 R^{42} 、 R^{51} 及び R^{52} のアラルキル基を構成するアルキル基は、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。アラルキル基の炭素数は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、7~10が好ましい。

50

【0105】

R⁴¹及びR⁴²のアラルキル基は、水酸基を有していてもよい。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、これらの水酸基付加物等が挙げられる。

【0106】

R⁵¹及びR⁵²のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等が挙げられる。

【0107】

R⁴¹、R⁴²、R⁵¹及びR⁵²は、前記の中でも、絶縁材料（例えば酸化珪素）との濡れ性が良好である観点から、メチル基、ベンジル基及びフェネチル基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基が好ましい。

10

【0108】

一般式(VI)及び(VII)におけるD⁻としては、Cl⁻、Br⁻、I⁻等のハロゲンイオン；メチルサルフェートイオン、エチルサルフェートイオン、ジメチルサルフェートイオン等のアルキルサルフェートイオンなどが挙げられる。

【0109】

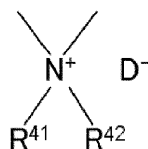
一般式(VI)において下記一般式(VIa)で表される部分構造、及び、一般式(VII)において下記一般式(VIIa)で表される部分構造としては、N,N-ジアルキルアンモニウム塩、N-アルキル-N-ベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。N,N-ジアルキルアンモニウム塩としては、N,N-ジアルキルアンモニウムハライド、N,N-ジアルキルアンモニウムアルキルサルフェート等が挙げられる。N,N-ジアルキルアンモニウムハライドとしては、N,N-ジメチルアンモニウムハライド、N,N-ジエチルアンモニウムハライド、N,N-ジプロピルアンモニウムハライド、N,N-ジブチルアンモニウムハライド等が挙げられる。N,N-ジアルキルアンモニウムアルキルサルフェートとしては、N,N-ジメチルアンモニウムメチルサルフェート、N,N-メチルエチルアンモニウムエチルサルフェート等が挙げられる。N-アルキル-N-ベンジルアンモニウム塩としては、N-メチル-N-ベンジルアンモニウムハライド、N-エチル-N-ベンジルアンモニウムハライド等のN-アルキル-N-ベンジルアンモニウムハライドなどが挙げられる。前記部分構造のハライドとしては、クロリド、プロミド、ヨージド等が挙げられる。これらの部分構造を有する構造単位の中でも、絶縁材料に対する樹脂の更に高い研磨速度比が得られる観点から、N,N-ジメチルアンモニウムクロリド及びN,N-メチルエチルアンモニウムエチルサルフェートからなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

20

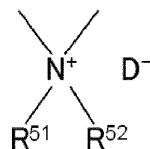
30

【0110】

【化5】



(VIa)



(VIIa)

40

【0111】

アリルアミン重合体は、アリルアミン系化合物と、アリルアミン系化合物以外の化合物とを共重合して得られる構造を有していてもよい。アリルアミン系重合体は、例えば、一般式(III)で表される構造単位、一般式(IV)で表される構造単位、及び、一般式(V)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種の構造単位を与える単量体と、アリルアミン系化合物以外の単量体とを共重合して得られる構造を有して

50

もよい。

【0112】

アリルアミン系重合体は、下記一般式(VIII)で表される構造単位、下記式(IX)で表される構造単位、下記一般式(X)で表される構造単位、及び、下記一般式(XI)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種を有していてもよい。例えば、アリルアミン系重合体は、一般式(III)で表される構造単位、一般式(IV)で表される構造単位、一般式(V)で表される構造単位、一般式(VI)で表される構造単位、及び、一般式(VII)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種の構造単位と、一般式(VIII)で表される構造単位、式(IX)で表される構造単位、一般式(X)で表される構造単位、及び、一般式(XI)で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも一種の構造単位とを有していてもよい。

10

【0113】

【化6】



[式(VIII)において、Qは、アルキレン基を示し、R⁶は、水素原子又はアルキル基を示し、nは、0~30の平均付加モル数を示す。]

【0114】

【化7】



20

【0115】

【化8】

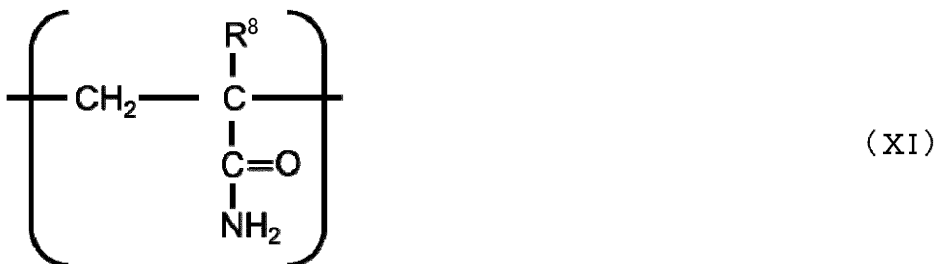


30

[式(X)において、R⁷は、水素原子又はアルキル基を示し、Y⁺は、陽イオンを示す。]

【0116】

【化9】



40

[式(XI)において、R⁸は、水素原子又はアルキル基を示す。]

【0117】

50

nが0のとき、一般式(V I I I)で表される構造単位を与える単量体としては、アリルアルコール等が挙げられる。nが1~30のとき、一般式(V I I I)で表される構造単位を与える単量体としては、(ポリ)オキシアルキレンモノアリルエーテル、(ポリ)オキシアルキレンモノアリルモノメチルエーテル等が挙げられる。この場合、前記Qで示されるアルキレン基としては、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、炭素数2~3の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基が好ましく、エチレン基、トリメチレン基及びプロピレン基からなる群より選択される少なくとも一種がより好ましい。アルキレン基は、一種を単独で、又は、二種以上を組み合わせて導入されてもよい。R⁶としては、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、水素原子及びメチル基からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

10

【0118】

一般式(V I I I)で表される構造単位を有するアリルアミン系重合体としては、絶縁材料に対する樹脂の研磨速度比が更に高くなる観点から、ジアリルメチルアミン塩酸塩アリルアルコール共重合体が好ましい。

【0119】

式(I X)で表される構造単位を与える単量体としては、二酸化硫黄等が挙げられる。式(I X)で表される構造単位を有するアリルアミン系重合体としては、絶縁材料に対する樹脂の更に高い研磨速度比が得られる観点から、ジアリルアミン塩酸塩二酸化硫黄共重合体が好ましい。

【0120】

一般式(X)におけるR⁷としては、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、水素原子及びメチル基からなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、水素原子がより好ましい。Y⁺としては、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン；水素イオン；アンモニウムイオンなどが挙げられる。

20

【0121】

一般式(X)で表される構造単位を与える単量体としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、メサコン酸、2-アリルマロン酸等が挙げられ、中でも、絶縁材料の研磨速度を低減し易い観点、及び、研磨剤中におけるアリルアミン系重合体の分散性が良好である観点から、マレイン酸が好ましい。

【0122】

一般式(X)で表される構造単位を有するアリルアミン系重合体としては、絶縁材料に対する樹脂の更に高い研磨速度比が得られる観点から、ジアリルアミン塩酸塩マレイン酸共重合体、及び、ジアリルアミンアミド硫酸塩マレイン酸共重合体からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

30

【0123】

一般式(X I)におけるR⁸としては、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、水素原子及びメチル基からなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、水素原子がより好ましい。一般式(X I)で表される構造単位を与える単量体としては、アクリルアミド等が挙げられる。

【0124】

一般式(X I)で表される構造単位を有するアリルアミン系重合体としては、絶縁材料に対する樹脂の更に高い研磨速度比が得られる観点から、ジアリルメチルアンモニウムクロリドアクリルアミド共重合体、及び、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドアクリルアミド共重合体からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

40

【0125】

アリルアミン系重合体としては、絶縁材料に対する樹脂の更に高い研磨速度比が得られる観点から、メチルジアリルアミンアミド硫酸塩重合体、アリルアミン重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドアクリルアミド共重合体、及び、ジアリルアミン塩酸塩二酸化硫黄共重合体からなる群より選択される少なくとも一種が好ましい。

【0126】

50

絶縁材料研磨抑制剤（アリルアミン系重合体等）の重量平均分子量（ M_w ）は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、500以上が好ましく、800以上がより好ましく、1000以上が更に好ましい。絶縁材料研磨抑制剤（アリルアミン系重合体等）の重量平均分子量は、粘度が過剰に高くなることが抑制されて良好な保存安定性が得られる観点から、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1500以下が更に好ましい。絶縁材料研磨抑制剤（アリルアミン系重合体等）の重量平均分子量は、GPCを用いて、エーテル結合を有する水溶性高分子の重量平均分子量と同様の条件で測定できる。

【0127】

絶縁材料研磨抑制剤の含有量は、絶縁材料の研磨速度を抑制し易い観点から、研磨剤の全質量基準で、0.001質量%以上が好ましく、0.003質量%以上がより好ましく、0.004質量%以上が更に好ましく、0.005質量%以上が特に好ましい。絶縁材料研磨抑制剤の含有量は、樹脂の研磨速度が低下することを抑制し易く、絶縁材料に対する樹脂の研磨速度比を高く保持し易い観点から、研磨剤の全質量基準で、0.400質量%以下が好ましく、0.300質量%以下がより好ましく、0.200質量%以下が更に好ましく、0.100質量%以下が特に好ましい。

【0128】

砥粒の含有量に対する絶縁材料研磨抑制剤の含有量の質量比（絶縁材料研磨抑制剤/砥粒）は、樹脂を絶縁材料に対して選択的に除去し易い観点から、0.002以上が好ましく、0.003以上がより好ましく、0.005以上が更に好ましい。砥粒の含有量に対する絶縁材料研磨抑制剤の含有量の質量比は、樹脂を良好な研磨速度で除去し易い観点から、0.400以下が好ましく、0.300以下がより好ましく、0.200以下が更に好ましい。

【0129】

[防食剤]

本実施形態に係る研磨剤は、防食剤（防食剤成分、金属防食剤）を含有してもよい。防食剤としては、特に制限はなく、金属材料に対する防食作用を有する化合物として従来公知の成分がいずれも使用可能である。防食剤としては、具体的には、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、ピラゾール化合物、ピリミジン化合物、イミダゾール化合物、グアニジン化合物、チアゾール化合物、テトラゾール化合物、トリアジン化合物及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選ばれる少なくとも一種を用いることができる。ここで、「化合物」とは、その骨格を有する化合物の総称であり、例えば「トリアゾール化合物」とは、トリアゾール骨格を有する化合物を意味する。防食剤としては、トリアゾール骨格を有するトリアゾール化合物が好ましい。防食剤は、一種を単独で、又は、二種以上を組み合わせて使用できる。

【0130】

トリアゾール化合物としては、例えば、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾール、4-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾールメチルエステル（1H-ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸メチル）、4-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾールブチルエステル（1H-ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸ブチル）、4-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾールオクチルエステル（1H-ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸オクチル）、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル][1,2,4-トリアゾリル-1-メチル][2-エチルヘキシル]アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ピス〔（1-ベンゾトリアゾリル）メチル〕ホスホン酸、3H-1,2,3-トリアゾロ〔4,5-b〕ピリジン-3-オール、1H-1,2,3-トリアゾロ〔4,5-b〕ピリジン、1-アセチル-1H-1,2,3-トリアゾロ〔4,5-b〕ピリジン、1,2,4-トリアゾ

10

20

30

40

50

ロ [1 , 5 - a] ピリミジン、 2 - メチル - 5 , 7 - ジフェニル - [1 , 2 , 4] トリアゾロ [1 , 5 - a] ピリミジン、 2 - メチルサルファニル - 5 , 7 - ジフェニル - [1 , 2 , 4] トリアゾロ [1 , 5 - a] ピリミジン、 2 - メチルサルファニル - 5 , 7 - ジフェニル - 4 , 7 - ジヒドロ - [1 , 2 , 4] トリアゾロ [1 , 5 - a] ピリミジン等が挙げられる。なお、一分子中にトリアゾール骨格と、それ以外の骨格とを有する化合物は、トリアゾール化合物に分類するものとする。

【 0 1 3 1 】

ピリジン化合物としては、 8 - ヒドロキシキノリン、プロチオナミド、 2 - ニトロピリジン - 3 - オール、ピリドキサミン、ニコチンアミド、イプロニアジド、イソニコチン酸、ベンゾ [f] キノリン、 2 , 5 - ピリジンジカルボン酸、 4 - スチリルピリジン、アナバシン、 4 - ニトロピリジン - 1 - オキシド、ピリジン - 3 - 酢酸エチル、キノリン、 2 - エチルピリジン、キノリン酸、シトラジン酸、ピリジン - 3 - メタノール、 2 - メチル - 5 - エチルピリジン、 2 - フルオロピリジン、ペンタフルオロピリジン、 6 - メチルピリジン - 3 - オール、ピリジン - 2 - 酢酸エチル、 3 - ヒドロキシピリジン等が挙げられる。

10

【 0 1 3 2 】

ピラゾール化合物としては、ピラゾール、 1 - アリル - 3 , 5 - ジメチルピラゾール、 3 , 5 - ジ (2 - ピリジル) ピラゾール、 3 , 5 - ジイソプロピルピラゾール、 3 , 5 - ジメチル - 1 - ヒドロキシメチルピラゾール、 3 , 5 - ジメチル - 1 - フェニルピラゾール、 3 , 5 - ジメチルピラゾール、 3 - アミノ - 5 - ヒドロキシピラゾール、 4 - メチルピラゾール、 N - メチルピラゾール、 3 - アミノピラゾール、 3 - アミノピラゾール等が挙げられる。

20

【 0 1 3 3 】

ピリミジン化合物としては、ピリミジン、 1 , 3 - ジフェニル - ピリミジン - 2 , 4 , 6 - トリオン、 1 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロピリミジン、 2 , 4 , 5 , 6 - テトラアミノピリミジンサルフェイト、 2 , 4 , 5 - トリヒドロキシピリミジン、 2 , 4 , 6 - トリアミノピリミジン、 2 , 4 , 6 - トリクロロピリミジン、 2 , 4 , 6 - トリメトキシピリミジン、 2 , 4 , 6 - トリフェニルピリミジン、 2 , 4 - ジアミノ - 6 - ヒドロキシルピリミジン、 2 , 4 - ジアミノピリミジン、 2 - アセトアミドピリミジン、 2 - アミノピリミジン、 4 - アミノピラゾロ [3 , 4 - d] ピリミジン、 1 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 - ヘキサヒドロ - 2 H - ピリミド [1 , 2 - a] ピリミジン等が挙げられる。なお、一分子中にピリミジン骨格と、それ以外の骨格 (トリアゾール骨格を除く) とを有する化合物は、ピリミジン化合物に分類するものとする。

30

【 0 1 3 4 】

イミダゾール化合物としては、 1 , 1 ' - カルボニルピス - 1 H - イミダゾール、 1 , 1 ' - オキサリルジイミダゾール、 1 , 2 , 4 , 5 - テトラメチルイミダゾール、 1 , 2 - ジメチル - 5 - ニトロイミダゾール、 1 , 2 - ジメチルイミダゾール、 1 - (3 - アミノプロピル) イミダゾール、 1 - ブチルイミダゾール、 1 - エチルイミダゾール、 1 - メチルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。

【 0 1 3 5 】

グアニジン化合物としては、 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルグアニジン、 1 , 2 , 3 - トリフェニルグアニジン、 1 , 3 - ジ - o - トリルグアニジン、 1 , 3 - ジフェニルグアニジン等が挙げられる。

40

【 0 1 3 6 】

チアゾール化合物としては、 2 - メルカプトベンゾチアゾール、 2 , 4 - ジメチルチアゾール等が挙げられる。

【 0 1 3 7 】

テトラゾール化合物としては、テトラゾール、 5 - メチルテトラゾール、 5 - アミノ - 1 H - テトラゾール、 1 - (2 - ジメチルアミノエチル) - 5 - メルカプトテトラゾール等が挙げられる。

50

【 0 1 3 8 】

トリアジン化合物としては、3, 4 - ジヒドロ - 3 - ヒドロキシ - 4 - オキソ - 1, 2, 4 - トリアジン等が挙げられる。

【 0 1 3 9 】

防食剤の含有量は、金属材料の腐食及び表面荒れを抑制できる観点から、研磨剤の全質量基準で、0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、0.02質量%以上が更に好ましく、0.05質量%以上が特に好ましく、0.1質量%以上が極めて好ましい。防食剤の含有量は、金属材料の良好な研磨速度を得ることができる観点から、研磨剤の全質量基準で、10質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましく、0.3質量%以下が特に好ましい。

10

【 0 1 4 0 】

防食剤は、銅系金属又はコバルト系金属等の配線金属に対して保護膜を形成することで、配線金属のエッチングを抑制し被研磨面の荒れを低減し易くすることができる。

【 0 1 4 1 】

このような効果を好適に得る観点から、防食剤としては、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、イミダゾール化合物、テトラゾール化合物、トリアジン化合物及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、3H - 1, 2, 3 - トリアゾロ [4, 5 - b] ピリジン - 3 - オール、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、1H - 1, 2, 3 - トリアゾロ [4, 5 - b] ピリジン、ベンゾトリアゾール、3 - ヒドロキシピリジン、ベンズイミダゾール、5 - アミノ - 1H - テトラゾール、3, 4 - ジヒドロ - 3 - ヒドロキシ - 4 - オキソ - 1, 2, 4 - トリアジン及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましい。

20

【 0 1 4 2 】

研磨剤における防食剤の含有量に対する酸成分の含有量の質量比（酸成分 / 防食剤）は、エッチング速度と研磨速度とを良好に制御する観点から、10 / 1 ~ 1 / 5の範囲が好ましく、7 / 1 ~ 1 / 5の範囲がより好ましく、5 / 1 ~ 1 / 5の範囲が更に好ましく、5 / 1 ~ 1 / 1の範囲が特に好ましい。

【 0 1 4 3 】

〔酸化剤〕

本実施形態に係る研磨剤は、酸化剤（酸化剤成分、金属酸化剤）を含有してもよい。研磨剤が酸化剤を含有することで金属材料（配線金属、バリア金属等。例えば金属層）の研磨速度を向上させることができる。酸化剤は、特に制限はなく、通常用いられる酸化剤から適宜選択することができる。具体的には、酸化剤としては、過酸化水素、ペルオキソ硫酸塩、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、これらの中でも過酸化水素が好ましい。なお、上記酸成分である硝酸を酸化剤として用いてもよい。酸化剤は、一種を単独で、又は、二種以上を組み合わせ使用できる。

30

【 0 1 4 4 】

酸化剤の含有量は、金属材料の酸化が不十分となり金属材料の研磨速度が低下することを防ぐ観点から、研磨剤の全質量基準で、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.07質量%以上が更に好ましく、0.09質量%以上が特に好ましく、0.1質量%以上が極めて好ましい。酸化剤の含有量は、被研磨面に荒れが生じることを抑制できると共にディッシングを小さく抑えることができる観点から、研磨剤の全質量基準で、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましい。なお、過酸化水素水のように一般に水溶液として入手できる酸化剤を用いる場合、当該水溶液中に含まれる酸化剤の含有量が研磨剤において前記範囲になるように酸化剤の含有量を調整できる。

40

【 0 1 4 5 】

（pH調整剤及び研磨剤のpH）

本実施形態に係る研磨剤のpHは、十分な機械的研磨力が得られ易く、樹脂の研磨速度が更に向上する観点から、1.0以上が好ましく、1.5以上がより好ましく、2.0以

50

上が更に好ましく、2.3以上が特に好ましく、2.5以上が極めて好ましい。研磨剤のpHは、砥粒の良好な分散安定性が得られる観点から、8.0以下が好ましく、5.0以下がより好ましく、4.0以下が更に好ましく、3.5以下が特に好ましい。pHは液温25におけるpHと定義する。

【0146】

本実施形態に係る研磨剤は、pH調整剤(pH調整剤成分)を含有していてもよい。pH調整剤を用いることにより、研磨剤のpHを容易に調整することができる。pH調整剤としてはアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)等の塩基成分が挙げられる。なお、前記酸成分等により研磨剤のpHを調整することもできる。

10

【0147】

研磨剤のpHは、一般的なガラス電極を用いたpHメーターによって測定できる。具体的には、例えば、株式会社堀場製作所の商品名:Model(F-51)を使用できる。フタル酸塩pH標準液(pH4.01)と、中性リン酸塩pH標準液(pH6.86)と、ホウ酸塩pH標準液(pH9.18)とをpH標準液として用い、pHメーターを3点校正した後、pHメーターの電極を研磨剤に入れて、2min以上経過して安定した後の値を測定することによりpHの測定値が得られる。このとき、標準緩衝液及び研磨剤の液温は、例えば25である。

【0148】

[界面活性剤]

研磨剤は、界面活性剤(界面活性剤成分)を含有していてもよい。界面活性剤としては、水溶性陰イオン性界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤、水溶性陽イオン性界面活性剤等が挙げられる。水溶性陰イオン性界面活性剤としては、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ラウロイルサルコシン塩等が挙げられる。水溶性非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート等が挙げられる。水溶性陽イオン性界面活性剤としては、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩、ミリスチルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられる。これらの中でも、界面活性剤としては、水溶性陰イオン性界面活性剤が好ましい。特に、共重合成分としてアンモニウム塩又はテトラメチルアンモニウム塩を用いて得られた高分子分散剤等の水溶性陰イオン性界面活性剤の少なくとも一種を使用することがより好ましい。界面活性剤は、一種を単独で、又は、二種以上を組み合わせ使用できる。界面活性剤の含有量は、研磨剤の全質量基準で例えば0.0001~0.1質量%である。

20

30

【0149】

研磨剤に含まれる各成分の配合方法及び研磨剤の希釈方法は、特に制限はなく、例えば、翼式攪拌機による攪拌、又は、超音波分散等で各成分を分散又は溶解させることができる。水に対する各成分の混合順序は限定されない。

40

【0150】

本実施形態に係る研磨剤は、砥粒と、エーテル結合を有する水溶性高分子と、有機溶媒と、水とを少なくとも含む一液式研磨剤として保存してもよく、スラリー(第一の液)と、添加液(第二の液)とを有する複数液式研磨剤として保存してもよい。複数液式研磨剤は、スラリーと添加液とを混合して前記研磨剤となるように前記研磨剤の構成成分がスラリーと添加液とに分けられる。スラリーは、例えば、砥粒及び水を少なくとも含む。添加液は、例えば、エーテル結合を有する水溶性高分子、有機溶媒及び水を少なくとも含む。絶縁材料研磨抑制剤、防食剤、酸化剤、界面活性剤、消泡剤等の添加剤は、スラリー及び添加液のうち添加液に含まれることが好ましい。なお、研磨剤の構成成分は、三液以上に分けて保

50

存してもよい。

【 0 1 5 1 】

複数液式研磨剤においては、研磨直前又は研磨時にスラリ及び添加液が混合されて研磨剤が調製されてもよい。複数液式研磨剤におけるスラリと添加液とをそれぞれ研磨定盤上へ供給し、研磨定盤上においてスラリ及び添加液が混合されて得られる研磨剤を用いて被研磨面を研磨してもよい。

【 0 1 5 2 】

< 研磨剤用貯蔵液 >

本実施形態に係る研磨剤用貯蔵液は、前記研磨剤を得るための貯蔵液であり、研磨剤用貯蔵液を水で希釈することにより前記研磨剤が得られる。研磨剤用貯蔵液は、水の量を使用時よりも減じて保管されており、使用前又は使用時に水で希釈されて前記研磨剤として用いられる。研磨剤用貯蔵液は、水の含有量が前記研磨剤よりも少ない点で前記研磨剤と異なっている。希釈倍率は、例えば 1 . 5 倍以上である。

【 0 1 5 3 】

< 研磨方法 >

本実施形態に係る研磨方法は、研磨剤を用いて、樹脂を有する基体を C M P して、樹脂の少なくとも一部を除去する研磨工程を備えている。本実施形態に係る研磨方法では、樹脂を有する基体を研磨する。基体は、例えば、表面に凹部及び凸部を有する基板上に形成された樹脂を有する。基体は、例えば、配線板であってよい。

【 0 1 5 4 】

本実施形態に係る研磨方法は、例えば、研磨工程として、一液式研磨剤を用いて基体を C M P して、樹脂の少なくとも一部を除去する C M P 工程を備えていてもよく、複数液式研磨剤におけるスラリと添加液とを混合して得られる研磨剤を用いて基体を C M P して、樹脂の少なくとも一部を除去する C M P 工程を備えていてもよく、研磨剤用貯蔵液を水で希釈して得られる研磨剤を用いて基体を C M P して、樹脂の少なくとも一部を除去する C M P 工程を備えていてもよい。C M P 工程では、例えば、樹脂を研磨して絶縁材料が露出したときに研磨が停止されてもよい。

【 0 1 5 5 】

本実施形態に係る研磨方法は、C M P 工程の前に、樹脂を有する基体を用意する工程を備えていてもよい。

【 0 1 5 6 】

複数液式研磨剤を用いる場合、本実施形態に係る研磨方法は、C M P 工程の前に、複数液式研磨剤におけるスラリと添加液とを混合して研磨剤を得る研磨剤調製工程を備えていてもよい。研磨剤用貯蔵液を用いる場合、本実施形態に係る研磨方法は、C M P 工程の前に、研磨剤用貯蔵液を水で希釈して研磨剤を得る研磨剤調製工程を備えていてもよい。

【 0 1 5 7 】

C M P 工程では、例えば、基体の被研磨面を研磨定盤の研磨布（研磨パッド）に押しあて、被研磨面と研磨布との間に研磨剤を供給して、基体の裏面（被研磨面と反対の面）に所定の圧力を加えた状態で、基体を研磨定盤に対して相対的に動かすことにより被研磨面を研磨する。

【 0 1 5 8 】

研磨装置としては、例えば、回転数を変更可能なモータ等が取り付けると共に研磨布を貼り付け可能な定盤と、基体を保持するホルダーとを有する一般的な研磨装置を使用できる。研磨布としては、特に制限はないが、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂等が使用できる。研磨条件に特に制限はないが、基体が飛び出さないように定盤の回転速度は 2 0 0 回 / m i n 以下の低回転が好ましい。例えば、研磨している間、研磨布には研磨剤をポンプ等で連続的に供給する。研磨剤の供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨剤で覆われると共に、研磨の進行により生じる生成物が連続的に排出されることが好ましい。

【 0 1 5 9 】

研磨布の表面状態を常に同一にしてCMPを行うために、本実施形態に係る研磨方法は、CMP工程の前に研磨布のコンディショニング工程を備えることが好ましい。例えば、ダイヤモンド粒子のついたドレッサを用いて、少なくとも水を含む液で研磨布のコンディショニングを行う。本実施形態に係る研磨方法は、CMP工程後に、基体洗浄工程を備えることが好ましい。研磨終了後の基体は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて、基体上に付着した水滴を払い落としてから、乾燥させることが好ましい。また、市販の洗浄液を基体表面に流しつつ、ポリウレタンでできたブラシを回転させながら当該ブラシを基体に一定の圧力で押し付けて基体上の付着物を除去する、公知の洗浄方法により洗浄した後に乾燥させることがより好ましい。

【0160】

本実施形態に係る研磨剤によれば、樹脂を有する基体をCMPして、樹脂の少なくとも一部を除去できる。このような特長を利用した用途としては、例えば、ダブルパターンング用途が挙げられる。図2を用いて本実施形態に係る研磨方法を説明する。

【0161】

まず、基板11と、所定のパターンを有すると共に基板11上に形成された酸化珪素12と、を有する基体を用意する(図2(a))。基板11及び酸化珪素12上に樹脂13を塗布及び硬化して形成する(図2(b))。樹脂13の表面には、酸化珪素12のパターンと同様のパターンが形成される。このような樹脂13は、一般に犠牲膜と称されることもある。

【0162】

次に、酸化珪素12が露出するまで樹脂13の表層部をCMPして、酸化珪素12の表面及び樹脂13の表面により構成される表面を平坦化する(図2(c))。CMPプロセスにより十分に平坦化された基体の表面は、フォトレジスト塗布時に形成される凹凸が少なく、焦点深度が低下し難いと共に歩留まりが低下し難い。また、酸化珪素12が露出した後に酸化珪素12が研磨されることが抑えられるため、基体の表面を均一に仕上げることができる。なお、図2(c)の工程の後、フォトレジスト塗布前に反射防止膜(BARC膜)を形成してもよい。

【0163】

続いて、フォトレジスト14を酸化珪素12及び樹脂13の表面に均一に塗布する(図2(d))。そして、露光装置を用いてマスクパターンをフォトレジスト14に転写する。パターン転写後の基体を熱処理した後、フォトレジスト14の不要な部分を除去するために現像処理する(図2(e))。

【0164】

次に、プラズマ化したガス等を用いたドライエッチングにより、酸化珪素12におけるフォトレジスト14間に露出した部分を除去する(図2(f))。そして、エタノールアミン類及び有機溶媒を組み合わせた溶液等を用いてフォトレジスト14を剥離処理する(図2(g))。さらに、ウェットエッチングにより樹脂13を除去する(図2(h))。以上により、酸化珪素12の初期パターン(図2(a))のピッチの半分のラインアンドスペースのパターンが形成される。

【0165】

樹脂の研磨速度は、ダブルパターンング用途に好適である観点から下記の研磨速度が好ましい。樹脂の研磨速度は、研磨時間を短縮する観点から、100nm/min以上が好ましく、110nm/min以上がより好ましく、140nm/min以上が更に好ましく、150nm/min以上が特に好ましい。樹脂の研磨速度は、樹脂の凹部の過剰な研磨が進むことが抑制されて平坦性が更に向上する観点、及び、研磨時間を調整することが容易である観点から、1000nm/min以下が好ましく、800nm/min以下がより好ましい。

【実施例】

【0166】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明の技術的思想を逸脱しない

10

20

30

40

50

限り、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。例えば、研磨剤の材料の種類及びその配合比率は、本実施例記載の種類及び比率以外の種類及び比率でも構わないし、研磨対象の組成及び構造も、本実施例記載の組成及び構造以外の組成及び構造でも構わない。

【0167】

< 研磨剤の調製 >

(実施例1)

エーテル結合を有する水溶性高分子としてA1(ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル、阪本薬品工業株式会社製、商品名:SC-P1000、重量平均分子量:1000)0.300質量部と、有機溶媒としてプロピレングリコールモノプロピルエーテル5.000質量部と、酸成分としてリンゴ酸を容器に入れた。さらに、超純水X質量部を注いだ後に攪拌して各成分を溶解させた。次に、平均粒径(平均二次粒径)が70nmであるコロイダルシリカ1を3.000質量部添加して研磨剤100質量部を得た。砥粒の表面は、研磨剤中において正に帯電していた。なお、超純水の配合量X質量部は、研磨剤が100質量部になるよう計算して調整した。実施例1の研磨剤のpHは2.5であり、砥粒のゼータ電位は14mVであった。

10

【0168】

(実施例2~18、比較例1~5)

砥粒、エーテル結合を有する水溶性高分子、有機溶媒及び酸成分の種類並びに含有量を表1~3に示されるとおりに変更した以外は、実施例1と同様の方法で研磨剤を調製した。実施例18では、防食剤としてベンゾトリアゾールを用い、酸化剤として30質量%の過酸化水素水を用いた。表1~3の各成分の量は、研磨剤の全質量を基準とした含有量(単位:質量%)である。なお、表1~3中の砥粒、エーテル結合を有する水溶性高分子及び有機溶媒の詳細をそれぞれ表4~6に示す。

20

【0169】

< 研磨剤のpH測定 >

研磨剤のpHは下記の条件で測定した。結果を表1~3に示す。

測定温度:25±5

測定装置:株式会社堀場製作所の商品名:Model(F-51)

測定方法:フタル酸塩pH標準液(pH4.01)と、中性リン酸塩pH標準液(pH6.86)と、ホウ酸塩pH標準液(pH9.18)とをpH標準液として用い、pHメーターを3点校正した後、pHメーターの電極を研磨剤に入れて、2min以上経過して安定した後のpHを前記測定装置により測定した。

30

【0170】

< ゼータ電位の測定 >

ゼータ電位測定装置は、ベックマンコールター社製の商品名:DELSA NANO Cを用いた。ゼータ電位測定装置において測定サンプルの散乱強度が $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^4$ cpsとなるように研磨剤を純水で希釈してサンプルを得た。その後、得られたサンプルをゼータ電位測定用セルに入れてゼータ電位を測定した。結果を表1~3に示す。

40

【0171】

< 研磨特性の評価 >

被研磨対象の基体(樹脂膜を有する樹脂基板)として、厚み200nmの膜状の複素環含有樹脂をシリコン基板上に形成して得られる基体、及び、厚み200nmの膜状のポリイミド樹脂をシリコン基板上に形成して得られる基体を用いた。上記で調製した研磨剤を用いて、下記研磨条件にて60秒間樹脂膜を化学機械研磨した。なお、ポリイミド樹脂の研磨は、実施例1~5、9~10、15~18及び比較例1~2において行った。

【0172】

[基板研磨条件]

研磨装置:片面用研磨機(アブライドマテリアルズ製、商品名MIRRA)

50

研磨布：スウェード状発泡ポリウレタン樹脂製研磨布

定盤回転数：93回/min

ヘッド回転数：87回/min

研磨圧力：14kPa

研磨剤の供給量：200mL/min

【0173】

上記研磨工程で研磨した樹脂基板の被研磨面にスポンジブラシ（ポリビニルアルコール系樹脂製）を押し付け、蒸留水を被研磨面に供給しながら基体とスポンジブラシを回転させ、60秒間洗浄した。次に、スポンジブラシを取り除き、基体の被研磨面に蒸留水を60秒間供給した。最後に、基体を高速で回転させることで蒸留水を弾き飛ばして基体を乾燥した。

10

【0174】

研磨速度は、研磨前後における樹脂膜の膜厚を測定して得られる膜厚差から算出した。膜厚の測定には、膜厚測定装置（大日本スクリーン製造株式会社製、商品名：ラムダエース、VL-M8000LS）を用いた。結果を表1～3に示す。

【0175】

【表1】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
砥粒	コロイダルシリカ1	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
	A1	0.300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A2	-	0.300	-	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	0.300	-	-	-	-	-	-	-
	A4	-	-	-	0.300	-	-	-	-	-	-
	A5	-	-	-	-	0.300	0.300	0.300	0.300	-	-
	A6	-	-	-	-	-	-	-	-	0.300	-
	A7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.300
有機溶媒	有機溶媒1	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
酸成分		リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸
ゼータ電位(mV)		14	14	14	14	14	15	14	10	14	14
研磨剤のpH		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.3	2.7	3.2	2.5	2.5
複素環含有樹脂の研磨速度(nm/min)		120	110	100	130	150	140	160	140	150	140
ポリアミド樹脂の研磨速度(nm/min)		320	310	280	330	340	-	-	-	330	300

20

【0176】

【表2】

項目		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
砥粒	コロイダルシリカ1	3.000	3.000	3.000	3.000	-	3.000	3.000	3.000
	コロイダルシリカ2	-	-	-	-	3.000	-	-	-
エーテル結合を有する水溶性高分子	A5	0.100	0.050	0.020	0.010	0.300	0.300	0.300	0.300
有機溶媒	有機溶媒1	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	-	-	5.000
	有機溶媒2	-	-	-	-	-	5.000	-	-
	有機溶媒3	-	-	-	-	-	-	5.000	-
酸成分		リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸
防食剤	ベンゾトリアゾール	-	-	-	-	-	-	-	0.100
酸化剤	30%過酸化水素水	-	-	-	-	-	-	-	0.300
ゼータ電位(mV)		14	14	14	14	14	14	14	14
研磨剤のpH		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
複素環含有樹脂の研磨速度(nm/min)		150	130	110	100	120	160	160	150
ポリアミド樹脂の研磨速度(nm/min)		-	-	-	-	310	350	340	340

30

40

【0177】

【表 3】

項目		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
砥粒	コロイダルシリカ1	-	3,000	3,000	3,000	-
	コロイダルシリカ3	-	-	-	-	3,000
エーテル結合を有する水溶性高分子	A5	0.300	-	0.300	0.300	0.300
有機溶媒	有機溶媒1	5,000	5,000	-	5,000	5,000
酸成分		リンゴ酸	リンゴ酸	リンゴ酸	-	リンゴ酸
ゼータ電位 (mV)		-	14	14	-40	10
研磨剤のpH		2.5	2.5	2.5	8.3	3.0
複素環含有樹脂の研磨速度 (nm/min)		0	30	50	20	20
ポリイミド樹脂の研磨速度 (nm/min)		0	70	-	-	-

10

【 0 1 7 8 】

【表 4】

砥粒	平均粒径 (nm)
コロイダルシリカ1	70
コロイダルシリカ2	50
コロイダルシリカ3	20

20

【 0 1 7 9 】

【表 5】

略称	物質名	重量平均分子量	製造会社
A1	ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル	1000	阪本薬品工業株式会社
A2	ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル	750	阪本薬品工業株式会社
A3	ポリグリセリン	310	阪本薬品工業株式会社
A4	ポリグリセリン	3000	株式会社ダイセル化学
A5	デキストリン	4100	三和澱粉工業株式会社
A6	デキストリン	100000	三和澱粉工業株式会社
A7	クラスターデキストリン	400000	日本食品化工株式会社

30

【 0 1 8 0 】

【表 6】

略称	物質名
有機溶媒1	プロピレングリコールモノプロピルエーテル
有機溶媒2	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
有機溶媒3	ジプロピレングリコール

40

【 0 1 8 1 】

表 1 ~ 3 に示されるとおり、実施例及び比較例を比較すると、正電荷を有し且つ平均粒径が 20 nm より大きい砥粒と、エーテル結合を有する水溶性高分子と、有機溶媒と、水とを含有する研磨剤を用いることにより、良好な樹脂の研磨速度が得られることがわかる。実施例 1 ~ 10 を比較すると、エーテル結合を有する水溶性高分子の中でも、重量平均分子量が 4000 以上の水溶性高分子を用いる場合に樹脂の研磨速度が速いことがわかる。実施例 5、11 ~ 14 を比較すると、エーテル結合を有する水溶性高分子の含有量が 0.010 質量% 以上である場合に樹脂の研磨速度が速いことがわかる。

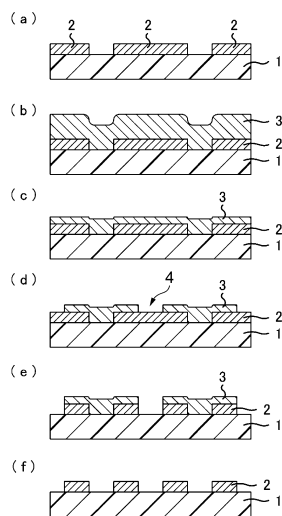
【符号の説明】

【 0 1 8 2 】

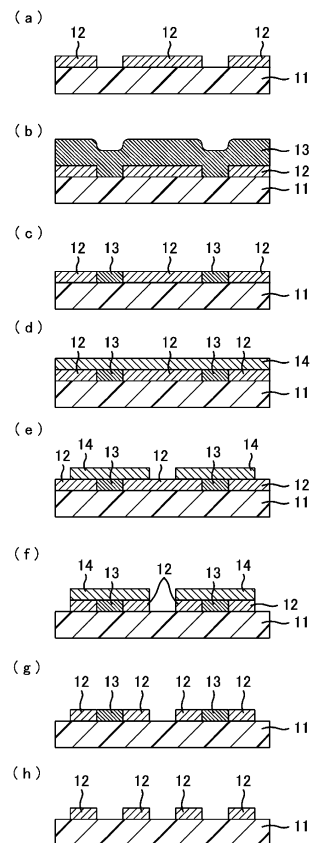
50

1、1 1 ... 基板、2、1 2 ... 酸化珪素、3、1 4 ... フォトレジスト、4 ... 溝部、1 3 ... 樹脂。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 花野 真之
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 西山 雅也
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 郷 豊
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 桜井 治彰
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 岩野 友洋
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開2010-056199(JP,A)
特開2011-060888(JP,A)
特開2010-080842(JP,A)
特表2008-541158(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K	3/14
B24B	37/00
H01L	21/304
C09G	1/02