

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6801964号
(P6801964)

(45) 発行日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(24) 登録日 令和2年11月30日(2020.11.30)

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

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-7810 (P2016-7810)	(73) 特許権者	000236702
(22) 出願日	平成28年1月19日 (2016.1.19)		株式会社フジインコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開2017-128638 (P2017-128638A)		愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地
(43) 公開日	平成29年7月27日 (2017.7.27)		1
審査請求日	平成30年9月20日 (2018.9.20)	(74) 代理人	100066980
			弁理士 森 哲也
		(74) 代理人	100108914
			弁理士 鈴木 壯兵衛
		(74) 代理人	100103850
			弁理士 田中 秀▲てつ▼
		(74) 代理人	100115679
			弁理士 山田 勇毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物及びシリコン基板の研磨方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

砥粒及び水溶性高分子を含有する研磨用組成物であって、
前記砥粒はシリカであり、

前記水溶性高分子は下記の2つの条件(A)及び(B)を満たすものであり、且つ、重量平均分子量が1000以上5万以下であるポリビニルアルコールポリビニルピロリドンランダム共重合体である研磨用組成物。

条件(A)：平均一次粒子径35nmのシリカ、前記水溶性高分子、アンモニア、及び水からなり、前記シリカの濃度が0.48質量%であり、前記水溶性高分子の濃度が0.0125質量%であり、pHが10.0である第一標準液において、前記第一標準液に含有される前記水溶性高分子の全量に対する前記シリカに吸着された前記水溶性高分子の量の比率である吸着率が10%以上である。

10

条件(B)：平均一次粒子径35nmのシリカ、前記水溶性高分子、アンモニア、及び水からなり、前記シリカの濃度が0.48質量%であり、前記水溶性高分子の濃度が0.0125質量%であり、pHが10.4である第二標準液において、前記第二標準液に含有される前記水溶性高分子の全量に対する前記シリカに吸着された前記水溶性高分子の量の比率である吸着率が65%以下である。

【請求項2】

砥粒及び水溶性高分子を含有する研磨用組成物であって、
前記砥粒は平均一次粒子径が20nm以上30nm以下のシリカであり、

20

前記水溶性高分子は下記の2つの条件(A)及び(B)を満たすものであり、且つ、重量平均分子量が1万以上5万以下であるポリビニルアルコールポリエチレンオキシドグラフト共重合体である研磨用組成物。

条件(A)：平均一次粒子径35nmのシリカ、前記水溶性高分子、アンモニア、及び水からなり、前記シリカの濃度が0.48質量%であり、前記水溶性高分子の濃度が0.0125質量%であり、pHが10.0である第一標準液において、前記第一標準液に含有される前記水溶性高分子の全量に対する前記シリカに吸着された前記水溶性高分子の量の比率である吸着率が10%以上である。

条件(B)：平均一次粒子径35nmのシリカ、前記水溶性高分子、アンモニア、及び水からなり、前記シリカの濃度が0.48質量%であり、前記水溶性高分子の濃度が0.0125質量%であり、pHが10.4である第二標準液において、前記第二標準液に含有される前記水溶性高分子の全量に対する前記シリカに吸着された前記水溶性高分子の量の比率である吸着率が65%以下である。

【請求項3】

前記水溶性高分子が、連鎖重合体、逐次重合体、又はリビング重合体である請求項1又は請求項2に記載の研磨用組成物。

【請求項4】

塩基性化合物をさらに含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

【請求項5】

シリコンの研磨用である請求項1～4のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いてシリコン基板を研磨することを含むシリコン基板の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、研磨用組成物及びシリコン基板の研磨方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコンウェーハの表面の平滑化や欠陥の低減などの品質の向上のために、研磨用組成物や研磨方法に関する技術が種々提案されている(例えば特許文献1を参照)。しかしながら、近年においては、シリコンウェーハの表面品質に関する要求レベルが益々高くなっているため、これらの技術にはさらなる改良が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2014/148399号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は上記のような従来技術が有する問題点を解決し、高い平滑性及び低欠陥性を有する被研磨面を実現可能な研磨用組成物及びシリコン基板の研磨方法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】

【0005】

前記課題を解決するため、本発明の一態様に係る研磨用組成物は、砥粒及び水溶性高分子を含有する研磨用組成物であって、水溶性高分子は下記の2つの条件(A)及び(B)を満たすものであることを要旨とする。

条件(A)：平均一次粒子径35nmのシリカ、水溶性高分子、アンモニア、及び水からなり、シリカの濃度が0.48質量%であり、水溶性高分子の濃度が0.0125

10

20

30

40

50

質量%であり、pHが10.0である第一標準液において、第一標準液に含有される水溶性高分子の全量に対するシリカに吸着された水溶性高分子の量の比率である吸着率が10%以上である。

条件(B)：平均一次粒子径35nmのシリカ、水溶性高分子、アンモニア、及び水からなり、シリカの濃度が0.48質量%であり、水溶性高分子の濃度が0.0125質量%であり、pHが10.4である第二標準液において、第二標準液に含有される水溶性高分子の全量に対するシリカに吸着された水溶性高分子の量の比率である吸着率が65%以下である。

また、本発明の他の態様に係るシリコン基板の研磨方法は、上記一態様に係る研磨用組成物を用いてシリコン基板を研磨することを含むことを要旨とする。

10

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、高い平滑性及び低欠陥性を有する被研磨面を実現可能である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明の一実施形態について詳細に説明する。本実施形態の研磨用組成物は、砥粒及び水溶性高分子を含有する研磨用組成物であって、この水溶性高分子は下記の2つの条件(A)及び(B)を満たすものである。

条件(A)：平均一次粒子径35nmのシリカ、水溶性高分子、アンモニア、及び水からなり、シリカの濃度が0.48質量%であり、水溶性高分子の濃度が0.0125質量%であり、pHが10.0である第一標準液において、第一標準液に含有される水溶性高分子の全量に対するシリカに吸着された水溶性高分子の量の比率である吸着率が10%以上である。

20

条件(B)：平均一次粒子径35nmのシリカ、水溶性高分子、アンモニア、及び水からなり、シリカの濃度が0.48質量%であり、水溶性高分子の濃度が0.0125質量%であり、pHが10.4である第二標準液において、第二標準液に含有される水溶性高分子の全量に対するシリカに吸着された水溶性高分子の量の比率である吸着率が65%以下である。

換言すれば、水溶性高分子を含有する第一標準液、第二標準液を調製し、その第一標準液、第二標準液における水溶性高分子のシリカへの吸着率が上記の条件(A)及び条件(B)の数値範囲内であった場合には、その水溶性高分子は、本実施形態の研磨用組成物に含有される水溶性高分子として使用することができるのである。

30

【0008】

このような本実施形態の研磨用組成物は、単体シリコン、シリコン化合物、金属、セラミック等の種々の研磨対象物の研磨に対して好適に使用可能であり、高い平滑性(低いヘイズ)を有する被研磨面を実現可能である。また、欠陥の少ない被研磨面を実現可能である。特に、本実施形態の研磨用組成物をシリコン基板の研磨に使用すれば、高い平滑性及び低欠陥性の表面を有するシリコン単結晶基板等のシリコン基板を製造することができる。

【0009】

以下に、本実施形態の研磨用組成物について詳細に説明する。なお、以下に説明する種々の操作や物性の測定は、特に断りがない限り、室温(20以上25以下)、相対湿度40%以上50%以下の条件下で行われたものである。

40

【0010】

1. 吸着率について

本実施形態における吸着率は、第一標準液又は第二標準液に含有される水溶性高分子の全量に対するシリカに吸着された水溶性高分子の量の百分率である。詳述すると、本実施形態における吸着率は、第一標準液又は第二標準液に含有される水溶性高分子の全量のうち、シリカに吸着された水溶性高分子の量の比率(百分率)である。

【0011】

50

条件(A)を満たすような性質を有する水溶性高分子を含有する研磨用組成物であれば、研磨対象物の研磨に使用した場合に、高い平滑性(低いヘイズ)及び低欠陥性を有する被研磨面を実現可能である。

【0012】

本実施形態の研磨用組成物を用いて研磨対象物の被研磨面を研磨する際に、砥粒に吸着されている水溶性高分子の量が多いと、砥粒の表面が水溶性高分子によって保護され、研磨対象物の被研磨面が受ける加工負荷が小さくなるため、高い平滑性(低いヘイズ)及び低欠陥性を有する被研磨面が得られやすいと考えられる。研磨時の研磨用組成物のpHは通常は10.0程度であるため、pHが10.0であるときの吸着率の数値が指標となる。

10

【0013】

pHが10.0のときの吸着率は、10%以上であるが、20%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。また、pHが10.0のときの吸着率は、80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましい。pHが10.0のときの吸着率が上記の通りであれば、適切な被研磨面の保護性が得られるという効果が奏される。

【0014】

一方、条件(B)を満たすような性質を有する水溶性高分子を含有する研磨用組成物であれば、研磨用組成物が付着した研磨後の研磨対象物を洗浄した場合に、欠陥の少ない被研磨面を実現可能である。

20

【0015】

研磨終了後の研磨対象物の洗浄時に、水溶性高分子が砥粒から脱離して砥粒に吸着されている水溶性高分子の量が少ないと、研磨対象物から砥粒が洗浄されやすいため、洗浄時に研磨対象物の被研磨面に欠陥が発生しにくいと考えられる。洗浄時の研磨用組成物のpH(例えば洗浄液が混合された状態でのpH)は通常は10.4程度であるため、pHが10.4のときの吸着率の数値が指標となる。

【0016】

pHが10.4のときの吸着率は、65%以下、又は、前述のpHが10.0のときの吸着率よりも小さく且つ65%以下であるが、50%以下、又は、前述のpHが10.0のときの吸着率よりも小さく且つ50%以下であることが好ましく、40%以下、又は、前述のpHが10.0のときの吸着率よりも小さく且つ40%以下であることがより好ましく、30%以下、又は、前述のpHが10.0のときの吸着率よりも小さく且つ30%以下であることがさらに好ましい。

30

【0017】

2. 砥粒について

本実施形態の研磨用組成物に含有される砥粒の種類は特に限定されるものではなく、例えば、無機粒子、有機粒子、有機無機複合粒子等を砥粒として使用可能である。無機粒子の具体例としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア等の金属酸化物からなる粒子や、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ホウ素等のセラミックからなる粒子があげられる。また、有機粒子の具体例としては、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)粒子があげられる。これらの中でも、シリカが好ましい。シリカの具体例としては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、沈降シリカ等があげられ、コロイダルシリカが特に好ましい。これらの砥粒は、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ併用してもよい。

40

【0018】

さらに、砥粒の平均一次粒子径は特に限定されるものではないが、100nm以下としてもよく、好ましくは50nm以下であり、より好ましくは40nm以下であり、さらに好ましくは30nm以下である。砥粒の平均一次粒子径が上記の範囲内であれば、被研磨面の平滑性が向上するという効果が奏される。一方、砥粒の平均一次粒子径は、5nm以上としてもよく、好ましくは10nm以上であり、より好ましくは20nm以上である。砥粒の平均一次粒子径が上記の範囲内であれば、磨用組成物による研磨対象物の研磨速度

50

が向上するという効果が奏される。なお、砥粒の平均一次粒子径は、例えば窒素吸着法（BET法）により測定した比表面積から算出することができる。

【0019】

また、砥粒の平均二次粒子径は特に限定されるものではないが、150nm以下としてもよく、好ましくは100nm以下であり、より好ましくは80nm以下であり、さらに好ましくは60nm以下である。砥粒の平均二次粒子径が上記の範囲内であれば、被研磨面の平滑性が向上するという効果が奏される。一方、砥粒の平均二次粒子径は、10nm以上としてもよく、好ましくは20nm以上であり、より好ましくは30nm以上であり、さらに好ましくは40nm以上である。砥粒の平均二次粒子径が上記の範囲内であれば、より短時間で研磨が可能という効果が奏される。なお、砥粒の平均二次粒子径は、例えば日機装株式会社製のUPA-UT151を用いた動的光散乱法により測定することができる。

10

【0020】

さらに、本実施形態の研磨用組成物中の砥粒の含有量は0.01質量%以上としてもよく、好ましくは0.05質量%以上であり、より好ましくは0.10質量%以上であり、さらに好ましくは0.15質量%以上である。砥粒の含有量が上記の範囲内であれば、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上するという効果が奏される。一方、砥粒の含有量は3.0質量%以下としてもよく、好ましくは1.0質量%以下であり、より好ましくは0.50質量%以下であり、さらに好ましくは0.30質量%以上であり、より一層好ましくは0.20質量%以下である。砥粒の含有量が上記の範囲内であれば、研磨用組成物の分散安定性が向上する。

20

【0021】

3. 水溶性高分子について

本実施形態の研磨用組成物には、前述の砥粒への吸着率の条件を満たす水溶性高分子（共重合体でもよい。また、これらの塩、誘導体でもよい。）が添加される。水溶性高分子は、砥粒の表面及び被研磨面の保護性並びに被研磨面の濡れ性を高める。

水溶性高分子としては、分子中に、カチオン基、アニオン基及びノニオン基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有するものを使用することができる。具体的には、分子中に、水酸基、カルボキシル基、アシルオキシ基、スルホ基、アミド基、アミジノ基、イミノ基、イミド基、第四級窒素構造、前記官能基単位を含む複素環構造、ビニル構造、ポリオキシアルキレン構造等を含むもののいずれも使用することができる。

30

【0022】

水溶性高分子の具体例としては、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミドアルキルスルホン酸、ポリイソプレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリイソアミレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンを構造の一部に含む共重合体、ポリビニルカプロラクタム、ポリビニルカプロラクタムを構造の一部に含む共重合体、ポリアルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド、ポリヒドロキシアルキル（メタ）アクリルアミド、ポリ（メタ）アクリルロイルモルホリン、ポリアミジン、ポリエチレンイミン、親水化ポリイミド、各種ポリアミノ酸、ポリ（N-アシルアルキレンイミン）等のイミン誘導体、ポリビニルアルコールの水酸基部分の一部を第四級窒素構造に置換したポリビニルアルコール誘導体、ポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレン構造を有する重合体、これらのジブロック型やトリブロック型、ランダム型、交互型といった複数種の構造を有する重合体等が挙げられる。なお、ポリ（メタ）アクリル酸との表記は、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を意味し、他の化合物についても同様である。

40

【0023】

上記の水溶性高分子の中でも、シリコンウェーハ等の基板の研磨面における濡れ性の向上、パーティクルの付着の抑制、及び表面粗さの低減等の観点から、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリルロイルモルホリン、ポリオキシアルキレン

50

構造を有する重合体が好適である。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、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、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらのセルロース誘導体の中でも、シリコンウェーハ等の基板の研磨面に濡れ性を与える能力が高く、良好な洗浄性を有する点から、ヒドロキシエチルセルロースが特に好ましい。また、水溶性高分子は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

水溶性高分子の重量平均分子量は特に限定されるものではないが、200万以下としてもよく、好ましくは100万以下であり、より好ましくは50万以下であり、さらに好ましくは30万以下であり、より一層好ましくは20万以下であり、特に好ましくは10万以下であり、最も好ましくは5万以下である。重量平均分子量が上記の範囲内であれば、研磨用組成物の安定性が向上するとともに、研磨対象物の欠陥が低減するという効果が奏される。

10

一方、水溶性高分子の重量平均分子量は1000以上としてもよく、好ましくは5000以上であり、より好ましくは1万以上である。重量平均分子量が上記の範囲内であれば、研磨対象物の研磨速度が向上するという効果が奏される。

なお、水溶性高分子の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、ポリエチレンオキサイド換算により算出することができる。

【0025】

20

また、本実施形態の研磨用組成物中の水溶性高分子の含有量は0.0001質量%以上としてもよく、好ましくは0.001質量%以上であり、より好ましくは0.005質量%以上である。水溶性高分子の含有量が上記の範囲内であれば、研磨対象物の濡れ性が向上するという効果が奏される。一方、水溶性高分子の含有量は1.0質量%以下としてもよく、好ましくは0.1質量%以下であり、より好ましくは0.02質量%以下であり、さらに好ましくは0.01質量%以下である。水溶性高分子の含有量が上記の範囲内であれば、研磨用組成物の分散安定性が向上する。

さらに、水溶性高分子の重合方法は特に限定されるものではないが、例えば、重付加、重縮合、付加縮合、イオン重合等の反応を採用することができる。水溶性高分子は、これらの反応等により得られる連鎖重合体、逐次重合体、又はリビング重合体であってもよい。また、重合方法の異なる複数種の水溶性高分子を併用してもよい。

30

【0026】

4. 塩基性化合物について

本実施形態の研磨用組成物は、塩基性化合物を含有してもよい。塩基性化合物は、シリコン基板等の研磨対象物の表面に化学的な作用を与えて、化学的に研磨する(ケミカルエッチング)。これにより、研磨対象物を研磨する際の研磨速度を向上させることが容易となる。

【0027】

塩基性化合物の種類は特に限定されるものではなく、有機塩基性化合物であってもよいし、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属炭酸塩、アンモニア等の無機塩基性化合物であってもよい。これらの塩基性化合物は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0028】

塩基性化合物の具体例としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又は塩、水酸化第四級アンモニウム又はその塩、アンモニア、アミン等が挙げられる。アルカリ金属の具体例としては、カリウム、ナトリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属の具体例としては、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。塩の具体例としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、酢酸塩等が挙げられる。第四級アンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

50

【 0 0 2 9 】

アルカリ金属の水酸化物又は塩の具体例としては、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、硫酸カリウム、酢酸カリウム、塩化カリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属の水酸化物又は塩の具体例としては、水酸化カルシウム等が挙げられる。水酸化第四級アンモニウム又はその塩の具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

アミンの具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、N - (- アミノエチル) エタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、無水ピペラジン、ピペラジン六水和物、1 - (2 -

10

アミノエチル) ピペラジン、N - メチルピペラジン、グアニジン、イミダゾールやトリアゾール等のアゾール類等が挙げられる。

これらの塩基性化合物は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 3 0 】

これらの塩基性化合物の中でも、アンモニア、アンモニウム塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属塩、及び第四級アンモニウム水酸化物から選ばれる少なくとも一種が好ましい。そしてさらに、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸ナトリウム

20

【 0 0 3 1 】

本実施形態の研磨用組成物中の塩基性化合物の含有量は 0 . 0 0 0 1 質量% 以上としてもよく、好ましくは 0 . 0 0 1 質量% 以上であり、より好ましくは 0 . 0 0 5 質量% 以上である。塩基性化合物の含有量が上記の範囲内であれば、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上する。一方、研磨用組成物中の塩基性化合物の含有量は 1 . 0 質量% 以下

30

【 0 0 3 2 】

5 . 研磨用組成物の pH について

本実施形態の研磨用組成物の pH は特に限定されるものではないが、9 . 0 以上 1 1 . 5 以下とすることができ、9 . 5 以上 1 1 . 0 以下が好ましく、9 . 8 以上 1 0 . 5 以下がより好ましい。pH が上記範囲内であれば、適切な研磨速度が得られやすい。研磨用組成物の pH は、例えば後述する pH 調整剤を添加することにより調整することができる。

40

【 0 0 3 3 】

6 . 添加剤について

本実施形態の研磨用組成物には、その性能を向上させるために、必要に応じて pH 調整剤、界面活性剤、キレート剤、防黴剤等の各種添加剤を添加してもよい。ただし、酸化剤は実質的に含有しないことが好ましい。

【 0 0 3 4 】

6 - 1 pH 調整剤について

本実施形態の研磨用組成物の pH の値は、pH 調整剤の添加により調整することができる。研磨用組成物の pH の調整により、研磨対象物の研磨速度や砥粒の分散性等を制御することができる。pH 調整剤の添加量は、特に限定されるものではなく、研磨用組成物が

50

所望のpHとなるように適宜調整すればよい。

【0035】

pH調整剤の具体例としては、無機酸や、カルボン酸、有機硫酸等の有機酸があげられる。無機酸の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸、リン酸等があげられる。また、カルボン酸の具体例としては、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、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、ジグリコール酸、2-フランカルボン酸、2,5-フランジカルボン酸、3-フランカルボン酸、2-テトラヒドロフランカルボン酸、メトキシ酢酸、メトキシフェニル酢酸、フェノキシ酢酸等があげられる。さらに、有機硫酸の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、イセチオン酸等があげられる。これらの酸は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0036】

6-2 界面活性剤について

本実施形態の研磨用組成物には、界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤の例としては、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤があげられ、その中でもノニオン性界面活性剤が好適である。

20

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、オキシアルキレンの単独重合体、複数の種類のオキシアルキレンの共重合体、ポリオキシアルキレン付加物があげられる。これらのノニオン性界面活性剤の中でも、複数の種類のオキシアルキレンの共重合体又はポリオキシアルキレン付加物が好ましい。

【0037】

6-3 キレート剤について

本実施形態の研磨用組成物には、キレート剤を添加してもよい。キレート剤は、研磨系中の金属不純物成分を捕捉して錯体を形成することによって、シリコン基板の金属汚染(特にニッケル、銅による汚染)を抑制する。

キレート剤の具体例としては、グルコン酸等のカルボン酸系キレート剤、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリメチルテトラアミン等のアミン系キレート剤、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸等のポリアミノポリカルボン酸系キレート剤、2-アミノエチルホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、エタン-1,1-ジホスホン酸、エタン-1,1,2-トリホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、1-ホスホノブタン-2,3,4-トリカルボン酸等の有機ホスホン酸系キレート剤、フェノール誘導体、1,3-ジケトン等があげられる。これらのキレート剤の中でも、有機ホスホン酸系キレート剤、特にエチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)が好ましい。これらのキレート剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

40

【0038】

6-4 防黴剤について

本実施形態の研磨用組成物には、防黴剤を添加してもよい。防黴剤の具体例としては、オキサゾリジン-2,5-ジオン等のオキサゾリン等があげられる。

6-5 酸化剤について

本実施形態の研磨用組成物は、酸化剤を実質的に含まないことが好ましい。研磨用組成物中に酸化剤が含まれていると、当該研磨用組成物が研磨対象物(例えばシリコンウェーハ)に供給されることで該研磨対象物の表面が酸化されて酸化膜が生じ、これにより所要

50

研磨時間が長くなってしまうためである。ここでいう酸化剤の具体例としては、過酸化水素（ H_2O_2 ）、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過マンガン酸カリウム、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム等があげられる。

なお、研磨用組成物が酸化剤を実質的に含まないとは、少なくとも意図的には酸化剤を含有させないことをいう。したがって、原料や製法等に由来して微量（例えば、研磨用組成物における酸化剤のモル濃度が0.0005モル/L以下、好ましくは0.0001モル以下、より好ましくは0.00001モル/L以下、特に好ましくは0.000001モル/L以下）の酸化剤が不可避免的に含まれている研磨用組成物は、ここでいう酸化剤を実質的に含有しない研磨用組成物の概念に包含され得る。

【0039】

7. 水について

本実施形態の研磨用組成物は、水を含有してもよい。水は、研磨用組成物の各成分（砥粒、水溶性高分子、塩基性化合物、添加剤等）を分散又は溶解するための分散媒又は溶媒として機能する。研磨用組成物に含有される各成分の働きが阻害されることを極力回避するため、例えば遷移金属イオンの合計の含有量が100ppb以下の水を用いることが好ましい。例えば、イオン交換樹脂を用いる不純物イオンの除去、フィルターによる粒子の除去、蒸留等の操作によって水の純度を高めることができる。具体的にはイオン交換水、純水、超純水、蒸留水等を用いることが好ましい。

【0040】

8. 研磨用組成物の製造方法について

本実施形態の研磨用組成物の製造方法は特に限定されるものではなく、砥粒と、水溶性高分子と、所望により塩基性化合物等の各種添加剤とを、水中で攪拌、混合することによって製造することができる。混合時の温度は特に限定されるものではないが、10以上40以下が好ましく、溶解速度を向上させるために加熱してもよい。また、混合時間も特に限定されない。

【0041】

9. 研磨方法及び基板の研磨方法について

本実施形態の研磨用組成物の用途は特に限定されるものではなく、研磨対象物の予備研磨（一次研磨、二次研磨）や、予備研磨後の研磨対象物の表面を鏡面仕上げする仕上げ研磨等に使用することができるが、特にシリコン基板の仕上げ研磨に好適に使用することができる。

また、本実施形態の研磨用組成物を用いた研磨対象物の研磨は、通常の研磨に用いられる研磨装置や研磨条件により行うことができる。例えば片面研磨装置や両面研磨装置を使用することができる。

【0042】

例えば、研磨対象物をシリコン基板とし、片面研磨装置を用いて研磨する場合には、キャリアと呼ばれる保持具を用いてシリコン基板を保持し、研磨布が貼付された定盤をシリコン基板の片面に押しつけて研磨用組成物を供給しながら定盤を回転させることにより、シリコン基板の片面を研磨する。

【0043】

また、両面研磨装置を用いてシリコン基板を研磨する場合には、キャリアと呼ばれる保持具を用いてシリコン基板を保持し、研磨布が貼付された定盤をシリコン基板の両側からシリコン基板の両面にそれぞれ押しつけて、研磨用組成物を供給しながら両側の定盤を回転させることにより、シリコン基板の両面を研磨する。

【0044】

いずれの研磨装置を用いた場合でも、摩擦（研磨布及び研磨用組成物と、シリコン基板との摩擦）による物理的作用と研磨用組成物がシリコン基板にもたらす化学的作用とによってシリコン基板が研磨される。

研磨布としては、ポリウレタン、不織布、スウェード等の種々の素材のものを用いることができる。また、素材の違いの他、硬度や厚さ等の物性が種々異なるものを用いること

10

20

30

40

50

ができる。さらに、砥粒を含むもの、砥粒を含まないもののいずれも用いることができるが、砥粒を含まないものを使用することが好ましい。さらに、液状の研磨用組成物が溜まるような溝加工が施されているものを使用することができる。

【 0 0 4 5 】

さらに、研磨条件のうち研磨荷重（研磨対象物に負荷する圧力）については特に限定されないが、5 k P a以上5 0 k P a以下としてもよく、好ましくは8 k P a以上3 0 k P a以下であり、より好ましくは1 0 k P a以上2 0 k P a以下である。研磨荷重がこの範囲内であれば、十分な研磨速度が発揮され、荷重により研磨対象物が破損したり、研磨対象物の表面に傷等の欠陥が発生したりすることを抑制することができる。

【 0 0 4 6 】

また、研磨条件のうち、研磨に用いられる研磨布とシリコン基板等の研磨対象物との相対速度（線速度）は特に限定されないが、1 0 m / 分以上3 0 0 m / 分以下としてもよく、好ましくは3 0 m / 分以上2 0 0 m / 分以下である。研磨布と研磨対象物との相対速度がこの範囲内であれば、十分な研磨速度が得られる。また、研磨対象物の摩擦による研磨布の破損を抑制でき、さらに研磨対象物へ摩擦が十分に伝わり、いわゆる研磨対象物が滑る状態を抑制することができ、十分に研磨することができる。

【 0 0 4 7 】

さらに、研磨条件のうち研磨用組成物の供給量については、研磨対象物の種類、研磨装置の種類、研磨条件によっても異なるが、研磨対象物と研磨布との間に研磨用組成物がムラ無く全面に供給されるのに十分な量であればよい。研磨用組成物の供給量が少ない場合は、研磨用組成物が研磨対象物全体に供給されないことや、研磨用組成物が乾燥凝固し研磨対象物の表面に欠陥を生じさせることがある。逆に研磨用組成物の供給量が多い場合は、経済的でないことその他、過剰な研磨用組成物（特に水）により摩擦が妨げられて研磨が阻害されるおそれがある。

【 0 0 4 8 】

さらに、本実施形態の研磨用組成物は、研磨対象物の研磨に使用された後に回収し、研磨対象物の研磨に再使用することができる。研磨用組成物を再使用する方法の一例としては、研磨装置から排出された研磨用組成物をタンクに回収し、再度研磨装置内へ循環させて研磨に使用する方法があげられる。研磨用組成物を循環使用すれば、廃液として排出される研磨用組成物の量を減らすことができるので、環境負荷を低減することができる。また、使用する研磨用組成物の量を減らすことができるので、研磨対象物の研磨に要する製造コストを抑制することができる。

【 0 0 4 9 】

本実施形態の研磨用組成物を再使用する際には、研磨に使用したことにより消費、損失された砥粒、水溶性高分子、塩基性化合物、添加剤等の一部又は全部を、組成調整剤として添加した上で再使用するとよい。組成調整剤としては、砥粒、水溶性高分子、塩基性化合物、添加剤等を任意の混合比率で混合したものをを用いることができる。組成調整剤を追加で添加することにより、研磨用組成物が再使用されるのに好適な組成に調整され、好適な研磨を行うことができる。組成調整剤に含有される砥粒、水溶性高分子、塩基性化合物、及びその他の添加剤の濃度は任意であり、特に限定されず、タンクの大きさや研磨条件に応じて適宜調整すればよい。

【 0 0 5 0 】

なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。例えば、本実施形態の研磨用組成物は、一液型であってもよいし、研磨用組成物の成分の一部又は全部を任意の比率で混合した二液型等の多液型であってもよい。また、研磨対象物の研磨においては、本実施形態の研磨用組成物の原液をそのまま用いて研磨を行ってもよいが、原液を水等の希釈液で例えば1 0倍以上に希釈した研磨用組成物の希釈物を用いて研磨を行ってもよい。

【 0 0 5 1 】

〔実施例〕

以下に実施例を示し、表 1、2 を参照しながら本発明をさらに具体的に説明する。

平均一次粒子径が 25 nm 又は 35 nm のシリカからなる砥粒と、水溶性高分子と、塩基性化合物であるアンモニアと、超純水とを、表 1、2 に記載の濃度となるように混合して、参考例 1、2、3、8 と実施例 4、5、6、7、9、10 と比較例 1 ~ 11 の研磨用組成物（スラリー）を製造した。

【0052】

使用した水溶性高分子の種類と重量平均分子量は、表 1、2 に示す通りである。なお、表 1、2 に記載の「PVA - PVP」は、ポリビニルアルコールポリビニルピロリドンランダム共重合体を意味する。以下同様に、「HEC」はヒドロキシエチルセルロース、「PVA - PEO」はポリビニルアルコールポリエチレンオキシドグラフト共重合体、「PACMO」はポリアクリロイルモルホリン、「PAA」はポリアクリル酸、「PNVA」はポリ-N-ビニルアセトアミド、「PVI」はポリビニルイミダゾール、「PVP」はポリビニルピロリドン、「PVA」はポリビニルアルコールをそれぞれ意味する。

【0053】

また、参考例 1、2、3、8 と実施例 4、5、6、7、9、10 と比較例 1 ~ 11 の研磨用組成物に使用した水溶性高分子の pH が 10.0 のときのシリカへの吸着率及び pH が 10.4 のときのシリカへの吸着率は、それぞれ表 1、2 に記載の通りである。

なお、吸着率の測定方法は以下の通りである。まず、pH が 10.0 のときの水溶性高分子のシリカへの吸着率の測定方法について説明する。

(1) 平均一次粒子径 35 nm のシリカの濃度が 9.6 質量%、水溶性高分子の濃度が 0.25 質量%、アンモニアの濃度が 0.08 質量%で、残部がイオン交換水である第一標準液原液を調製した。そして、第一標準液原液をイオン交換水で体積比 20 倍に希釈することにより、pH 10.0 の第一標準液を調製した。なお、水溶性高分子の水溶液が酸性である場合（例えばポリアクリル酸）は、シリカ、アンモニアと混合して第一標準液原液とする前に、水溶性高分子の水溶液の pH をアンモニアで 7.0 に調整し、その後にシリカ、アンモニアと混合して第一標準液原液とする。

(2) 第一標準液の全有機体炭素濃度（TOC 値）を測定し、得られた第一標準液の TOC 値を、第一標準液に含まれる水溶性高分子の全炭素濃度（I）とする。TOC 値の測定には、例えば株式会社島津製作所製の全有機体炭素計 TOC-5000A を用いることができる。

【0054】

(3) 次に、第一標準液に対して回転速度 20000 rpm で遠心分離処理を 30 分間行うことにより、シリカを含む沈降物とシリカを含まない上澄液とに分離した後に、例えば株式会社島津製作所製の全有機体炭素計 TOC-5000A を用いて、上澄液の TOC 値を測定した。そして、第一標準液の TOC 値から上澄液の TOC 値を差し引くことにより、シリカに吸着された水溶性高分子の炭素濃度（II）を算出した。さらに、第一標準液に含まれる水溶性高分子の全炭素濃度（I）に対するシリカに吸着された水溶性高分子の炭素濃度（II）の比率（百分率）を、 $(II) / (I) \times 100$ により算出し、得られた数値を、pH が 10.0 のときの水溶性高分子のシリカへの吸着率とした。

【0055】

次に、pH が 10.4 のときの水溶性高分子のシリカへの吸着率の測定方法について説明する。

(1) 平均一次粒子径 35 nm のシリカの濃度が 9.6 質量%、水溶性高分子の濃度が 0.25 質量%、アンモニアの濃度が 0.5 質量%で、残部がイオン交換水である第二標準液原液を調製した。そして、第二標準液原液をイオン交換水で体積比 20 倍に希釈することにより、pH 10.4 の第二標準液を調製した。なお、水溶性高分子の水溶液が酸性である場合（例えばポリアクリル酸）は、シリカ、アンモニアと混合して第二標準液原液とする前に、水溶性高分子の水溶液の pH をアンモニアで 7.0 に調整し、その後にシリカ、アンモニアと混合して第二標準液原液とする。

【 0 0 5 6 】

(2) 第二標準液の全有機体炭素濃度 (T O C 値) を測定し、得られた第二標準液の T O C 値を、第二標準液に含まれる水溶性高分子の全炭素濃度 (I I I) とする。T O C 値の測定には、例えば株式会社島津製作所製の全有機体炭素計 T O C - 5 0 0 0 A を用いることができる。

(3) 次に、第二標準液に対して回転速度 2 0 0 0 0 r p m で遠心分離処理を 3 0 分間行うことにより、シリカを含む沈降物とシリカを含まない上澄液とに分離した後に、例えば株式会社島津製作所製の全有機体炭素計 T O C - 5 0 0 0 A を用いて、上澄液の T O C 値を測定した。そして、第二標準液の T O C 値から上澄液の T O C 値を差し引くことにより、シリカに吸着された水溶性高分子の炭素濃度 (I V) を算出した。さらに、第二標準液に含まれる水溶性高分子の全炭素濃度 (I I I) に対するシリカに吸着された水溶性高分子の炭素濃度 (I V) の比率 (百分率) を、 $(I V) / (I I I) \times 1 0 0$ により算出し、得られた数値を、p H が 1 0 . 4 のときの水溶性高分子のシリカへの吸着率とした。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

	シリカ		水溶性高分子				塩基性化合物		評価結果		
	平均一次粒子径(nm)	濃度(質量%)	種類	重量平均分子量	pH10.0での吸着率	pH10.4での吸着率	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)	ヘイズ	LPD-N
参考例1	35	0.460	PACMO	325000	90	5	0.0125	アノモニア	0.010	65	33
参考例2	35	0.460	HEC	250000	80	10	0.0180	アノモニア	0.010	50	12
参考例3	35	0.236	PVA-PEO	20000	65	20	0.0150	アノモニア	0.011	44	51
実施例4	35	0.460	PVA-PVP	14000	20	1	0.0025	アノモニア	0.010	37	46
実施例5	35	0.460	PVA-PVP	14000	20	1	0.0050	アノモニア	0.010	40	21
実施例6	35	0.460	PVA-PVP	14000	20	1	0.0063	アノモニア	0.010	42	11
実施例7	35	0.460	PVA-PVP	14000	20	1	0.0075	アノモニア	0.010	43	8
比較例1	35	0.460	PVP	45000	90	70	0.0180	アノモニア	0.010	180	測定不能
比較例2	35	0.460	PVA	13500	1	1	0.0125	アノモニア	0.010	100	100

【表 2】

	シリカ		水溶性高分子				塩基性化合物		評価結果		
	平均一次粒子径(nm)	濃度(質量%)	種類	重量平均分子量	pH10.0での吸着率	pH10.4での吸着率	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)	ヘイズ	LPD-N
参考例8	25	0.169	PACMO	325000	90	5	0.0125	アノモニア	0.011	41	8
実施例9	25	0.169	PVA-PEO	20000	65	20	0.0075	アノモニア	0.011	35	7
実施例10	25	0.169	PVA-PEO	20000	65	20	0.0150	アノモニア	0.011	33	23
比較例3	25	0.083	PAA	10000	5	5	0.0035	アノモニア	0.005	研磨不能	研磨不能
比較例4	25	0.083	PAA	10000	5	5	0.0050	アノモニア	0.005	研磨不能	研磨不能
比較例5	25	0.169	PAA	10000	5	5	0.0075	アノモニア	0.011	研磨不能	研磨不能
比較例6	25	0.083	PNVA	300000	90	70	0.0025	アノモニア	0.005	546	測定不能
比較例7	25	0.083	PNVA	300000	90	70	0.0050	アノモニア	0.005	287	測定不能
比較例8	25	0.083	PVI	17100	90	90	0.0025	アノモニア	0.005	研磨不能	研磨不能
比較例9	25	0.083	PVI	17100	90	90	0.0050	アノモニア	0.005	216	測定不能
比較例10	25	0.083	PVI	17100	90	90	0.0063	アノモニア	0.005	361	測定不能
比較例11	25	0.083	PVI	17100	90	90	0.0113	アノモニア	0.005	210	測定不能

【0059】

次に、参考例 1、2、3、8 と実施例 4、5、6、7、9、10 と比較例 1 ~ 11 の研

10

20

30

40

50

磨用組成物を用いて、下記の研磨条件でシリコンウェーハの研磨を行った。このシリコンウェーハの直径は300mmである。また、伝導型はP型であり、結晶方位は<100>であり、抵抗率は0.1・cm以上100・cm未満である。

【0060】

(研磨条件)

研磨装置：株式会社岡本工作機械製作所製の研磨装置 型式「PNX332B」

研磨パッド(研磨布)：フジボウ愛媛株式会社製「POLYPAS27NX」

研磨荷重：15kPa

定盤の回転速度：30min⁻¹

ヘッド(キャリア)の回転速度：30min⁻¹

研磨時間：120秒間

研磨用組成物の供給速度：2L/min(掛け流し使用)

研磨用組成物の温度：20

10

【0061】

そして、研磨後のシリコンウェーハを洗浄液に6分間浸漬して洗浄(SC-1洗浄)した後に、脱イオン水に浸漬した状態で超音波発振器を用いて超音波処理を行った。そして、2-プロパノールを用いて水分を除去し乾燥した。なお、洗浄液は、濃度29質量%のアンモニア水、濃度31質量%の過酸化水素水、脱イオン水を体積比1:3:30で混合した混合液である。

【0062】

研磨、洗浄、及び乾燥が終了したシリコンウェーハについて、ケーエルエー・テンコール社製のウェーハ検査装置Surfscan SP2(商品名)を用いて、ヘイズ及び欠陥数を測定した。欠陥数は、シリコンウェーハの表面に存在する61nm以上の大きさの欠陥(LPD-N)の個数である。測定結果を表1、2にそれぞれ示す。

20

【0063】

なお、表1、2中のヘイズ及び欠陥数の数値は、比較例2のヘイズ及び欠陥数を100とした場合の相対値で示してある。また、表1、2中の「研磨不能」とは、研磨時にシリコンウェーハと研磨パッドとの摩擦が大きく研磨装置が振動したため、研磨不能となったことを意味する。また、「測定不能」とは、LPD-Nが大きすぎて測定結果がオーバーフローとなったことを意味する。

30

【0064】

表1、2から分かるように、実施例4、5、6、7、9、10の研磨用組成物は、pHが10.0のときのシリカへの吸着率が10%以上、且つ、pHが10.4のときのシリカへの吸着率が65%以下である水溶性高分子を用いているため、シリコンウェーハは低ヘイズであり、且つ、LPD-Nが少なかった。

フロントページの続き

- (72)発明者 土屋 公亮
愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミンコーポレーテッド内
- (72)発明者 市坪 大輝
愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミンコーポレーテッド内
- (72)発明者 丹所 久典
愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミンコーポレーテッド内
- (72)発明者 須賀 裕介
愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミンコーポレーテッド内

審査官 菅野 芳男

- (56)参考文献 国際公開第2014/196299(WO, A1)
国際公開第2014/030570(WO, A1)
国際公開第2015/060293(WO, A1)
国際公開第2014/148399(WO, A1)
特開2016-056220(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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