明　細　書

発明の名称 ： 研磨用スラリー

関連出願の相互参照

[0001] 本願は、日本国特願２０１９－２３８６２８号の優先権を主張し、引用によって本願明細書の記載に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、研磨用スラリーに関する。

背景技術

[0003] 従来、プリント基板として、以下のようにして作製されたものが知られている。

まず樹脂シートに溝パターンを形成する。次に、この溝パターンに銅又は銅合金を埋め込むように樹脂シート上に銅又は銅合金を積層させて銅層を形成する。そして、樹脂シートで形成された樹脂層に余分に積層された銅層を化学機械研磨（ＣＭＰ）によって除去することで、前記溝パターンに銅又は銅合金が埋め込まれたプリント基板を得る。

このような樹脂を含む被研磨物の研磨に用いる研磨用スラリーとしては、例えば、シリカ砥粒を含有する研磨用スラリーが知られている（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許第５４５９４６６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、ＣＭＰ等の研磨において効率的に研磨するという観点から、研磨レートが高いことが望まれうる。

しかし、樹脂を含む被研磨物を高い研磨レートで研磨可能な研磨用スラリーについては、これまで検討が十分になされていない。

[0006] そこで、本発明は、樹脂を含む被研磨物を研磨する際に高い研磨レートでの研磨を可能にする研磨用スラリーを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが鋭意研究したところ、コロイダルシリカの複数の１次粒子で構成された凝集粒子を含むシリカ砥粒を含み、該１次粒子との大きさが所定の関係となるアルミナ砥粒を更に含有することにより、樹脂を含む被研磨物に対する研磨レートを高めることができることを見出し、本発明を想到するに至った。

[0008] すなわち、本発明に係る研磨用スラリーは、樹脂を含む被研磨物を研磨する研磨用スラリーであって、

アルミナ砥粒と、シリカ砥粒とを含有し、

前記シリカ砥粒は、コロイダルシリカの複数の１次粒子で構成された凝集粒子を含み、

前記１次粒子の平均粒子径が前記アルミナ砥粒のメジアン径よりも小さい。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、シリカ砥粒に含まれる凝集粒子の様子を示した概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の一実施形態について説明する。

[0011] 本実施形態に係る研磨用スラリーは、樹脂を含む被研磨物を研磨する研磨用スラリーである。

前記被研磨物は、本実施形態においては、プリント基板、モジュール基板、パッケージ基板などであり得る。

すなわち、本実施形態の前記被研磨物は、研磨用スラリーによって研磨される被研磨面が樹脂だけで構成されていても、樹脂と金属とで構成されていてもよい。

[0012] 以下では、銅又は銅合金で形成された金属領域と、且つ、該金属領域に隣接して樹脂で形成された樹脂領域とを被研磨面に備えている被研磨物を研磨

するのに用いられる研磨用スラリーを例に説明する。

[0013] 前記被研磨物は、樹脂層を有し、該樹脂層には溝が形成され、該溝には銅又は銅合金を有する。

前記被研磨物は、レーザー光を用いて樹脂シートに溝を形成することで溝パターンを形成し、該溝に銅又は銅合金をメッキすることにより得ることができる。

本実施形態に係る研磨用スラリーは、メッキにおいて余分な銅又は銅合金が付着している被研磨物の表面を平坦な状態に研磨するのに用いられる。

前記樹脂シートを形成する材料としては、例えば、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂等が挙げられる。また、該材料としては、例えば、樹脂と、シリカフィラー等の無機フィラーとが混合されたものも挙げられる。樹脂とシリカフィラーとが混合されたものとしては、例えば、樹脂を５～９５質量％含有し、シリカフィラーを５～９５質量％含有するものが挙げられる。

本実施形態の研磨用スラリーによって研磨される前記被研磨物は、レーザー光が照射される前の該材料だけで構成された樹脂シートであり得る。

[0014] また、本実施形態に係る研磨用スラリーは、アルミナ砥粒と、シリカ砥粒とを含有し、前記シリカ砥粒は、コロイダルシリカの複数の１次粒子で構成された凝集粒子を含み、前記１次粒子の平均粒子径が前記アルミナ砥粒のメジアン径よりも小さい。

[0015] 本実施形態の研磨用スラリーは、砥粒の分散媒となる水を含んでいる。

本実施形態の研磨用スラリーは、ｐＨ調整剤（アルカリ、有機酸）、界面活性剤、及び、消泡剤を更に含む。

[0016] アルミナはシリカに比べて硬く研削力に優れる。

本実施形態に係る研磨用スラリーは、アルミナ砥粒が被研磨面の上で転がることをコロイダルシリカの凝集粒子が抑制することでアルミナ砥粒の優れた研削力が発揮されると考えられる。

このような効果を発揮する上でシリカ砥粒に含まれる凝集粒子は、図１に示すように数珠状であることが好ましい。

図１には、複数の１次粒子Ｐ１が線状に繋がって全体的に数珠状となった凝集粒子Ｐ２を示している。

本実施形態の研磨用スラリーを用いた研磨では、このような凝集粒子Ｐ２が崩れてより小さな凝集粒子となることでアルミナ砥粒の転がり防止に作用する凝集粒子が数多く形成され得る。

しかしながら、凝集粒子Ｐ２が１次粒子Ｐ１となるまで崩れてしまうとアルミナ砥粒の転がり防止の作用が低くなってしまう。

[0017] 凝集粒子Ｐ２において接続している２つの１次粒子Ｐ１の間の接続されている領域の長さＤｃは、２つの１次粒子Ｐ１の直径（Ｄ１，Ｄ２）よりも短いことが好ましいが、一定以上の長さであることが好ましい。凝集粒子Ｐ１は、接続されている領域の長さ（Ｄｃ）が下記式（１）、（２）を満たす２つの１次粒子を含むことが好ましい。

（０．０１×Ｄ１） ＜ Ｄｃ ＜ （０．９×Ｄ１） ・・・（１）

（０．０１×Ｄ２） ＜ Ｄｃ ＜ （０．９×Ｄ２） ・・・（２）

[0018] シリカ砥粒は、メジアン径が１００ｎｍ以上であることが好ましい。

シリカ砥粒のメジアン径は、１０５ｎｍ以上であることがより好ましく、１１０ｎｍ以上であることがさらに好ましい。

シリカ砥粒のメジアン径は、２００ｎｍ以下であることが好ましく、１８０ｎｍ以下であることがより好ましく、１５０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

[0019] シリカ砥粒の１次粒子の平均粒子径は、３０ｎｍ以上であることが好ましく、４０ｎｍ以上であることがより好ましく、５０ｎｍ以上であることがさらに好ましい。

シリカ砥粒の１次粒子の平均粒子径は、１００ｎｍ以下であることが好ましく、９０ｎｍ以下であることがより好ましく、８０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

[0020] アルミナ砥粒は、単独粒子の状態で含まれている必要はなく、凝集粒子を含んでもよい。

アルミナ砥粒は、α－アルミナで構成された粒子であっても、γ－アルミナで構成された粒子であっても、θ－アルミナで構成された粒子であってもよい。本実施形態に係る研磨用スラリーでは、アルミナ砥粒がα－アルミナで構成された粒子を含むことが好ましい。

アルミナ砥粒は、メジアン径が３００ｎｍ以下であることが好ましい。

アルミナ砥粒のメジアン径は、２８０ｎｍ以下であることがより好ましく、２５０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

アルミナ砥粒のメジアン径は、１００ｎｍ以上であることが好ましく、１２０ｎｍ以上であることがより好ましく、１５０ｎｍ以上であることがさらに好ましい。

[0021] シリカ砥粒の１次粒子の平均粒子径は、アルミナ砥粒のメジアン径よりも小さい。

シリカ砥粒の１次粒子の平均粒子径は、アルミナ砥粒のメジアン径の５０％未満であることが好ましい。

[0022] アルミナ砥粒のメジアン径は、以下のようにして測定することができる。

すなわち、ゼータ電位・粒径測定システムＥＬＳＺ－２（大塚電子（株）製）を用いて、動的光散乱法により体積粒度分布を求める。そして、得られた体積粒度分布の累積体積頻度が５０％となる粒子径を、アルミナ砥粒のメジアン径とする。

なお、測定は、超純水で１００倍に希釈したアルミナ砥粒を測定セルに充填して行う。また、レーザーとしては、半導体レーザーを用いる。

また、シリカ砥粒のメジアン径も、アルミナ砥粒のメジアン径と同様な方法で測定することができる。

[0023] シリカ砥粒の１次粒子の平均粒子径は、以下のようにして測定することができる。

すなわち、シリカ砥粒の１次粒子の平均粒子径は、シリカ砥粒の１次粒子を真球状と仮定し、下記（３）式により算出する。なお、下記（３）式において、シリカ砥粒の密度は、２．２ｇ／ｃｍ^{3}とする。

$$d = 6 / \rho S \quad \cdots (3)$$

d：１次粒子径（μｍ）

ρ：シリカ砥粒の密度（ｇ／ｃｍ^3）

Ｓ：比表面積（ｍ^2／ｇ）

[0024] 上記（３）式における比表面積は、比表面積・細孔径分析装置ＱＵＡＤＲＡＳＯＲＢ　ｅｖｏ（Ｑｕａｎｔａｃｈｒｏｍｅ　Ｃｏ．製）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ８８３０：２０１３（ガス吸着による粉体（固体）のＢＥＴ比表面積測定方法）により測定する。なお、シリカ砥粒としては、８５℃で２４時間真空乾燥したものを用いる。以下に、詳細な条件を示す。

前処理：シリカ砥粒を測定セルに入れ、８５℃で２時間真空脱気する。

測定原理：定容法

吸着ガス：窒素ガス

測定温度：７７．３５Ｋ（－１９５．８℃）

セルサイズ：スモールセル　１．５ｃｍ^3（ステム外径９ｍｍ）

測定項目：Ｐ／Ｐ$_0$＝０～０．３の吸着側数点

解析項目：ＢＥＴ多点法による比表面積

上述の方法により、同一のシリカ砥粒について比表面積を２回測定し、それぞれの比表面積から上記（３）式により得られた１次粒子径の平均値を、１次粒子の平均粒子径とする。

[0025] 本実施形態に係る研磨用スラリーでは、前記アルミナ砥粒および前記シリカ砥粒を含む砥粒の濃度が、好ましくは１～２０質量％、より好ましくは２～１５質量％である。

本実施形態に係る研磨用スラリーは、砥粒の濃度が２０質量％以下であることにより、スクラッチが生じるのを抑制することができる。

また、本実施形態に係る研磨用スラリーは、砥粒の濃度が１質量％以上であることにより、研磨レートを高めることができる。

[0026] 本実施形態に係る研磨用スラリーでは、前記アルミナ砥粒の濃度が、好ましくは０．１～１０質量％、より好ましくは１～５質量％である。

[0027] 本実施形態に係る研磨用スラリーでは、アルミナ砥粒がシリカ砥粒よりも少なく含まれていることが好ましい。本実施形態に係る研磨用スラリーでは、前記シリカ砥粒の濃度に対する前記アルミナ砥粒の濃度の質量比（前記アルミナ砥粒の濃度／前記シリカ砥粒の濃度）が、好ましくは０．１～１、より好ましくは０．２～０．９である。

[0028] また、本実施形態に係る研磨用スラリーでは、ｐＨが、好ましくは７．０～１２．０、より好ましくは８．０～１１．０である。

また、本実施形態に係る研磨用スラリーでは、前記ｐＨが上記範囲内となるように、ｐＨ調整剤が含有される。

[0029] ｐＨ調整剤である前記アルカリとしては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

前記アルカリとしては、水酸化カリウムが好ましい。

前記アルカリは、水酸化カリウムを、好ましくは８０～１００質量％、より好ましくは９０～１００質量％、さらに好ましくは１００質量％含有する。

研磨用スラリーは、前記アルカリを好ましくは０．０１～１質量％含有する。

[0030] ｐＨ調整剤である前記有機酸としては、アミノ酸、カルボン酸等が挙げられる。

前記アミノ酸としては、グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸等が挙げられる。

前記カルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、グリオキシル酸、リンゴ酸等が挙げられる。

前記有機酸は、グリシンを、好ましくは８０～１００質量％、より好ましくは９０～１００質量％、さらに好ましくは１００質量％含有する。

研磨用スラリーは、前記有機酸を好ましくは０．０１～１質量％含有する。

[0031] 前記界面活性剤としては、前記アルキルベンゼンスルホン酸やその塩が挙げられる。

前記アルキルベンゼンスルホン酸としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、トリデシルベンゼンスルホン酸、テトラベンゼンスルホン酸などが挙げられる。

アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸をトリエタノールアミン（ＴＥＡ）で中和したもの（アルキルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン）などが挙げられる。

研磨用スラリーは、前記界面活性剤を好ましくは０．０１～２質量％含有する。

[0032] 前記消泡剤としては、シリコーンオイルやシリコーンオイルエマルジョンなどが挙げられる。

研磨用スラリーは、前記消泡剤を好ましくは０．０１～１質量％含有する。

[0033] 本実施形態に係る研磨用スラリーは、上記のように構成されているので、以下の利点を有するものである。

[0034] 本実施形態に係る研磨用スラリーは、樹脂を含む被研磨物を研磨する研磨用スラリーである。また、本実施形態に係る研磨用スラリーは、アルミナ砥粒と、シリカ砥粒とを含有する。前記シリカ砥粒は、コロイダルシリカの複数の１次粒子で構成された凝集粒子を含む。前記１次粒子の平均粒子径は、前記アルミナ砥粒のメジアン径よりも小さい。

[0035] アルミナはシリカに比べて硬く研削力に優れる。

よって、斯かる研磨用スラリーは、アルミナ砥粒を含有することにより、研磨レートを高めることができる。

また、斯かる研磨用スラリーは、コロイダルシリカの複数の１次粒子で構成された凝集粒子を含有することにより、該凝集粒子によりアルミナ砥粒の転がりを規制しやすくなり、その結果、アルミナ砥粒の優れた研削力を発揮

しやすくなる。

さらに、斯かる研磨用スラリーは、１次粒子の平均粒子径が、前記アルミナ砥粒のメジアン径よりも小さいことにより、該凝集粒子によるアルミナ砥粒の転がりの規制をより一層発揮しやすくなる。

従って、本実施形態に係る研磨用スラリーは、樹脂を含む被研磨物の研磨における研磨レートを高め得る。

[0036] ヒュームドシリカは、コロイダルシリカよりも鋭利な部分を多く有するので、被研磨物にスクラッチを生じさせやすい。

よって、斯かる研磨用スラリーは、凝集粒子がコロイダルシリカで構成されていることにより、凝集粒子がヒュームドシリカで構成されている場合に比べて、被研磨物にスクラッチが生じ難くなる。

[0037] なお、本発明に係る研磨用スラリーは、上記実施形態に限定されるものではない。また、本発明に係る研磨用スラリーは、上記した作用効果に限定されるものでもない。本発明に係る研磨用スラリーは、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

[0038] 本発明に係る研磨用スラリーは、以下の研磨方法に用いることができる。すなわち、研磨方法は、研磨用スラリーを用いて、樹脂を含む被研磨物を研磨する工程を含み、前記研磨用スラリーは、アルミナ砥粒と、シリカ砥粒とを含有し、前記シリカ砥粒は、コロイダルシリカの複数の１次粒子で構成された凝集粒子を含み、前記１次粒子の平均粒子径が前記アルミナ砥粒のメジアン径よりも小さい。

実施例

[0039] 次に、実施例および比較例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。

[0040] （実施例及び比較例）

下記表１、２に示す組成の実施例及び比較例の研磨用スラリーを作製した。

なお、アルミナ砥粒としては、αアルミナの１次粒子が複数凝集した凝集

粒子を含むメジアン径が２００ｎｍのアルミナ砥粒を用いた。シリカ砥粒としては、コロイダルシリカの１次粒子が数珠状に繋がった凝集粒子を含むメジアン径が１３０ｎｍのシリカ砥粒（以下「シリカ１」ともいう。）と、凝集粒子ではないメジアン径が１３０ｎｍのコロイダルシリカ（以下「シリカ２」ともいう。）とを用いた。有機酸としては、グリシンを用いた。アルカリとしては、水酸化カリウムを用いた。アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン（以下、単に「ＬＡＳ」ともいう。）を用いた。消泡剤としては、シリコーンエマルションを用いた。

また、シリカ１のＢＥＴ比表面積は４４．８m^2／ｇであり、シリカ１のコロイダルシリカの１次粒子の平均粒子径は、ＢＥＴ比表面積からの換算値で６０．９ｎｍであった。

[0041] ＜研磨レート（ＲＲ）試験＞

実施例及び比較例の研磨用スラリーを用いて、下記条件で被研磨物を研磨し、研磨レートを求めた。

被研磨物：シリコンウエハにポリイミド樹脂を成膜したもの

研磨機：Ｓｐｅｅｄｆａｍ社、商品名「ＳＨ－２４」

研磨圧：３ｐｓｉ

スラリー流量：１５０ｍＬ／ｍｉｎ

プラテン回転数／ヘッド回転数：９０ｒｐｍ／８９ｒｐｍ

研磨時間：１ｍｉｎ

研磨パッド：ニッタ・ハース（現ニッタ・デュポン）社製、商品名「ＩＣ１４００」

[0042] ＜研磨レート＞

研磨レートは、研磨によって減少した厚みを研磨時間で割ることにより求めた。

なお、厚みは、Ｎａｎｏ－ｍｅｔｒｉｃｓ社製のｎａｎｏｓｐｅｃＡＦＴ５１００で測定した。

[0043] ＜研磨用スラリーのｐＨ＞

研磨用スラリーのｐＨは、ｐＨメーターを用いて測定した。

[0044] 試験結果を下記表１、２に示す。

[0045] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
研磨用スラリーの組成(質量%)	研粒	アルミナ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	5.0
		シリカ1(数珠状)	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0	2.0
		シリカ2(非凝集)	—	—	—	—	—	—
	界面活性剤	LAS	1.5	—	—	—	—	1.0
	pH調整剤	KOH	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		グリシン	0.15	—	0.15	0.15	0.15	0.15
	消泡剤	シリコーン	0.1	—	—	0.1	0.1	0.1
	水		残部	残部	残部	残部	残部	残部
研磨レート(nm/min)			2687	2917	3148	3146	2935	3062
研磨用スラリーのpH			9.7	9.7	9.9	10.1	10.2	9.7

[0046] [表2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
研磨用スラリーの組成(質量%)	研粒	アルミナ	—	2.0	7.0	12.0	—	—	—	—	—	2.0
		シリカ1(数珠状)	5.0	—	—	—	7.0	12.0	—	—	—	—
		シリカ2(非凝集)	—	—	—	—	—	—	5.0	7.0	12.0	5.0
	界面活性剤	LAS	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	pH調整剤	KOH	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		グリシン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	消泡剤	シリコーン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	水		残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
研磨レート(nm/min)			182	2116	2176	2392	169	172	96	114	132	2156
研磨用スラリーのpH			10.4	9.7	9.7	9.6	10.4	10.3	9.6	9.5	9.5	9.6

[0047] 表１、２に示す結果からも実施例の研磨用スラリーでは、樹脂を含む被研

磨物に対して高い研磨レートが発揮されていることがわかる。