

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年5月4日 (04.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/046641 A1(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019782

(22) 国際出願日: 2005年10月27日 (27.10.2005)

(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 2004-313174

2004年10月28日 (28.10.2004) JP

特願2005-019102 2005年1月27日 (27.01.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鹿島 吉恭 (KASHIMA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社 機能材料研究所内 Chiba (JP). 大嶋 正昭 (OHSHIMA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社 機能材料研究所内 Chiba (JP). 石水 英一郎 (ISHIMIZU, Eiichirou) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工

業株式会社 機能材料研究所内 Chiba (JP). 末村 尚彦 (SUEMURA, Naohiko) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業株式会社 機能材料研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 萠 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萠特許事務所内 Tokyo (JP).

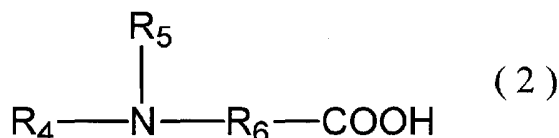
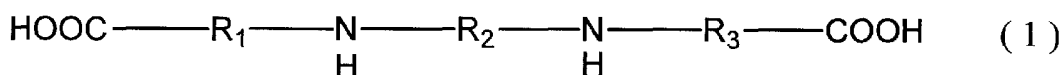
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

/ 続葉有 /

(54) Title: POLISHING COMPOSITION FOR SILICON WAFER

(54) 発明の名称: シリコンウェハー用研磨組成物



(57) Abstract: Disclosed is a polishing composition for silicon wafers which enables to prevent metal contamination, in particular copper contamination, in polishing of silicon wafers. Specifically disclosed is a polishing composition for silicon wafers containing silica, a basic substance, at least one compound selected from amino acid derivatives represented by the formula (1) and formula (2) below and salts thereof, and water. (1) (In the formula (1), R₁, R₂ and R₃ may be the same or different, and respectively represent a hydroxyl group, a carboxyl group, a phenyl group or an alkylene group having 1-12 carbon atoms which may be substituted by an amino group.) (2) (In the formula (2), R₄ and R₅ may be the same or different, and respectively represent a hydrogen atom, a hydroxyl group, a carboxyl group, a phenyl group or an alkyl group having 1-12 carbon atoms which may be substituted by an amino group. In this connection, R₄ and R₅ are not hydrogen atoms at the same time. R₆ represents a hydroxyl group, a carboxyl group, a phenyl group or an alkylene group having 1-12 carbon atoms which may be substituted by an amino group.)

/ 続葉有 /

WO 2006/046641 A1



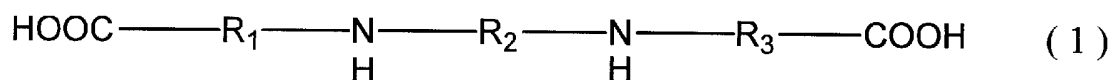
添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

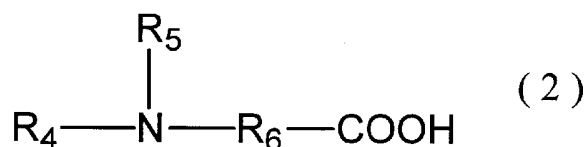
【課題】本発明はシリコンウェハーの研磨において、金属汚染、特に銅汚染を防止することのできるシリコンウェハー用研磨組成物を提供する。

【解決手段】シリカ、塩基性物質、式(1)



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一又は異なり、それぞれヒドロキシル基、カルボキシル基、フェニル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数1～12のアルキレン基を示す。]

及び式(2)



[式中、 R_4 、 R_5 は同一又は異なり、水素原子、又はヒドロキシル基、カルボキシル基、フェニル基若しくはアミノ基が置換していてもよい炭素数1～12のアルキル基を示し、ただし、同時に水素原子であることはない。 R_6 はヒドロキシル基、カルボキシル基、フェニル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数1～12のアルキレン基を示す。]で表されるアミノ酸誘導体及びその塩から選ばれる少なくとも一種の化合物、及び水を含むシリコンウェハー用研磨組成物による。

明 細 書

シリコンウェハー用研磨組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、シリコンウェハーに対する金属汚染を効率よく防止することを可能とする研磨組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 一般に、半導体シリコンウェハーの製造方法は、単結晶インゴットをスライスして薄円板状のウェハーを得るスライス工程と、該スライス工程によって得られたウェハーの割れ、欠けを防止するためにその外周部を面取りする面取り工程と、この面取りされたウェハーを平坦化するラッピング工程と、面取り及びラッピングされたウェハーに残留する加工歪みを除去するエッチング工程と、このエッチングされたウェハー表面を鏡面化する研磨工程と、研磨されたウェハーを洗浄してこれに付着した研磨剤や異物を除去する洗浄工程から構成されている。

上記研磨工程においては、一般に微細なシリカの砥粒を水中に均一に分散させ、さらにそれに無機アルカリやアンモニウム塩、アミンなどの化学的な研磨促進剤を添加した研磨組成物を用いて研磨が行われている。

しかし、このアルカリ性のシリカ含有研磨剤には微量ではあるが金属不純物が含まれている。研磨剤中に含まれる金属不純物としてはニッケル、クロム、鉄、銅などがあげられる。これらの金属不純物は、アルカリ溶液中において容易にシリコンウェハー表面に付着する。付着した金属不純物、とりわけ銅は拡散係数が大きく、シリコンウェハーの結晶内部へ容易に拡散する。結晶内部へ拡散してしまった金属不純物は、後の洗浄で除去することができないため、シリコンウェハーの品質を劣化させ、該ウェハーを用いた半導体デバイスの特性を低下させることが明らかとなっている。

上記のようなシリカ含有研磨組成物に起因する半導体ウェハーへの金属汚染に対する対策としては、高純度化した研磨組成物を用いる方法が考えられる。鉄・クロム・ニッケル・アルミニウム及び銅の含有量が、それぞれ1質量ppb未満であるシリカゾルを用いて、半導体ウェハーの研磨を行った例が開示されている(特許文献1 参照。)

。しかし、このような高純度の研磨組成物は、一般に高価であるため研磨にかかるコストが問題となる。

また、組成物に高純度なものを用いたとしても実際に研磨を行う際、研磨パッド、研磨装置、配管類からの金属汚染が起こることは避けられない。そのため、たとえ高純度な組成物を準備したとしても半導体ウェハーへの金属汚染防止が困難であることが問題とされてきた。

このように、シリコンウェハーの研磨において、ニッケル、クロム、鉄、銅などの金属汚染を効果的に防止することが可能な研磨組成物が必要とされてきた。

特許文献1:特開平11-214338号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

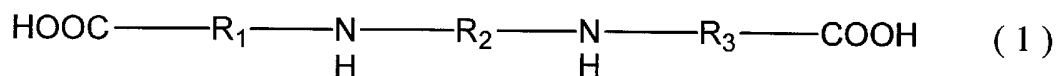
発明が解決しようとする課題

- [0003] 本発明はシリコンウェハーの研磨において、ニッケル、クロム、鉄、銅などの金属汚染を効果的に防止することが可能な研磨組成物が必要とされてきた問題を解決するために、金属汚染、特に銅汚染を防止することのできるシリコンウェハー用研磨組成物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

- [0004] 本発明は、シリカ、塩基性物質、式(1)

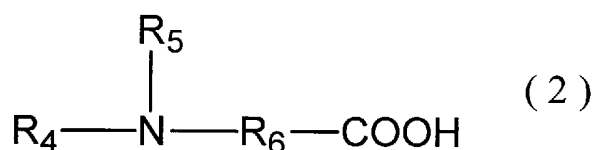
[化1]



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一又は異なり、それぞれヒドロキシル基、カルボキシル基、フェニル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数1~12のアルキレン基を示す。]

及び式(2)

[化2]



[式中、 R_4 、 R_5 は同一又は異なり、水素原子、又はヒドロキシル基、カルボキシル基、フェニル基若しくはアミノ基が置換していても良い炭素数1～12のアルキル基を示し、ただし、同時に水素原子であることはない。 R_6 はヒドロキシル基、カルボキシル基、フェニル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数1～12のアルキレン基を示す。]

で表されるアミノ酸誘導体及びその塩から選ばれる少なくとも一種の化合物、及び水を含むシリコンウェハー用研磨組成物である。

この好ましい研磨組成物の態様として、以下が挙げられる。

前記シリカが、シリカゾルであること。

前記シリカの平均粒子径が、5～500nmであり、そのシリカ濃度が、研磨組成物全量の質量に対して0.05～30質量%であること。

前記塩基性物質の濃度が、研磨組成物全量の質量に対して0.01～10質量%であること。

前記塩基性物質がアルカリ金属の無機塩、アンモニウム塩及びアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種であること。そして、前記アルカリ金属の無機塩が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることと、前記アンモニウム塩が、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、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、塩化テトラメチルアンモニウム及び塩化テトラエチルアンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることと、前記アミン類がエチレンジアミン、モノエタノールアミン、2-(2-アミノエチル)アミノエタノールアミン及びピペラジンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが挙げられる。

前記アミノ酸誘導体の濃度が、研磨組成物全量の質量に対して0.001～10質量

%であること。

前記アミノ酸誘導体が、前記式(1)で表されるエチレンジアミンジコハク酸、トリメチレンジアミンジコハク酸、エチレンジアミンジグルタル酸、トリメチレンジアミンジグルタル酸、2-ヒドロキシ-トリメチレンジアミンジコハク酸、2-ヒドロキシ-トリメチレンジアミンジグルタル酸及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であること。そして、前記アミノ酸誘導体が、前記式(1)で表される(S, S)-エチレンジアミンジコハク酸、(S, S)-トリメチレンジアミンジコハク酸、(S, S)-エチレンジアミンジグルタル酸、(S, S)-トリメチレンジアミンジグルタル酸、(S, S)-2-ヒドロキシ-トリメチレンジアミンジコハク酸、(S, S)-2-ヒドロキシ-トリメチレンジアミンジグルタル酸及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが挙げられる。

前記アミノ酸誘導体が、前記式(2)で表されるアスパラギン酸-N-酢酸、アスパラギン酸-N, N-ジ酢酸、アスパラギン酸-N-プロピオン酸、イミノジコハク酸、グルタミン酸-N, N-ジ酢酸、N-メチルイミノジ酢酸、 α -アラニン-N, N-ジ酢酸、 β -アラニン-N, N-ジ酢酸、セリン-N, N-ジ酢酸、イソセリン-N, N-ジ酢酸、フェニルアラニン-N, N-ジ酢酸及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であること。そして、前記アミノ酸誘導体が、前記式(2)で表される(S)-アスパラギン酸-N-酢酸、(S)-アスパラギン酸-N, N-ジ酢酸、(S)-アスパラギン酸-N-プロピオン酸、(S, S)-イミノジコハク酸、(S, R)-イミノジコハク酸、(S)-グルタミン酸-N, N-ジ酢酸、(S)- α -アラニン-N, N-ジ酢酸、(S)-セリン-N, N-ジ酢酸、(S)-イソセリン-N, N-ジ酢酸及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが挙げられる。

前記式(1)又は(2)で表されるアミノ酸誘導体の塩が、アルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩であること。

発明の効果

[0005] 本発明によれば、シリカ含有研磨剤に前記式(1)及び前記式(2)で表されるアミノ酸誘導体並びにその塩から選ばれる少なくとも一種の化合物を添加することによって、研磨速度を維持しつつ、シリコンウェハー表面及び内部への金属汚染、特に銅汚染を抑制することができるという効果が得られることが分かった。特に、アミン類に対し

でも効果があることより、高い研磨速度を維持しつつ、銅汚染を抑制することができる。また、研磨剤を高純度にする必要が無い場合、安価に金属汚染を抑制することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0006] 本発明の実施形態を説明する。

本発明においては、砥粒としてシリカ(二酸化ケイ素)を用いる。シリコンウェハを研削或いは研磨するための研磨剤として、セリアやアルミナによる加工が有効であることは知られているが、本発明における研磨組成物の研磨剤として使用するものは、シリカを好適とする。また、シリカとしては、シリカゾル、フュームドシリカ、沈殿法シリカ或いはその他形態の異なるシリカが知られており、これらのいずれも使用することが可能であるが、特に半導体表面を高精度に研磨するためには、粒子径の揃った、しかも平均粒子径がコロイド次元(ナノ次元)のシリカゾル(シリカ粒子の安定な分散液)であることが好ましい。

本発明に用いるシリカゾルとしては、公知の製造方法で得られたシリカゾルを使用することができる。特に製造方法にはこだわらない。シリカゾルの製造方法としては、珪酸アルカリの水溶液に90℃以上の温度で水を蒸発除去しながら活性珪酸の水性コロイド溶液を添加する、高濃度水性シリカゾルの製造方法が特公昭46-20137号公報で開示されている。珪酸アルカリの水溶液に活性珪酸の水性コロイド溶液を添加して40~120nmのシリカ粒子が分散媒中に分散されているシリカゾルを調製した後、これに酸を添加して熟成し、さらに微細多孔性膜で濃縮する、大粒子径シリカゾルの製造方法が特開昭60-251119号公報で開示されている。水性シリカゾルを特定の条件下で加熱処理する、任意所望の粒子径を有する安定なシリカゾルの製造方法が特公昭49-4636号公報に開示されている。また、珪酸アルカリの水溶液を酸型陽イオン交換樹脂で脱アルカリ処理し、珪酸ゾルを得て、そのゾルに硝酸を加えてpH1.2とし、72時間常温で熟成後、酸型強酸性陽イオン交換樹脂及び水酸型陰イオン交換樹脂を通過させ、これらに直ちに水酸化ナトリウムを加えてpH8.0に調節して、真空下80℃の温度で常に一定の液面を保ちながら蒸発濃縮する、高純度シリカゾルの製造方法が特公昭41-3369号に開示されている。珪酸アルカリの水

溶液を酸型陽イオン交換樹脂で脱アルカリ処理し、珪酸ゾルを得て、そのゾルに強酸を加えてpH0～2とし、熟成後、酸型強酸性陽イオン交換樹脂及び水酸型陰イオン交換樹脂を通過させ、これらに高純度アルカリ金属水酸化物水溶液を加えてpH7～8に調節した高純度安定化シリカ水性コロイドを90～150℃で加熱しながら高純度安定化シリカ水性コロイドを添加して、得られたシリカゾルに酸を添加して熟成後、更に微細多孔性膜で濃縮する、高純度大粒子径シリカゾルの製造方法が特開昭63-285112号公報に開示されている。また、アルカリ性触媒を含有する水-アルコール混合溶液中においてアルコキシシランを加水分解する、微細球状シリカの製造方法が特開昭63-74911号公報で開示されている。

また、シリカの平均粒子径は、窒素吸着法(BET法)により測定した比表面積から求められる平均粒子径である。その平均粒子径は、一般的にはコロイド次元である3～1000nm、好ましくは5～500nmであり、最も好ましくは10～500nmである。更に、シリカの添加質量割合は、研磨組成物全量の質量に対して、一般的には0.05～30質量%、好ましくは0.1～10質量%、更に好ましくは1～5質量%である。0.05質量%以下では十分な研磨速度を得られず、30質量%以上では研磨速度の向上は望めない。

[0007] 本発明に用いる塩基性物質としては、アルカリ金属の無機塩、アンモニウム塩、又はアミン類である。アルカリ金属の塩としては、アルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩などが挙げられる。具体的には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどが好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどがより好ましい。

アンモニウム塩としては、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、第四級アンモニウム塩などが好ましく、なかでも、水酸化アンモニウム、第四級アンモニウム塩がより好ましい。第四級アンモニウム塩の具体的な例としては、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、塩化テトラメチルアンモニウム又は塩化テトラエチルアンモニウムなどがあり、その中でも水酸化テトラメチルアンモニウムがより好ましい。

アミン類としては、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、2-(2-アミノエチル)アミノエタノールアミン、ピペラジンなどが挙げられる。アミン類としてはこれらのアミンのみならず、他のアミンを含んでいてもよい。

塩基性物質の好ましい添加量は、使用する物質によって異なるため、一概には決められないが、一般的には研磨組成物全体の質量に対して0.01~10質量%である。特に、加工促進剤がアルカリ金属塩である場合、0.01~1.0質量%、アンモニウム塩である場合、0.01~5質量%、アミン類の場合は、0.1~10質量%が好ましい。0.01質量%未満の添加では、加工促進剤としての作用が十分ではなく、逆に10質量%以上の添加を行ったとしても、研磨能率の更なる向上は期待でない。また、上記に示す塩基性物質のうち、2種以上を併用することも可能である。

[0008] 前記式(1)、(2)で示される化合物は、アミノ酸系のキレート剤である。本発明に使用されるアミノ酸誘導体はキレート剤として市販されており、容易に入手でき、また、EDTAなどのアミノポリカルボン酸よりも生分解性に優れており、廃水処理の観点からもアミノポリカルボン酸より有用である。

アミノ酸誘導体としては前記式(1)で表される、エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ジプロピオン酸、エチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸、エチレンジアミン-N, N'-ジグルタル酸、トリメチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、トリメチレンジアミン-N, N'-ジプロピオン酸、トリメチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸、トリメチレンジアミン-N, N'-ジグルタル酸、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン-N, N'-ジプロピオン酸、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン-N, N'-ジグルタル酸、エチレンジアミン-N-酢酸-N'-コハク酸、エチレンジアミン-N-酢酸-N'-プロピオン酸、エチレンジアミン-N-プロピオン酸-N'-コハク酸、エチレンジアミン-N-酢酸-N'-グルタル酸、トリメチレンジアミン-N-酢酸-N'-コハク酸、トリメチレンジアミン-N-酢酸-N'-プロピオン酸、トリメチレンジアミン-N-プロピオン酸-N'-コハク酸、トリメチレンジアミン-N-コハク酸-N'-グルタル酸、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン-N-酢酸-N'-コハク酸、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン-N-酢酸-N'-プロピオン酸、2-ヒドロ

キシトリメチレンジアミン-N-酢酸-N'-コハク酸及びこれらの塩が挙げられる。好ましくはエチレンジアミンジコハク酸、トリメチレンジアミンジコハク酸、エチレンジアミンジグルタル酸、トリメチレンジアミンジグルタル酸、2-ヒドロキシトリメチレンジアミンジコハク酸、2-ヒドロキシトリメチレンジアミンジグルタル酸及びこれらの塩が挙げられる。これらの化合物は2種以上使用することも可能である。

アミノ酸誘導体が前記式(1)において、ひとつ又は複数の不斉炭素を有している場合、複数の光学異性体が存在することがある。いずれの異性体も単独もしくは混合して使用できるが、生分解性に優れるS体の不斉炭素を有するアミノ酸誘導体が好ましく、より生分解性が優れるすべての不斉炭素がS体であるアミノ酸誘導体が特に好ましい。(S, S)-エチレンジアミンジコハク酸、(S, S)-トリメチレンジアミンジコハク酸、(S, S)-エチレンジアミンジグルタル酸、(S, S)-トリメチレンジアミンジグルタル酸、(S, S)-2-ヒドロキシトリメチレンジアミンジコハク酸、(S, S)-2-ヒドロキシトリメチレンジアミンジグルタル酸及びこれらの塩が挙げられる。これらの化合物は2種以上使用することも可能である。

アミノ酸誘導体としては前記式(2)で表される、アスパラギン酸-N-酢酸、アスパラギン酸-N, N-ジ酢酸、アスパラギン酸-N-プロピオン酸、イミノジコハク酸、グルタミン酸-N, N-ジ酢酸、N-メチルイミノジ酢酸、 α -アラニン-N, N-ジ酢酸、 β -アラニン-N, N-ジ酢酸、セリン-N, N-ジ酢酸、イソセリン-N, N-ジ酢酸、フェニルアラニン-N, N-ジ酢酸及びこれらの塩が挙げられる。これらの化合物は2種以上使用することも可能である。

アミノ酸誘導体が前記式(2)において、ひとつ又は複数の不斉炭素を有している場合、複数の光学異性体が存在することがある。いずれの異性体も単独もしくは混合して使用できるが、生分解性に優れるS体の不斉炭素を有するアミノ酸誘導体が好ましく、より生分解性が優れるすべての不斉炭素がS体であるアミノ酸誘導体が特に好ましい。(S)-アスパラギン酸-N-酢酸、(S)-アスパラギン酸-N, N-ジ酢酸、(S)-アスパラギン酸-N-プロピオン酸、(S, S)-イミノジコハク酸、(S, R)-イミノジコハク酸、(S)-グルタミン酸-N, N-ジ酢酸、(S)- α -アラニン-N, N-ジ酢酸、(S)-セリン-N, N-ジ酢酸、(S)-イソセリン-N, N-ジ酢酸及びこれらの塩

が挙げられる。これらの化合物は2種以上使用することも可能である。

前記式(1)、(2)のアミノ酸誘導体の添加量は種類によって異なり、本発明の効果が達成される限り特別の限定はないが、研磨組成物全量の質量に対して0.001～10質量%、好ましくは0.01～10質量%、更に好ましくは0.1～5質量%である。添加量が0.001質量%未満であれば、十分な添加効果が得られないため、金属汚染の防止効果が十分で無いことがある。逆に10質量%を越えて添加しても、添加による更なる効果は期待できない。

実施例

[0009] 以下に本発明の実施例を説明する。なお、本発明は以下に説明する実施例に限定されるものではない。

[0010] 実施例1

研磨組成物(研磨液)の基材となるシリカゾル[シリカ濃度3.0質量%、粒子径45nm、銅(以下Cuという)濃度5質量ppb、水酸化ナトリウム(以下NaOHという)でpH9に調整済み]を用意し、前記シリカゾルに原子吸光分析用の標準銅溶液(Cu濃度が1000質量ppmの硝酸銅溶液)を添加してCu濃度が10質量ppbになるように研磨液を強制的に銅で汚染させた。

上記のように銅で汚染したシリカゾルにNaOHが0.1質量%、(S, S)－エチレンジアミンジコハク酸(以下EDDSという)が0.1質量%となるように添加し、研磨液を調製した。

上記研磨液を用いてP型(100)半導体シリコンウェハーを30分研磨した。研磨は市販の片面研磨機を用いて行った。

研磨ウェハーに公知のSC1洗浄(アンモニア:過酸化水素:水の混合比=1:1～2:5～7の洗浄液(SC1液)に75～85℃、10～20分浸漬処理)及びSC2洗浄(塩酸:過酸化水素:水=1:1～2:5～7の洗浄液(SC2液)に75～85℃、10～20分浸漬処理)を施し、ウェハー表面の不純物を除去した後、洗浄済みのウェハーを650℃で20分熱処理、HF/H₂O₂液滴でウェハー表面の銅を回収し、回収液中の金属不純物を誘導結合プラズマ質量分析(以下ICP-MSという)によって定量分析を行った。

実施例2

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにNaOHが0.1質量%、EDDSが0.05質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例3

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにNaOHが0.1質量%、EDDSが0.5質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例4

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにピペラジンが0.1質量%、EDDSが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例5

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにピペラジンが0.5質量%、EDDSが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例6

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにピペラジンが1.5質量%、EDDSが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例7

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルに水酸化テトラメチルアンモニウム(以下TM AHという)が0.1質量%、EDDSが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例8

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにNaOHが0.1質量%、(S)－グルタミン酸－N，N－ジ酢酸(以下GLDAという)が0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例9

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにピペラジンが0.5質量%、GLDAが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例10

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにTMAHが0.1質量%、GLDAが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例11

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにNaOHが0.1質量%、(S)－アスパラギン酸－N,N－ジ酢酸(以下ASDAという)が0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例12

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにピペラジンが0.5質量%、ASDAが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例13

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにTMAHが0.1質量%、ASDAが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例14

実施例1と同じ基材のシリカゾルに銅汚染を行わず、NaOHが0.1質量%、EDDSが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

実施例15

研磨組成物(研磨液)の基材となるシリカゾル(シリカ濃度3.0質量%、粒子径45 nm、Cu濃度0.5質量ppb、NaOHでpH9に調整済み)にNaOHが0.1質量%、EDDSが0.1質量%となるように調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

[0011] 比較例1

実施例1と同じ基材のシリカゾルに銅汚染を行わず、NaOHが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

比較例2

実施例1と同じ基材のシリカゾルに銅汚染を行わず、ピペラジンが0.5質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

比較例3

実施例1と同じ基材のシリカゾルに銅汚染を行わず、TMAHが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

比較例4

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにNaOHが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

比較例5

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにピペラジンが0.5質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

比較例6

実施例1と同じ銅で汚染したシリカゾルにTMAHが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

比較例7

実施例15と同じ基材のシリカゾルにNaOHが0.1質量%になるように研磨液を調製し、この研磨液を用いて30分研磨を行い、銅の定量分析を行った。

[表1]

表 1

	シリカ 濃度 (質量%)	塩基性物質		アミノ酸誘導体		Cu 強制 汚染 (質量 ppb)	研磨後の Cu 濃度 (atoms/cm ²)	研磨速度 (μ m/min)
		種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)			
実施例 1	3. 0	NaOH	0. 1	EDDS	0. 1	10	3. 4×10 ⁹	0. 30
実施例 2	3. 0	NaOH	0. 1	EDDS	0. 05	10	4. 0×10 ⁹	0. 29
実施例 3	3. 0	NaOH	0. 1	EDDS	0. 5	10	3. 2×10 ⁹	0. 30
実施例 4	3. 0	ピペラジン	0. 1	EDDS	0. 1	10	5. 4×10 ⁹	0. 40
実施例 5	3. 0	ピペラジン	0. 5	EDDS	0. 1	10	5. 6×10 ⁹	0. 51
実施例 6	3. 0	ピペラジン	1. 5	EDDS	0. 1	10	5. 9×10 ⁹	0. 56
実施例 7	3. 0	TMAH	0. 1	EDDS	0. 1	10	2. 9×10 ⁹	0. 37
実施例 8	3. 0	NaOH	0. 1	GLDA	0. 1	10	3. 7×10 ⁹	0. 30
実施例 9	3. 0	ピペラジン	0. 5	GLDA	0. 1	10	6. 2×10 ⁹	0. 54
実施例 10	3. 0	TMAH	0. 1	GLDA	0. 1	10	3. 5×10 ⁹	0. 35
実施例 11	3. 0	NaOH	0. 1	ASDA	0. 1	10	3. 6×10 ⁹	0. 31
実施例 12	3. 0	ピペラジン	0. 5	ASDA	0. 1	10	5. 9×10 ⁹	0. 52
実施例 13	3. 0	TMAH	0. 1	ASDA	0. 1	10	3. 2×10 ⁹	0. 36
実施例 14	3. 0	NaOH	0. 1	EDDS	0. 1	無し	3. 4×10 ⁹	0. 30
実施例 15	3. 0	NaOH	0. 1	EDDS	0. 1	無し	2. 5×10 ⁹	0. 31

[表2]

表 2

	シリカ 濃度 (質量%)	塩基性物質		アミノ酸誘導体		Cu 強制 汚染 (質量 ppb)	研磨後の Cu 濃度 (atoms/cm ²)	研磨速度 (μ m/min)
		種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)			
比較例 1	3.0	NaOH	0.1	無し	0	無し	3.8×10^{10}	0.29
比較例 2	3.0	ピペラジン	0.5	無し	0	無し	4.5×10^{10}	0.54
比較例 3	3.0	TMAH	0.1	無し	0	無し	3.7×10^{10}	0.35
比較例 4	3.0	NaOH	0.1	無し	0	10	2.5×10^{11}	0.30
比較例 5	3.0	ピペラジン	0.5	無し	0	10	3.2×10^{11}	0.57
比較例 6	3.0	TMAH	0.1	無し	0	10	9.8×10^{10}	0.35
比較例 7	3.0	NaOH	0.1	無し	0	無し	9.0×10^9	0.30

表1～2に研磨ウェハールにおける銅汚染の測定結果と研磨速度を示す。比較例1～

3が示すようにアミノ酸誘導体を添加しない場合、銅で強制汚染を行わなくても 10^{10} atom/cm²台の汚染が見られ、比較例4～6のように強制汚染を行うことにより銅の汚染は更に増加した。比較例7のように銅の含有量が少ないシリカゾルを用いてもシリコンウェハー中の銅汚染を十分抑制することは出来なかった。よって、上記式(1)、式(2)のようなアミノ酸誘導体を添加しない場合は銅汚染を回避することはできなかった。

実施例14のようにEDDSを添加すると、アミノ酸誘導体を添加しない場合と比較して研磨後のシリコンウェハーの銅汚染を抑制することができた。また、実施例15のように銅の含有量の少ないシリカゾルを用いることにより更にシリコンウェハー中の銅汚染を抑制することが出来た。

実施例1、実施例5、実施例7のように、銅で強制汚染を行っても、塩基性物質の種類によらず、研磨後のシリコンウェハーの銅汚染は 10^9 atom/cm²台とアミノ酸誘導体を添加しない場合と比較して銅汚染を抑制することができた。また、アミノ酸誘導体の種類をEDDSからGLDA、ASDAに変えても実施例8～13のように同様の銅汚染抑制効果が見られた。

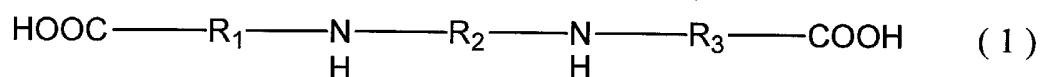
実施例1、実施例5、実施例7～15のようにアミノ酸誘導体を添加した場合でも比較例4～6と同程度の研磨速度が得られており、アミノ酸誘導体を添加することによる研磨速度への影響は見られなかった。また、実施例4～6のように塩基性物質を増加しても、銅汚染の程度には差が見られず、十分銅汚染の抑制効果があることが分かった。

以上述べたように、本発明によれば、シリカ含有研磨剤に上記式(1)、式(2)で表されるアミノ酸誘導体を添加することによって、研磨速度を維持しつつ金属汚染、特に銅汚染を抑制することができるという効果が得られることが分かった。特に、アミン類に対しても効果があることより、高い研磨速度を維持しつつ、銅汚染を抑制することができる。また、研磨剤を高純度にする必要が無いため、安価に金属汚染を抑制することができる。

請求の範囲

[1] シリカ、塩基性物質、式(1)

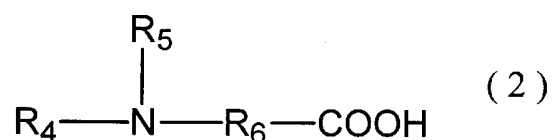
[化1]



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一又は異なり、それぞれヒドロキシル基、カルボキシル基、フェニル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数1～12のアルキレン基を示す。]

及び式(2)

[化2]



[式中、 R_4 、 R_5 は同一又は異なり、水素原子、又はヒドロキシル基、カルボキシル基、フェニル基若しくはアミノ基が置換していてもよい炭素数1～12のアルキル基を示し、ただし、同時に水素原子であることはない。 R_6 はヒドロキシル基、カルボキシル基、フェニル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数1～12のアルキレン基を示す。]

で表されるアミノ酸誘導体並びにその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物、及び水を含むシリコンウェハー用研磨組成物。

- [2] 前記シリカが、シリカゾルであることを特徴とする、請求項1に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。
- [3] 前記シリカの平均粒子径が、5～500nmであり、そのシリカ濃度が、研磨組成物全量の質量に対して0.05～30質量%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。
- [4] 前記塩基性物質の濃度が、研磨組成物全量の質量に対して0.01～10質量%であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。

成物。

- [5] 前記塩基性物質がアルカリ金属の無機塩、アンモニウム塩及びアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。
- [6] 前記アルカリ金属の無機塩が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項5に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。
- [7] 前記アンモニウム塩が、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、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、塩化テトラメチルアンモニウム及び塩化テトラエチルアンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項5に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。
- [8] 前記アミン類がエチレンジアミン、モノエタノールアミン、2-(2-アミノエチル)アミノエタノールアミン及びピペラジンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項5に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。
- [9] 前記アミノ酸誘導体の濃度が、研磨組成物全量の質量に対して0.001～10質量%であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。
- [10] 前記アミノ酸誘導体が、前記式(1)で表されるエチレンジアミンジコハク酸、トリメチレンジアミンジコハク酸、エチレンジアミンジグルタル酸、トリメチレンジアミンジグルタル酸、2-ヒドロキシトリメチレンジアミンジコハク酸、2-ヒドロキシトリメチレンジアミンジグルタル酸及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。
- [11] 前記アミノ酸誘導体が、前記式(1)で表される(S, S)-エチレンジアミンジコハク酸、(S, S)-トリメチレンジアミンジコハク酸、(S, S)-エチレンジアミンジグルタル酸、(S, S)-トリメチレンジアミンジグルタル酸、(S, S)-2-ヒドロキシトリメチレンジアミンジコハク酸、(S, S)-2-ヒドロキシトリメチレンジアミンジグルタル酸及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～8の

いずれか1項に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。

- [12] 前記アミノ酸誘導体が、前記式(2)で表されるアスパラギン酸-N-酢酸、アスパラギン酸-N, N-ジ酢酸、アスパラギン酸-N-プロピオン酸、イミノジコハク酸、グルタミン酸-N, N-ジ酢酸、N-メチルイミノジ酢酸、 α -アラニン-N, N-ジ酢酸、 β -アラニン-N, N-ジ酢酸、セリン-N, N-ジ酢酸、イソセリン-N, N-ジ酢酸、フェニルアラニン-N, N-ジ酢酸及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。
- [13] 前記アミノ酸誘導体が、前記式(2)で表される(S)-アスパラギン酸-N-酢酸、(S)-アスパラギン酸-N, N-ジ酢酸、(S)-アスパラギン酸-N-プロピオン酸、(S, S)-イミノジコハク酸、(S, R)-イミノジコハク酸、(S)-グルタミン酸-N, N-ジ酢酸、(S)- α -アラニン-N, N-ジ酢酸、(S)-セリン-N, N-ジ酢酸、(S)-イソセリン-N, N-ジ酢酸及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。
- [14] 前記式(1)又は(2)で表されるアミノ酸誘導体の塩が、アルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のシリコンウェハー用研磨組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304 (2006.01)

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)

H01L21/304 (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 Y	JP 63-272460 A (Mitsubishi Monsanto Kabushiki Kaisha), 09 November, 1988 (09.11.88), Full text (Family: none)	1 2-14
Y	JP 2004-235317 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 August, 2004 (19.08.04), Page 36, lines 6 to 22 (Family: none)	2-14
Y	WO 01/080296 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 25 October, 2001 (25.10.01), Claim 6 & EP 1274123 A1	2-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
17 January, 2006 (17.01.06)

Date of mailing of the international search report
24 January, 2006 (24.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019782

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-77063 A (Mitsubishi Materials Corp.), 23 March, 2001 (23.03.01), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 2002-226836 A (Fujimi Inc.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims & EP 1229094 A2	1-14

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)

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 (2006.01)

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
X Y	JP 63-272460 A (三菱モンサント化成株式会社) 1988. 11. 09, 全文 (ファミリーなし)	1 2-14
Y	JP 2004-235317 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 08. 19, 第 36 頁第 6-22 行 (ファミリーなし)	2-14
Y	WO 01/080296 A1 (昭和電工株式会社) 2001. 10. 25, 請求の範囲第 6 項 & EP 1274123 A1	2-14

☒ 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 01. 2006

国際調査報告の発送日

24. 01. 2006

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)

小野田 達志

3 P

3117

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 2001-77063 A (三菱マテリアルシリコン株式会社) 2001. 03. 23, 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-226836 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2002. 08. 14, 特許請求の範囲 & EP 1229094 A2	1-14