

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-247341

(P2013-247341A)

(43) 公開日 平成25年12月9日(2013.12.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304 6 2 2 D	3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	B 2 4 B 37/00 H	5 F 0 5 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2012-122194 (P2012-122194)	(71) 出願人	000236702
(22) 出願日	平成24年5月29日 (2012. 5. 29)		株式会社フジミインコーポレーテッド
			愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1
		(74) 代理人	100068755
			弁理士 恩田 博宣
		(74) 代理人	100105957
			弁理士 恩田 誠
		(72) 発明者	井澤 由裕
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物並びにそれを用いた研磨方法及びデバイス製造方法

(57) 【要約】

【課題】 相変化合金の研磨速度を向上した研磨用組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の研磨用組成物は、酸化剤及び研磨促進剤を含有し、相変化合金を研磨する用途で使用される。酸化剤は、相変化合金中に含まれる元素の単体を酸化させるのに十分な酸化還元電位を有している。テルルを含有する相変化合金の研磨に研磨用組成物を使用する場合には、研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位は、関係式： $E \geq -0.059x + 0.88$ を満たしていることが好ましい。アンチモンを含有する相変化合金の研磨の場合には、関係式： $E \geq -0.09x + 0.72$ を満たしていることが好ましい。ゲルマニウムを含有する相変化合金の研磨の場合には、関係式： $E \geq -0.061x - 0.22$ を満たしていることが好ましい。ただし上記の各式中、Eは酸化剤の酸化還元電位（単位V）を表し、xは研磨用組成物のpHを表す。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

相変化合金を研磨する用途で使用される研磨用組成物であって、

酸化剤及び研磨促進剤を含有し、前記酸化剤は、前記相変化合金中に含まれる元素の単体を酸化させるのに十分な酸化還元電位を有することを特徴とする研磨用組成物。

【請求項 2】

前記相変化合金はテルルを含有し、前記酸化剤の酸化還元電位（E、単位V）は、研磨用組成物のpHをxとしたときに関係式： $E \geq -0.059x + 0.88$ を満たしている、請求項1に記載の研磨用組成物。

【請求項 3】

前記相変化合金はアンチモンを含有し、前記酸化剤の酸化還元電位（E、単位V）は、研磨用組成物のpHをxとしたときに関係式： $E \geq -0.09x + 0.72$ を満たしている、請求項1又は2に記載の研磨用組成物。

【請求項 4】

前記相変化合金はゲルマニウムを含有し、前記酸化剤の酸化還元電位（E、単位V）は、研磨用組成物のpHをxとしたときに関係式： $E \geq -0.061x - 0.22$ を満たしている、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】

前記研磨促進剤は窒素化合物、カルボン酸化合物、リン含有化合物、又はスルホン酸化合物である請求項1～4のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

【請求項 6】

さらに砥粒を含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

【請求項 7】

請求項1～6のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて、相変化合金を含んだ研磨対象物を研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項 8】

請求項1～6のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて、相変化合金を含んだ研磨対象物を研磨する工程を有することを特徴とする相変化デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゲルマニウム－アンチモン－テルル合金（GST合金）などの相変化合金を研磨する用途で使用される研磨用組成物に関する。本発明はまた、その研磨用組成物を用いた研磨方法及びデバイス製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

相変化ランダムアクセスメモリ（PRAM又はPCRAM）などの相変化デバイスでは、非晶質相と結晶相との間で可逆的に相変化する相変化材料が利用されている。このような用途で利用される相変化材料の典型例がGST合金である。インジウムアンチモナイド（InSb）もまた有用な相変化合金である。

【0003】

一方、半導体基板の金属含有表面を研磨する方法として、化学的機械的研磨（CMP）が知られている。特許文献1及び特許文献2に記載されているように、CMPは相変化合金を研磨する用途、さらに言えば、相変化合金を含んだ研磨対象物を研磨して相変化デバイスを製造する用途にも適用が可能である。しかしながら、相変化合金は、銅またはタングステンのような他の金属材料と比べて軟質であるなど物理的性質が他の金属材料と大きく相違する。そのため、従来のCMPで用いられている研磨用組成物をそのまま相変化合金の研磨で用いても、満足いく結果を得られないことがある。特に、実用上十分な研磨速度を得ることは難しい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-016821号公報

【特許文献2】特開2009-016829号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで本発明の目的は、相変化合金の研磨速度を向上した研磨用組成物を提供すること、またその研磨用組成物を用いた研磨方法及びデバイス製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するために、本発明の第1の態様では、相変化合金を研磨する用途で
使用される、酸化剤及び研磨促進剤を含有した研磨用組成物を提供する。酸化剤は、相変
化合金中に含まれる元素の単体を酸化させるのに十分な酸化還元電位を有している。具体
的には、テルルを含有する相変化合金の研磨に研磨用組成物を使用する場合には、研磨用
組成物中の酸化剤の酸化還元電位は、関係式： $E \geq -0.059x + 0.88$ を満たして
いることが好ましい。アンチモンを含有する相変化合金の研磨に研磨用組成物を使用する
場合には、研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位は、関係式： $E \geq -0.09x + 0.72$
を満たしていることが好ましい。ゲルマニウムを含有する相変化合金の研磨に研磨用
組成物を使用する場合には、研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位は、関係式： $E \geq -$
 $0.061x - 0.22$ を満たしていることが好ましい。ただし上記の各式中、Eは酸化
剤の酸化還元電位（単位V）を表し、xは研磨用組成物のpHを表す。

【0007】

研磨用組成物中に含まれる研磨促進剤は、例えば、窒素化合物、カルボン酸化合物、リ
ン含有化合物、又はスルホン酸化合物である。

研磨用組成物はさらに砥粒を含有することが好ましい。

【0008】

本発明の第2の態様では、上記第1の態様の研磨用組成物を用いて、相変化合金を含ん
だ研磨対象物を研磨することの特徴とする研磨方法を提供する。

本発明の第3の態様では、上記第1の態様の研磨用組成物を用いて、相変化合金を含ん
だ研磨対象物を研磨する工程を有することを特徴とする相変化デバイスの製造方法を提供
する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、相変化合金の研磨速度を向上した研磨用組成物と、その研磨用組成物
を用いた研磨方法及びデバイス製造方法とが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の一実施形態を説明する。

本実施形態の研磨用組成物は、酸化剤及び研磨促進剤を、好ましくは砥粒とともに、水
などの溶媒に混合して調製される。従って、研磨用組成物は、酸化剤及び研磨促進剤を含
有し、好ましくは砥粒をさらに含有する。

【0011】

この研磨用組成物は、相変化合金を研磨する用途、さらに言えば、相変化合金を含んだ
研磨対象物を研磨して相変化デバイスを製造する用途で使用される。相変化合金の具体例
としては、ゲルマニウム（Ge）やアンチモン（Sb）、テルル（Te）、ポロニウム（Po）
などの半金属元素を含有する合金、より具体的には、GST合金及びインジウムア
ンチモナイドが挙げられる。

【0012】

（酸化剤）

10

20

30

40

50

研磨用組成物中の酸化剤は、例えば、過酸化水素水、硝酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、過ヨウ素酸、過硫酸塩、又は硝酸セリウムアンモニウムである。ただし、研磨する相変合金中に含まれる元素の単体を酸化させるのに十分な酸化還元電位を有する種類のものが選定して使用される。これにより、研磨用組成物による相変合金の研磨速度が向上するという有利な効果が得られる。具体的には、テルルを含有する相変合金の研磨に研磨用組成物を使用する場合には下記の関係式（１）を満たすように、また、アンチモンを含有する相変合金の場合には下記の関係式（２）を満たすように、また、ゲルマニウムを含有する相変合金の場合には下記の関係式（３）を満たすように、使用する酸化剤の種類は選定されることが好ましい。

【００１３】

$$E \geq -0.059x + 0.88 \quad \cdots (1)$$

$$E \geq -0.09x + 0.72 \quad \cdots (2)$$

$$E \geq -0.061x - 0.22 \quad \cdots (3)$$

（上の各式中で、Eは酸化剤の酸化還元電位（単位V）を表し、xは研磨用組成物のpHを表す。）

すなわち、テルルを含有する相変合金の研磨に使用される研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位は、研磨用組成物のpHをxとしたときに上記の関係式（１）を満たしていることが好ましい。アンチモンを含有する相変合金の研磨に使用される研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位は、研磨用組成物のpHをxとしたときに上記の関係式（２）を満たしていることが好ましい。ゲルマニウムを含有する相変合金の研磨に使用される研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位は、研磨用組成物のpHをxとしたときに上記の関係式（３）を満たしていることが好ましい。

【００１４】

上記の関係式（１）は、25℃の水中におけるテルルのプールベ図（電位－pH図）において、不動態域と腐食域の間の境界を一次関数で近似した直線に基づいて定めたものである。上記の関係式（２）は、25℃の水中におけるアンチモンのプールベ図（電位－pH図）において、不動態域と腐食域の間の境界を一次関数で近似した直線に基づいて定めたものである。上記の関係式（３）は、25℃の水中におけるゲルマニウムのプールベ図（電位－pH図）において、不動態域と腐食域の間の境界を一次関数で近似した直線に基づいて定めたものである。

【００１５】

研磨用組成物中の酸化剤の含有量は0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.3質量%以上である。酸化剤の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による相変合金の研磨速度が向上する。

【００１６】

研磨用組成物中の酸化剤の含有量はまた、10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以下である。酸化剤の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物の材料コストを抑えることができるのに加え、研磨使用後の研磨用組成物の処理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる。また、酸化剤による相変合金の過剰な酸化を防ぐことができるという有利な効果も得られる。

【００１７】

（研磨促進剤）

研磨促進剤は、相変合金の表面に錯形成して結合し、不溶性の脆性膜を相変合金の表面に形成することによって研磨用組成物による相変合金の研磨速度を向上する働きをする。研磨促進剤の具体例としては、窒素化合物、カルボン酸化合物、リン含有化合物、スルホン酸化合物などが挙げられる。

【００１８】

窒素化合物の具体例としては、アミン、アンモニウム化合物などが挙げられる。中でもアンモニウム化合物が好ましい。

アミンは、脂肪族アミンであっても芳香族アミンであってもよい。また、置換アミンで

10

20

30

40

50

あってもよいし非置換アミンであってもよい。アルキル基またはアルコール基を有するアミンが好ましい。アルコール基は化学式 $-R OH$ で表され、 R は炭化水素基である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イコシル基などが挙げられる。アルコール基の具体例としては、メタノール、エタノール、無水エタノール、プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、 $tert$ -ブタノール、ベンジルアルコール又はフェノールに由来する基が挙げられる。使用されるアミンの具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、 n -ブチルアミン、 sec -ブチルアミン、 $tert$ -ブチルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂肪族第1級アミンや、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ- sec -ブチルアミン、ジ- $tert$ -ブチルアミンなどの脂肪族第2級アミンや、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどの脂肪族第3級アミンや、ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのその他の鎖状アミンや、ピリジン、ピペラジンなどの環式アミンが挙げられる。二種類以上のアミンを組み合わせ用いてもよい。

10

【0019】

アンモニウム化合物の具体例としては、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、水酸化テトラプロピルアンモニウムなどの4級アンモニウム化合物や、水酸化アンモニウム（アンモニア水）、アンモニウム、アンモニウム塩などが挙げられる。アンモニウムはアンモニウムイオンとして研磨用組成物中で存在する。アンモニウムイオンは相変化合金との間で特に容易に錯形成する。アンモニウム塩の酸成分は、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウ酸などの無機酸に由来するものであってもよい。あるいは、ギ酸、酢酸、プロピオン酸など脂肪酸、安息香酸、フタル酸などの芳香族カルボン酸、クエン酸、シュウ酸、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、有機スルホン酸、有機ホスホン酸などのその他の有機酸に由来するものであってもよい。二種類以上のアンモニウム化合物を組み合わせ用いてもよい。

20

【0020】

カルボン酸化合物の具体例としては、酢酸、乳酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、グルコン酸、サリチル酸、イソニコチン酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヒドロアンゲリカ酸、カプロン酸、2-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、3, 3-ジメチルブタン酸などの飽和モノカルボン酸や、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸などの飽和モノカルボン酸や、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、マレイン酸、クエン酸などの多価カルボン酸や、これらのカルボン酸の塩が挙げられる。中でも飽和モノカルボン酸が好ましい。飽和モノカルボン酸の炭素数は2~6であることが好ましく、より好ましくは2~4である。炭素数が2~6の飽和モノカルボン酸の具体例としては、酢酸、乳酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、グルコン酸、サリチル酸、イソニコチン酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヒドロアンゲリカ酸、カプロン酸、2-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2, 3-ジメチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、3, 3-ジメチルブタン酸が挙げられる。これらの炭素数が2~6の飽和モノカルボン酸は、相変化合金との間で特に容易に錯形成する。二種類以上のカルボン酸化合物を組み合わせ用いてもよい。

30

40

【0021】

リン含有化合物は、炭素-リン結合を有する有機リン化合物であってもよいし、無機リン化合物であってもよい。有機リン化合物の具体例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ホスフィンスルフィド、ジホスファンなどの3価の有機リン化合物や、ホスホニウム塩、ホスホン酸、ホスフィン酸、及びこれらの塩や誘導体などが挙げられる。中でも

50

ホスホン酸又はホスフィン酸が好ましい。ホスホン酸の具体例としては、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(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、エタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1, 2-ジカルボキシ-1, 2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、2-ホスホノブタン-1, 2-ジカルボン酸、1-ホスホノブタン-2, 3, 4-トリカルボン酸、 α -メチルホスホノコハク酸、フェニルホスホン酸が挙げられる。これらのホスホン酸及びホスフィン酸は、相変化合金との間で特に容易に錯形成する。二種類以上の有機リン化合物を組み合わせて用いてもよい。

10

【0022】

無機リン化合物の具体例としては、オルトリン酸、次リン酸、ペルオキソーリン酸、ペルオキシニリン酸、ポリリン酸(二リン酸、三リン酸、四リン酸)、メタリン酸、ジアミドリリン酸、アミドリリン酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサクロロリン酸、フェニルリン酸、リン灰石、ホスホモリブデン酸、ホスホタングステン酸、ジホスホモリブデン酸、ジホスホタングステン酸、ウルトラリン酸、三臭化リン、五臭化リン、二臭化窒化リン、三塩化リン、五塩化リン、四塩化二リン、二塩化フッ化リン、二塩化三フッ化リン、二塩化窒化リン、四塩化三酸化リン、テトラクロロリン酸、三シアン化リン、三フッ化リン、五フッ化リン、四フッ化二リン、三ヨウ化リン、四ヨウ化二リン、窒化リン、酸化リン(一酸化リン、二酸化リン、三酸化二リン、五酸化二リン、六酸化四リン、十酸化四リン)、臭化ホスホリル、塩化ホスホリル、フッ化ホスホリル、窒化ホスホリル、ジホスホリルテトラアミド、硫化リン(五硫化二リン、三硫化四リン、五硫化四リン、七硫化四リン)、臭化チオホスホリル、塩化チオホスホリル、水素化リン、トリス(イソシアン酸)リン、トリス(イソシアン酸)ホスホリル、トリス(イソチオシアン酸)リン、トリス(イソチオシアン酸)ホスホリル、セレン化リン、三セレン化二リン、三セレン化四リン、五セレン化二リン、フッ化チオホスホリル、ヨウ化チオホスホリル、ホスホリルアミド、窒化チオホスホリル、チオホスホリルアミド、イソチオシアン酸ホスホリル、リン、リン化合物(リン化亜鉛、リン化アルミニウム、リン化イットリウム、リン化イリジウム、リン化カリウム、リン化ガリウム、リン化カルシウム、リン化オスミウム、リン化カドミウム、リン化金、リン化インジウム、リン化ウラン、リン化クロム、リン化ケイ素、リン化銀、リン化ゲルマニウム、リン化コバルト、リン化ジルコニウム、リン化水銀、リン化スカンジウム、リン化スズ、リン化タリウム、リン化タングステン、リン化タンタル、リン化チタン、リン化鉄、リン化銅、リン化トリウム、リン化ナトリウム、リン化ニオブ、リン化ニッケル、リン化ネプツウム、リン化白金、リン化バナジウム、リン化ハフニウム、リン化パラジウム、リン化バリウム、リン化プルトニウム、リン化ベリリウム、リン化ホウ素、リン化マグネシウム、リン化マンガン、リン化モリブデン、リン化ランタン、リン化リチウム、リン化ルテニウム、リン化レニウム、リン化ロジウム)、及びこれらの塩などが挙げられる。中でもオルトリン酸、次リン酸、ペルオキソーリン酸、ペルオキシニリン酸、ポリリン酸(二リン酸、三リン酸、四リン酸)、メタリン酸、ジアミドリリン酸、アミドリリン酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサクロロリン酸、フェニルリン酸が好ましく、特に好ましくはオルトリン酸又はフェニルリン酸である。これらの無機リン化合物は、相変化合金との間で特に容易に錯形成する。二種類以上の無機リン化合物を組み合わせて用いてもよい。

20

30

40

【0023】

スルホン酸化合物の具体例としては、硫酸、アルキル硫酸、アリル硫酸、タウリン、イセチオン酸、ベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩などが挙げられる。中でもベンゼンスルホン酸が好ましい。ベンゼンスルホン酸は、相変化合金との間で特に容易に錯形成する。二種類以上のスルホン酸化合物を組み合わせて用いてもよい。

【0024】

研磨用組成物中の研磨促進剤の含有量は0.001質量%以上であることが好ましく、

50

より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上である。研磨促進剤の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による相変化合金の研磨速度が向上する。

【0025】

研磨用組成物中の研磨促進剤の含有量はまた、10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。研磨促進剤の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物の材料コストを抑えることができる。

【0026】

(砥粒)

砥粒は、相変化合金を機械的に研磨する働きをする。砥粒は、無機粒子、有機粒子、及び有機無機複合粒子のいずれであってもよい。無機粒子の具体例としては、例えば、シリカ、アルミナ、セリア、チタニアなどの金属酸化物からなる粒子、並びに窒化ケイ素粒子、炭化ケイ素粒子及び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粒子が挙げられる。その中でもシリカ粒子が好ましく、特に好ましいのはコロイダルシリカである。

【0027】

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正又は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、研磨用組成物の保存安定性を向上させることになる。このような表面修飾砥粒は、例えば、アルミニウム、チタン又はジルコニウムなどの金属あるいはそれらの酸化物を砥粒と混合して砥粒の表面にドーブさせることにより得ることができる。

【0028】

あるいは、研磨用組成物中の表面修飾砥粒は、有機酸を固定化したシリカであってもよい。中でも有機酸を固定化したコロイダルシリカが好ましい。コロイダルシリカへの有機酸の固定化は、コロイダルシリカの表面に有機酸の官能基を化学的に結合させることにより行われる。コロイダルシリカと有機酸を単に共存させただけではコロイダルシリカへの有機酸の固定化は果たされない。有機酸の一種であるスルホン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、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コロイダル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コロイダルシリカを得ることができる。あるいは、カルボン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、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コロイダル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コロイダルシリカを得ることができる。

【0029】

研磨用組成物中の砥粒の含有量は0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上である。砥粒の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による相変化合金の研磨速度が向上する。

【0030】

研磨用組成物中の砥粒の含有量はまた、20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。砥粒の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物の材料コストを抑えることができるのに加え、砥粒の凝集が起こりにくい。また、研磨用組成物を用いて相変化合金を研磨することによりスクラッ

チの少ない研磨面を得られやすい。

【0031】

(研磨用組成物のpH)

研磨用組成物のpHは特に限定されない。ただし、12以下、さらに言えば10以下のpHであれば、研磨用組成物の取り扱いが容易になる。また、1以上、さらに言えば3以上であれば、研磨用組成物中の砥粒の分散性が向上する。

【0032】

研磨用組成物のpHを所望の値に調整するのにpH調整剤を使用してもよい。使用するpH調整剤は酸及びアルカリのいずれであってもよく、また無機及び有機の化合物のいずれであってもよい。

【0033】

本実施形態によれば以下の作用効果が得られる。

本発明の発明者による知見に基づけば、相変化合金中に含まれる元素によって相変化合金の研磨速度は律速される。その点、本実施形態の研磨用組成物では、相変化合金中に含まれる元素のプールベ図を用いて導き出される関係式に基づいて、その元素の単体を酸化させるのに十分な酸化還元電位を有する種類の酸化剤を選定して使用されている。そのため、この研磨用組成物によれば、相変化合金を高い研磨速度で研磨することができる。

【0034】

前記実施形態は次のように変更されてもよい。

・ 前記実施形態の研磨用組成物は錯化剤をさらに含有してもよい。研磨用組成物中に錯化剤を加えた場合には、錯化剤が有するエッチング作用により、研磨用組成物による相変化合金の研磨速度が向上するという有利な効果がある。

【0035】

例えば、無機酸、有機酸又はアミノ酸を錯化剤として使用することができる。無機酸の具体例としては、硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸、リン酸などが挙げられる。有機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-メチルヘキサ酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサ酸、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、乳酸などが挙げられる。メタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびイセチオン酸などの有機硫酸も使用可能である。無機酸または有機酸の代わりにあるいは無機酸または有機酸と組み合わせて、無機酸または有機酸のアルカリ金属塩などの塩を用いてもよい。アミノ酸の具体例としては、グリシン、 α -アラニン、 β -アラニン、N-メチルグリシン、N,N-ジメチルグリシン、2-アミノ酪酸、ノルバリン、バリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、サルコシン、オルニチン、リシン、タウリン、セリン、トレオニン、ホモセリン、チロシン、ビシン、トリシン、3,5-ジヨードチロシン、 β -(3,4-ジヒドロキシフェニル)-アラニン、チロキシン、4-ヒドロキシプロリン、システイン、メチオニン、エチオニン、ランチオニン、シスタチオニン、シスチン、システイン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-システイン、4-アミノ酪酸、アスパラギン、グルタミン、アザセリン、アルギニン、カナバニン、シトルリン、 δ -ヒドロキシリシン、クレアチン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファンなどが挙げられる。中でもグリシン、アラニン、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グリコール酸、イセチオン酸又はそれらの塩が好ましい。

【0036】

研磨用組成物中の錯化剤の含有量は0.01質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.1質量%以上である。錯化剤の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による相変化合金の研磨速度が向上する。

【0037】

10

20

30

40

50

ただし、相変化合金は錯化剤により容易に過剰なエッチングを受けるため、過剰なエッチングを防ぐ観点からは、研磨用組成物中の錯化剤の含有量は10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは1質量%以下である。

【0038】

・ 前記実施形態の研磨用組成物は金属防食剤をさらに含有してもよい。研磨用組成物中に金属防食剤を加えた場合には、研磨用組成物を用いて研磨した後の相変化合金にディッシング等の表面欠陥がより生じにくくなるという有利な効果がある。また、金属防食剤は、研磨用組成物中の酸化剤による相変化合金表面の酸化を緩和するとともに、酸化剤による相変化合金表面の酸化により生じる金属イオンと反応して不溶性の錯体を生成する働きをする。この金属防食剤の働きは、研磨用組成物による相変化合金の過剰なエッチングを防止する。

10

【0039】

使用される金属防食剤の種類は特に限定されないが、好ましくは複素環化合物である。複素環化合物は、相変化合金に対する化学的または物理的吸着力が高く、強固な保護膜を相変化合金表面に形成する。複素環化合物中の複素環の員数は特に限定されない。また、複素環化合物は、単環化合物であってもよいし、縮合環を有する多環化合物であってもよい。

【0040】

金属防食剤として使用可能な複素環化合物の具体例としては、ピロール化合物、ピラゾール化合物、イミダゾール化合物、トリアゾール化合物、テトラゾール化合物、ピリジン化合物、ピラジン化合物、ピリダジン化合物、ピリンジン化合物、インドリジン化合物、インドール化合物、イソインドール化合物、インダゾール化合物、プリン化合物、キノリジン化合物、キノリン化合物、イソキノリン化合物、ナフチリジン化合物、フタラジン化合物、キノキサリン化合物、キナゾリン化合物、シンノリン化合物、プテリジン化合物、チアゾール化合物、イソチアゾール化合物、オキサゾール化合物、イソオキサゾール化合物、フラザン化合物などの含窒素複素環化合物が挙げられる。

20

【0041】

ピラゾール化合物の具体例としては、1H-ピラゾール、4-ニトロ-3-ピラゾールカルボン酸、3, 5-ピラゾールカルボン酸などが挙げられる。

イミダゾール化合物の具体例としては、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルピラゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、5, 6-ジメチルベンゾイミダゾール、2-アミノベンゾイミダゾール、2-クロロベンゾイミダゾール、2-メチルベンゾイミダゾールなどが挙げられる。

30

【0042】

トリアゾール化合物の具体例としては、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボキシレート、1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸、1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸メチル、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-ベンジル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、3-ニトロ-1, 2, 4-トリアゾール、3-プロモ-5-ニトロ-1, 2, 4-トリアゾール、4-(1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)フェノール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3, 5-ジプロピル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3, 5-ジメチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3, 5-ジペプチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、5-メチル-1, 2, 4-トリアゾール-3, 4-ジアミン、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-アミノベンゾトリアゾール、1-カルボキシベンゾトリアゾール、5-クロロ-1H-ベンゾトリアゾール、5-ニトロ-1H-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1H-ベンゾトリアゾール、5, 6-ジメチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-(1', 2'-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

40

50

【0043】

テトラゾール化合物の具体例としては、1H-テトラゾール、5-メチルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-フェニルテトラゾールなどが挙げられる。

インドール化合物の具体例としては、1H-インドール、1-メチル-1H-インドール、2-メチル-1H-インドール、3-メチル-1H-インドール、4-メチル-1H-インドール、5-メチル-1H-インドール、6-メチル-1H-インドール、7-メチル-1H-インドールなどが挙げられる。

【0044】

インダゾール化合物の具体例としては、1H-インダゾール、5-アミノ-1H-インダゾールなどが挙げられる。

研磨用組成物中の金属防食剤の含有量は0.001質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上である。金属防食剤の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による相変化合金の過剰なエッチングをより強く防止することができる。

【0045】

研磨用組成物中の金属防食剤の含有量は10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。金属防食剤の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物による相変化合金の研磨速度が向上する。

【0046】

・ 前記実施形態の研磨用組成物は、必要に応じて、界面活性剤や水溶性高分子、防腐剤のような公知の添加剤をさらに含有してもよい。

・ 前記実施形態の研磨用組成物は一液型であってもよいし、二液型を始めとする多液型であってもよい。

【0047】

・ 前記実施形態の研磨用組成物は、研磨用組成物の原液を水で希釈することにより調製されてもよい。

次に、本発明の実施例及び比較例を説明する。

【0048】

研磨促進剤及び砥粒を水に混合し、そこにpH調整剤を添加してpHの値を3.0又は10.0に調整することにより、比較例1, 2の研磨用組成物を用意した。また、酸化剤、研磨促進剤及び砥粒を水に混合し、そこにpH調整剤を添加してpHの値を3.0又は10.0に調整することにより、実施例1～13の研磨用組成物を用意した。各研磨用組成物の詳細を表1に示す。なお、表1中には示していないが、実施例1～13及び比較例1, 2の研磨用組成物はいずれも、研磨促進剤として0.1mol/Lのアンモニア及び砥粒として2.5質量%のコロイダルシリカを含有している。また、実施例1～13の各研磨用組成物中の酸化剤の含有量はいずれも0.05mol/Lである。

【0049】

10

20

30

【表 1】

	酸化剤	pH	酸化還元電位 (V)	研磨速度 (Å/分)
比較例1	—	3.0	—	8
実施例1	過酸化水素	3.0	0.43	66
実施例2	硝酸	3.0	0.62	99
実施例3	亜塩素酸	3.0	0.65	107
実施例4	次亜塩素酸	3.0	1.22	313
実施例5	過ヨウ素酸	3.0	1.11	391
実施例6	過硫酸アンモニウム	3.0	0.95	278
実施例7	オキシソ	3.0	1.09	396
比較例2	—	10.0	—	4
実施例8	過酸化水素	10.0	0.02	80
実施例9	硝酸	10.0	0.22	107
実施例10	亜塩素酸	10.0	0.48	170
実施例11	次亜塩素酸	10.0	0.69	212
実施例12	過ヨウ素酸	10.0	0.52	234
実施例13	過硫酸アンモニウム	10.0	0.14	75

表1の“酸化剤”欄には、各研磨用組成物で使用した塩基性化合物の名称を示す。同欄中の“オキシソ”は、化学式 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ で表される硫酸塩を表す。

【0050】

表1の“pH”欄には、各研磨用組成物のpHを示す。

表1の“酸化還元電位”欄には、各研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位、より正確には、各研磨用組成物で使用した酸化剤を研磨用組成物と同じ 0.05mol/L の濃度で含有して且つ研磨用組成物と同じpHを有する水溶液の酸化還元電位を測定した結果を示す。

【0051】

表1の“研磨速度”欄には、表面にGST合金膜を有するウェーハを、各研磨用組成物を用いて表2に記載の条件で研磨したときのGST合金の研磨速度を示す。研磨速度の値は、研磨前後の各ウェーハの厚みを直流4探針法によるシート抵抗の測定から求めてその差を研磨時間で除することにより算出した。なお、各ウェーハのGST合金膜中のゲルマニウムとアンチモンとテルルの質量比は2：2：5であった。

【0052】

【表2】

研磨機：片面CMP研磨装置
研磨パッド：ポリウレタンパッド
研磨圧力：1.2 psi(約 85 hPa)
定盤回転数：60 rpm
研磨用組成物：掛け流し使用
キャリア回転数：60 rpm

10

20

30

40

50

研磨用組成物のpHが3.0である場合には、研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位は、上記の関係式(1)によれば0.70V以上、上記の関係式(2)によれば0.45V以上、上記の関係式(3)によれば-0.403V以上であることが好ましい。表1に示すように、研磨用組成物のpHが3.0で且つ研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位が-0.403V以上である実施例1～7の研磨用組成物を使用した場合には、研磨用組成物のpHが3.0で且つ酸化剤を含有しない比較例1の研磨用組成物を使用した場合と比べて、GST合金の研磨速度が高かった。中でも、研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位が0.45V以上である実施例2～7の研磨用組成物では99Å/分以上、特に研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位が0.70V以上である実施例4～7の研磨用組成物では278Å/分以上という高い研磨速度が得られた。

10

【0053】

一方、研磨用組成物のpHが10.0である場合には、研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位は、上記の関係式(1)によれば0.29V以上、上記の関係式(2)によれば-0.18V以上、上記の関係式(3)によれば-0.83V以上であることが好ましい。表1に示すように、研磨用組成物のpHが10.0で且つ研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位が-0.83V以上である実施例8～13の研磨用組成物を使用した場合には、研磨用組成物のpHが10.0で且つ酸化剤を含有しない比較例2の研磨用組成物を使用した場合と比べて、GST合金の研磨速度が高かった。中でも、研磨用組成物中の酸化剤の酸化還元電位が0.29V以上である実施例10～12の研磨用組成物では170Å/分以上という高い研磨速度が得られた。

20

【0054】

最後に、以上の記載から把握できる技術的思想について以下に記載する。

・ 酸化剤及び研磨促進剤を含有し、前記酸化剤の酸化還元電位(E、単位V)は、研磨用組成物のpHをxとしたときに関係式： $E \geq -0.059x + 0.88$ を満たし、テルルを含有する相変化合金を研磨する用途で使用される研磨用組成物。

【0055】

・ 酸化剤及び研磨促進剤を含有し、前記酸化剤の酸化還元電位(E、単位V)は、研磨用組成物のpHをxとしたときに関係式： $E \geq -0.09x + 0.72$ を満たし、アンチモンを含有する相変化合金を研磨する用途で使用される研磨用組成物。

【0056】

・ 酸化剤及び研磨促進剤を含有し、前記酸化剤の酸化還元電位(E、単位V)は、研磨用組成物のpHをxとしたときに関係式： $E \geq -0.061x - 0.22$ を満たし、ゲルマニウムを含有する相変化合金を研磨する用途で使用される研磨用組成物。

30

フロントページの続き

(72)発明者 吉崎 幸信

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

Fターム(参考) 3C058 AA07 CA04 CB10 DA02

5F057 AA14 AA28 BA15 BB14 BC02 DA03 EA03 EA22 EA31