

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月3日(03.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/079675 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) *C11D 7/20* (2006.01)
C11D 7/04 (2006.01) *C11D 7/22* (2006.01)
C11D 7/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/038767

(22) 国際出願日: 2017年10月26日(26.10.2017)

(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 2016-211924 2016年10月28日(28.10.2016) JP
特願 2017-206437 2017年10月25日(25.10.2017) JP

(71) 出願人: 花王株式会社(KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場
町一丁目14番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 内田洋平(UCHIDA Yohei).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンド
パートナーズ(IKEUCHI SATO & PARTNER
PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大
阪市北区天満橋1丁目8番30号 O A
Pタワー26階 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RINSING AGENT COMPOSITION FOR SILICON WAFERS

(54) 発明の名称: シリコンウェーハ用リンス剤組成物

(57) Abstract: The rinsing agent composition for silicon wafers according to the present invention comprises a water-soluble polymer and water, wherein the water-soluble polymer exhibits a difference ($Z-Z_0$) of 25 mV or less between the zeta potential Z of a water-soluble polymer-containing silica aqueous dispersion (aqueous dispersion S) that comprises the water-soluble polymer, silica particles, water, and if necessary, hydrochloric acid or ammonia, and that has a water-soluble polymer concentration of 0.1 mass%, a silica particle concentration of 0.1 mass%, and a pH of 7.0 at 25°C, and the zeta potential Z_0 of a silica aqueous dispersion (aqueous dispersion S_0) that comprises silica particles, water, and if necessary, hydrochloric acid or ammonia, and that has a silica particle concentration of 0.1 mass% and a pH of 7.0 at 25°C.

(57) 要約: 本発明のシリコンウェーハ用リンス剤組成物は、水溶性高分子と水とを含むシリコンウェーハ用リンス剤組成物であって、前記水溶性高分子が、前記水溶性高分子とシリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアと、からなり、前記水溶性高分子の濃度が0.1質量%、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液(水分散液S)のゼータ電位 Z と、シリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアと、からなり、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0のシリカ水分散液(水分散液 S_0)のゼータ電位 Z_0 との差($Z-Z_0$)が、25mV以下となる水溶性高分子である。

WO 2018/079675 A1

明 細 書

発明の名称：シリコンウェーハ用リンス剤組成物

技術分野

[0001] 本発明はシリコンウェーハ用リンス剤組成物及びこれを用いたシリコンウェーハのリンス方法、シリコンウェーハの製造方法並びに半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体メモリの高記録容量化に対する要求の高まりから半導体装置のデザインルールは微細化が進んでいる。このため半導体装置の製造過程で行われるフォトリソグラフィーにおいて焦点深度は浅くなり、シリコンウェーハ（ベアウェーハ）の表面欠陥（LPD: Light point defects）や表面粗さ（Haze）の低減に対する要求はますます厳しくなっている。

[0003] シリコンウェーハの品質を向上する目的で、シリコンウェーハを研磨する研磨工程には、シリコン単結晶インゴットを薄円板状にスライスすることにより得られたシリコンウェーハを平面化するラッピング（粗研磨）工程と、ラッピングされたシリコンウェーハをエッチングした後、シリコンウェーハ表面を鏡面化する仕上げ研磨工程とがある。特に研磨の最終段階で行われる仕上げ研磨は、Hazeの抑制と、研磨されたシリコンウェーハ表面のぬれ性向上（親水化）によるパーティクルやスクラッチ、ピット等のLPDの抑制と、を目的として行われている。

[0004] シリコンウェーハの研磨に用いられる研磨液組成物として、ヘイズレベルの改善を目的とし、シリカ粒子と、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）と、ポリエチレンオキサイドと、アルカリ化合物とを含む研磨用液組成物が開示されている（特許文献1）。表面粗さ（ヘイズ）の低減と表面欠陥（LPD）の低減とを両立することを目的として、水酸基由来の酸素原子数とポリオキシアルキレン由来の酸素原子数の比（水酸基由来の酸素原子数/ポリオキ

シアルキレン由来の酸素原子数) が、所定の範囲内の値である水溶性高分子を含むシリコンウェーハ用研磨液組成物が開示されている(特許文献2)。研粒の凝集を抑制しつつ、研磨された被研磨物表面の汚染を低減することを目的として、側鎖に1, 2-ジオール構造を有するポリビニルアルコール系樹脂と、pH 2.0以上の溶液中で表面のゼータ電位がマイナスであり且つ等電点を持たないように表面が化学修飾された砥粒を含む、シリコンウェーハ用の研磨組成物が開示されている(特許文献3)。平滑性の低下の抑制と欠陥数の低減とを目的として、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含み、砥粒が研磨液組成物中において負のゼータ電位を有する、シリコンウェーハ用の研磨組成物が開示されている(特許文献4)。研磨液組成物でもなく、シリコンウェーハ表面に対して使用されるものでもないが、CMP工程後の半導体デバイス用基板表面の汚染物を除去でき、しかも当該基板表面を短時間で清浄化することを目的として、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体を高分子凝集剤として含み、微粒子の粒子径を凝集により大きくしつつ、微粒子のゼータ電位を負にして半導体デバイス用基板表面への微粒子の付着を抑制する、半導体デバイス用基板洗浄液が開示されている(特許文献5)。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2004-128089号公報
特許文献2：WO2015/060293号公報
特許文献3：WO2014/084091号公報
特許文献4：特開2014-154707号公報
特許文献5：特開2012-94852号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] アルカリ条件ではシリカ粒子とシリコンウェーハの表面電荷はともに負に

帯電しており、その電荷反発によってシリカ粒子がシリコンウェーハに接近できず、研磨速度が十分に発現できないが、研磨液組成物に含まれるポリマーが、シリコンウェーハと、シリカ粒子の両方の表面に吸着することから、シリコンウェーハとシリカ粒子の電荷反発を抑制し、バインダー効果を発現して、シリコンウェーハの研磨速度の向上に寄与している。

[0007] しかし、研磨工程で研磨されたシリコンウェーハ（以下「研磨後シリコンウェーハ」とも言う。）の表面には、ポリマーが付着しているので、例えば、研磨後シリコンウェーハとパットとの間に水を供給し、研磨後シリコンウェーハとパットとが接した状態で、パットを研磨後シリコンウェーハに対して相対運動させる、いわゆる、水リンスを行っても、シリカ粒子がシリコンウェーハ表面に再付着してしまうため、研磨後シリコンウェーハの洗浄にかなりの時間を要し、この事が、生産性向上及びコスト低減の妨げとなっていた。

[0008] そこで、本発明では、研磨後シリコンウェーハの洗浄時間の短縮化及びLPDの低減を可能とする、シリコンウェーハ用リンス剤組成物、及びこれを用いたシリコンウェーハのリンス方法、シリコンウェーハの製造方法並びに半導体基板の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のシリコンウェーハ用リンス剤組成物は、水溶性高分子及び水系媒体を含むシリコンウェーハ用リンス剤組成物であって、

前記水溶性高分子は、

前記水溶性高分子とシリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアとからなり、前記水溶性高分子の濃度が0.1質量%、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液（水分散液S）のゼータ電位 Z と、シリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアとからなり、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0のシリカ水分散液（水分散液 S_0 ）のゼータ電位 Z_0 との差（ $Z - Z_0$ ）が、25mV以下となる水溶性高分子である、シリコンウェーハ

ーハ用リンス剤組成物である。

[0010] 本発明のシリコンウェーハ用リンス剤組成物は、水溶性高分子及び水系媒体を含むシリコンウェーハ用リンス剤組成物であって、

前記水溶性高分子が、ポリグリセリン、ポリグリセリン誘導体、ポリグリシドール、ポリグリシドール誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、及びポリアクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、シリコンウェーハ用リンス剤組成物である。

[0011] 本発明のシリコンウェーハのリンス方法は、研磨されたシリコンウェーハを、本発明のシリコンウェーハ用リンス剤組成物を用いてリンスする工程を含む。

[0012] 本発明のシリコンウェーハの製造方法は、本発明のシリコンウェーハ用リンス剤組成物に含まれる前記水溶性高分子を水溶性高分子Aと称することとすると、

シリカ粒子と水溶性高分子Bと含窒素塩基性化合物と水系媒体とを含む研磨液組成物を用いて被研磨シリコンウェーハを研磨する研磨工程と、

研磨されたシリコンウェーハを本発明のリンス剤組成物を用いてリンスするリンス工程と、

リンスされたシリコンウェーハを洗浄する洗浄工程と、を含む。

尚、前記水溶性高分子Aと前記水溶性高分子Bは、同一であっても異なってもよい。

[0013] 本発明の半導体基板の製造方法は、研磨されたシリコンウェーハを、本発明のシリコンウェーハ用リンス剤組成物を用いてリンスする工程を含む。

[0014] 本発明の半導体基板の製造方法は、本発明のシリコンウェーハの製造方法でシリコンウェーハを製造する工程を含む。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、研磨後シリコンウェーハの洗浄時間の短縮化及びLPDの低減を可能とする、シリコンウェーハ用リンス剤組成物、及び当該シリコンウェーハ用リンス剤組成物を用いたシリコンウェーハのリンス方法、シリ

コンウエーハの製造方法並びに半導体基板の製造方法に関する。

発明を実施するための形態

- [0016] 本発明では、シリコンウエーハ用リンス剤組成物（以下、「リンス剤組成物」と略称する場合もある。）が特定の水溶性高分子として、前記水溶性高分子とシリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアとからなり、前記水溶性高分子の濃度が0.1質量%、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液（水分散液S）のゼータ電位 Z と、シリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアとからなり、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0のシリカ水分散液（水分散液 S_0 ）のゼータ電位 Z_0 との差（ $Z - Z_0$ ）が、25mV以下となる性質を有する水溶性高分子（以下「水溶性高分子A」呼ぶ場合がある。）含むことにより、研磨後シリコンウエーハの洗浄時間の短縮化及びLPDの低減を可能とする、という知見に基づく。
- [0017] 本発明のリンス剤組成物を用いて研磨後シリコンウエーハに対して、リンス処理をした場合に、研磨後シリコンウエーハのLPDの低減及び洗浄時間の短縮化が行えるという本発明の効果の発現機構は、以下の通りと推定している。
- [0018] 本発明のリンス剤組成物が供給され、リンス剤組成物を用いたリンス処理が開始されると、パットを研磨後シリコンウエーハに対して相対運動させた際の物理力により、研磨後シリコンウエーハとシリカ粒子の表面に各々吸着していた研磨液組成物の構成成分である水溶性高分子Bと、上記水溶性高分子Aとが置換される。すると、シリカ粒子の研磨後シリコンウエーハ表面への再付着が抑制されるので、洗浄工程に供される研磨後シリコンウエーハ上のシリカ粒子の残留量を顕著に低減することができ、加えて、水溶性高分子Aはシリカ粒子に吸着しても、シリカ粒子のゼータ電位を大きく変動させず、シリカ粒子のゼータ電位を負に大きい値に保持できるので、シリカ粒子の凝集も抑制される。したがって、本発明のリンス剤組成物が、上記水溶性高分子Aを含むことで、研磨後シリコンウエーハのLPDの低減と洗浄時間の

短縮化とが実現されているものと推定される。

[0019] [リンス剤組成物]

本発明のリンス剤組成物は、水溶性高分子Aと、水系媒体と、本発明の効果が妨げられない範囲で、任意成分とを含む。任意成分の詳細については、後述する。

[0020] [水溶性高分子A]

水溶性高分子Aは、水分散液Sのゼータ電位Zと水分散液S₀のゼータ電位Z₀との差（ $Z - Z_0$ ）が、25 mV以下となる性質を有する水溶性高分子である。ここで、水分散液Sは、水溶性高分子Aとシリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアとからなり、水溶性高分子Aの濃度が0.1質量%、シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液である。水分散液S₀は、シリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアとからなり、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0のシリカ水分散液である。ゼータ電位は、実施例に記載の方法により測定できる。水溶性高分子Aが2種以上の水溶性高分子からなる場合、2種以上の水溶性高分子の混合物が、差（ $Z - Z_0$ ）が25 mV以下となる性質を有する。水溶性高分子Aが、2種以上の水溶性高分子の混合物である場合、「水溶性高分子Aの濃度が0.1質量%」である、ということは、水分散液Sにおける当該混合物の濃度が0.1質量%であること、換言すると、各水溶性高分子の水分散液Sにおける濃度の合計が0.1質量%であることを意味する。

[0021] 水溶性高分子Aが、後述する水溶性高分子a1のみからなる場合、前記差（ $Z - Z_0$ ）は、シリカ粒子の凝集の抑制の観点から、25 mV以下、好ましくは15 mV以下、より好ましくは9 mV以下、更に好ましくは7 mV以下である。

[0022] 水溶性高分子Aが、後述する水溶性高分子a1と水溶性高分子a2との混合物である場合、前記差（ $Z - Z_0$ ）は、シリカ粒子の凝集の抑制の観点から、25 mV以下、好ましくは15 mV以下、より好ましくは12 mV以下、

更に好ましくは9 mV以下である。

[0023] 水分散液 S_0 のゼータ電位 Z_0 は、例えば、 $-40\text{ mV} \sim -50\text{ mV}$ の範囲内の所定の値であり、その一例として、シリカ原液（扶桑化学社製「PL-3」）を用いて調整された水分散液 S_0 のゼータ電位（例えば、 -46 mV ）である。

[0024] 水溶性高分子Aが、後述する水溶性高分子a1のみからなる場合、水溶性高分子Aは、シリカ粒子の凝集の抑制の観点から、前記水分散液S中のシリカ粒子の二次粒径dと、前記水分散液 S_0 中のシリカ粒子の二次粒径 d_0 との比（ d/d_0 ）が、好ましくは1.35以下、より好ましくは1.17以下、更に好ましくは1.10以下、更により好ましくは1.08以下となる水溶性高分子であり、そして、LPD低減の観点から、好ましくは1.00以上、より好ましくは1.02以上、更に好ましくは1.04以上、更により好ましくは1.05以上となる水溶性高分子である。

[0025] 水溶性高分子Aが、後述する水溶性高分子a1と後述する水溶性高分子a2との混合物である場合、水溶性高分子Aは、シリカ粒子の凝集の抑制の観点から、前記水分散液S中のシリカ粒子の二次粒径dと、前記水分散液 S_0 中のシリカ粒子の二次粒径 d_0 との比（ d/d_0 ）が、好ましくは1.35以下、より好ましくは1.34以下、更に好ましくは1.33以下、更により好ましくは1.32以下となる水溶性高分子であり、そして、LPD低減の観点から、好ましくは1.00以上、より好ましくは1.25以上、更に好ましくは1.30以上、更により好ましくは1.31以上となる水溶性高分子である。

[0026] 水分散液 S_0 中のシリカ粒子の二次粒径 d_0 は、例えば、64～73 nmの範囲内の所定の値、好ましくは66～69 nmの範囲内の所定の値であり、その一例として、シリカ原液（扶桑化学社製「PL-3」）をシリカ粒子の供給源として含む水分散液 S_0 中のシリカ粒子の二次粒径（例えば、68.4 nm）である。

[0027] リンス剤組成物における水溶性高分子Aの含有量は、洗浄時間の短縮化及

びL P Dの低減の観点から、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.015質量%以上、更に好ましくは0.020質量%以上、更により好ましくは0.025質量%以上、更により好ましくは0.03質量%以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.7質量%以下、更に好ましくは0.4質量%以下、更により好ましくは0.1質量%以下、更により好ましくは0.08質量%以下である。

[0028] 水溶性高分子Aは、洗浄時間の短縮化及びL P Dの低減の観点から、好ましくは、ポリグリセリン、ポリグリセリン誘導体、ポリグリシドール、ポリグリシドール誘導体、ポリビニルアルコール誘導体及びポリアクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶性高分子a1である。

[0029] ポリグリセリン誘導体としては、ポリグリセリンに官能基がエーテル結合又はエステル結合で付加したものが好ましく、エーテル結合で付加したものがより好ましい。

[0030] ポリグリセリン誘導体としては、洗浄時間の短縮化及びL P Dの低減の観点から、好ましくは、ポリグリセリンアルキルエーテル、ポリグリセリンジアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイド付加ポリグリセリン、ポリプロピレンオキサイド付加ポリグリセリン、アミノ化ポリグリセリン等であり、より好ましくはポリグリセリンアルキルエーテルである。これらは一種又は2種以上を併用してもよい。

[0031] ポリグリシドール誘導体としては、洗浄時間の短縮化及びL P Dの低減の観点から、好ましくは、ポリグリシドールアルキルエーテル、ポリグリシドールジアルキルエーテル、ポリグリシドール脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイド付加ポリグリシドール、ポリプロピレンオキサイド付加ポリグリシドール、アミノ化ポリグリシドール等である。これらは一種又は2種以上を併用してもよい。

[0032] ポリビニルアルコール誘導体としては、洗浄時間の短縮化及びL P Dの低減の観点から、好ましくは、ポリエチレンオキサイド変性ポリビニルアルコ

ール、スルホン酸変性ポリビニルアルコールなどがある。これらは一種又は2種以上を併用してもよい。

[0033] 水溶性高分子 a 1 は、洗浄時間の短縮化及びLPDの低減の観点から、上記の中でも、より好ましくは、ポリグリセリン、ポリグリセリンアルキルエーテル、ポリグリセリンジアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、及びポリアクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくは、ポリグリセリン及びポリグリセリンアルキルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更により好ましくは、ポリグリセリンアルキルエーテルである。水溶性高分子 a 1 は、上記の中から2種以上を選択して用いてもよく、洗浄時間の短縮化及びLPDの低減の観点から、リンス剤組成物は、ポリグリセリンとポリグリセリンアルキルエーテルの両方を含んでいると好ましい。ポリグリセリン誘導体の疎水基の炭素数は、好ましくは6以上、より好ましくは8以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは18以下である。

[0034] 水溶性高分子 a 1 が、ポリグリセリンとポリグリセリンアルキルエーテルを含む場合、これらの質量比（ポリグリセリン/ポリグリセリンアルキルエーテル）は、LPDの低減の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは2.0以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは10以下、より好ましくは6.0以下、更に好ましくは5.0以下である。

[0035] 水溶性高分子 a 1 の重量平均分子量は、洗浄時間の短縮化及びLPDの低減の観点から、好ましくは500以上、より好ましくは700以上、更に好ましくは900以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは1,500,000以下、より好ましくは500,000以下、更に好ましくは100,000以下、更により好ましくは25,000以下、更により好ましくは10,000以下である。尚、水溶性高分子Aの重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0036] 水溶性高分子 a 1 は、洗浄時間の短縮化及び L P D の低減の観点から、好ましくは 5 量体以上、より好ましくは 1 0 量体以上、更に好ましくは 1 5 量体以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは 5, 0 0 0 量体以下、より好ましくは 5 0 0 量体以下、更に好ましくは 2 0 0 量体以下、更により好ましくは 1 5 0 量体以下、更により好ましくは 1 0 0 量体以下である。

[0037] 水溶性高分子 A は、L P D の低減の観点から、前記水溶性高分子 a 1 とベタイン構造を含む水溶性高分子（以下、「ベタイン構造を含む水溶性高分子」を「水溶性高分子 a 2」と略称する場合もある。）との混合物であると好ましい。

[0038] [ベタイン構造を含む水溶性高分子]

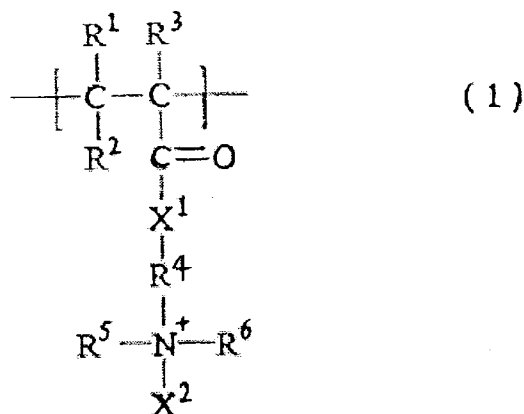
本願において、ベタイン構造とは、正電荷と負電荷とを同一分子内に持ち、電荷が中和されている構造を示す。前記ベタイン構造は、前記正電荷と負電荷とを、好ましくは隣り合わない位置に持ち、そして、好ましくは 1 つ以上の原子を介する位置に持つ。

[0039] 水溶性高分子 a 2 としては、L P D の低減の観点から、ベタイン構造を含む単量体の重合体、ベタイン構造を含む単量体と疎水基を含む単量体の共重合体、ベタイン構造を含む単量体と水酸基を含む単量体の共重合体、ベタイン構造を含む単量体とオキシアルキレン基を含む単量体の共重合体、ベタイン構造を含む単量体とアミノ基を含む単量体の共重合体、及びベタイン構造を含む単量体と 4 級アンモニウム基を含む単量体の共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の水溶性高分子が好ましく、ベタイン構造を含む単量体と疎水基を含む単量体の共重合体がより好ましい。

[0040] ベタイン構造としては、スルホベタイン、カルボベタイン、ホスホベタイン等が挙げられ、L P D 低減の観点からカルボベタイン、ホスホベタインがより好ましく、ホスホベタインが更に好ましい。

[0041] ベタイン構造を含む単量体に由来の構成単位 A としては、L P D の低減の観点から、好ましくは下記式（1）で表される構成単位である。

[化1]



[0042] 前記式(1)中、

R¹～R³：同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基R⁴：炭素数1以上4以下のアルキレン基、又は－Y¹－O P O₃[−]－Y²－Y¹、Y²：同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基R⁵、R⁶：同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基X¹：O又はN R⁷R⁷：水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基X²：炭素数1以上4以下の炭化水素基、－R¹⁷S O₃[−]、又は－R¹⁸C O O[−]R¹⁷、R¹⁸：同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基、を示す

。

ただし、X²は、R⁴が炭素数1以上4以下のアルキレン基のとき、－R¹⁷S O₃[−]、又は－R¹⁸C O O[−]であり、R⁴が－Y¹－O P O₃[−]－Y²－のとき、炭素数1以上4以下の炭化水素基である。

[0043] R¹及びR²は、単量体の入手性、単量体の重合性及びL P Dの低減の観点から、それぞれ、水素原子が好ましい。[0044] R³は、単量体の入手性、単量体の重合性及びL P Dの低減の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。[0045] X¹は、単量体の入手性、単量体の重合性及びL P Dの低減の観点から、O(酸素原子)が好ましい。[0046] R⁴は、L P Dの低減の観点からは、炭素数2又は3のアルキレン基、又は

$-Y^1-OP(O_3^-)-Y^2-$ が好ましく、炭素数2のアルキレン基、又は $-Y^1-OP(O_3^-)-Y^2-$ がより好ましく、 $-Y^1-OP(O_3^-)-Y^2-$ が更に好ましい。

[0047] Y^1 、 Y^2 は、単量体の入手性、単量体の重合性及びLPDの低減の観点から、それぞれ、炭素数2又は3のアルキレン基が好ましく、炭素数2のアルキレン基がより好ましい。

[0048] R^5 、 R^6 は、単量体の入手性、単量体の重合性及びLPDの低減の観点から、それぞれ、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

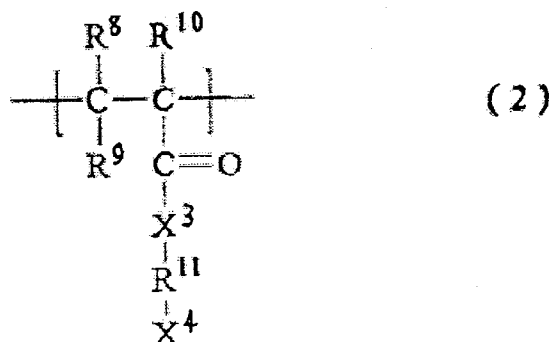
[0049] X^2 は、 R^4 が炭素数1以上4以下のアルキレン基のとき、 $-R^{17}SO_3^-$ 、又は $-R^{18}COO^-$ であり、LPDの低減の観点から、 $-R^{18}COO^-$ が好ましい。 X^2 は、 R^4 が $-Y^1-OP(O_3^-)-Y^2-$ のとき、炭素数1以上4以下の炭化水素基であり、LPDの低減の観点から、メチル基がより好ましい。

[0050] R^{17} の炭素数は、単量体の入手性、単量体の重合性及びLPDの低減の観点から、1以上3以下が好ましく、2以上3以下がより好ましい。 R^{18} の炭素数は、不飽和単量体の入手性の観点、単量体の重合性の観点及びLPDの低減の観点から、1以上3以下が好ましく、1以上2以下がより好ましい。

[0051] 構成単位Aとしては、LPDの低減の観点からは、スルホベタインメタクリレート、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、及びカルボキシベタインメタクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位が好ましく、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン及びカルボキシベタインメタクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位がより好ましく、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンに由来する構成単位が更に好ましい。

[0052] 水溶性高分子a2が、疎水基を含む単量体、水酸基を含む単量体、オキシアルキレン基を含む単量体、アミノ基を含む単量体、及び4級アンモニウム基を含む単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体（以下、「単量体B」と略称する場合がある。）と、ベタイン構造を含む単量体との共重合体である場合、単量体Bに由来の構成単位Bとしては、LPDの低減の観点から、例えば、下記式（2）で表される構成単位Bが好ましい。

[化2]



[0053] ただし、式(2)中、

R⁸～R¹⁰：同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基X³：O又はN R¹⁹R¹⁹：水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基

R¹¹：炭素数1以上22以下のアルキレン基（ただし、前記アルキレン基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）又は－(A O)_m－（ただし、A Oは炭素数2以上4以下のアルキレンオキシ基、mは平均付加モル数で1以上150以下である。）

X⁴：水素原子、炭素数1以上4以下の炭化水素基（ただし、前記炭化水素基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）、水酸基、N⁺R¹²R¹³R¹⁴又はN R¹⁵R¹⁶

R¹²～R¹⁶：同一又は異なって、水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基、を示す。

[0054] R⁸及びR⁹は、単量体の入手性、単量体の重合性及びL P Dの低減の観点から、それぞれ、水素原子が好ましい。[0055] R¹⁰は、単量体の入手性、単量体の重合性及びL P Dの低減の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。[0056] X³は、単量体の入手性、単量体の重合性及びL P Dの低減の観点から、Oが好ましい。[0057] X⁴が水素原子のとき、R¹¹のアルキレン基の炭素数は、単量体の入手性、単量体の重合性及びL P Dの低減の観点から、3以上が好ましく、4以上がよ

り好ましく、6以上が更に好ましく、そして、18以下が好ましく、12以下がより好ましく、mは、同様の観点から、2以上30以下が好ましい。

[0058] X^4 が炭素数1以上4以下の炭化水素基のとき、 R^{11} は、単量体の入手性、単量体の重合性及びLPDの低減の観点から、 $-(AO)_m-$ が好ましく、前記mは、4以上90以下が好ましい。

[0059] AOは、単量体の入手性、単量体の重合性及びLPDの低減の観点から、炭素数2のアルキレンオキシ基であるエチレンオキシ基(EO)及び炭素数3のアルキレンオキシ基であるプロピレンオキシ基(PO)から選ばれる1種以上のアルキレンオキシ基からなると好ましく、EOからなるとより好ましい。 $-(AO)_m-$ が、炭素数の異なる2種以上のアルキレンオキシ基を含む場合、各種アルキレンオキシ基の配列は、ブロックでもランダムでも良く、好ましくはブロックである。

[0060] X^4 が水酸基、 $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ 又は $NR^{15}R^{16}$ のとき、 R^{11} は、単量体の入手性、単量体の重合性及びLPDの低減の観点から、炭素数1以上22以下のアルキレン基（ただし、前記炭化水素基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）が好ましく、前記アルキレン基の炭素数は、同様の観点から、2以上が好ましく、3以下が好ましく、そして、2がより好ましい。

[0061] X^4 は、単量体の入手性、単量体の重合性及びLPDの低減の観点から、水素原子、メチル基、水酸基、又は $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ が好ましく、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、同様の観点から、それぞれ、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0062] 構成単位Bとしては、単量体の入手性、単量体の重合性及びLPDの低減の観点から、アルキルメタクリレート等の疎水基（疎水基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）を有する不飽和単量体、4級アンモニウムカチオンを有するメタクリレート等のカチオン基を有する不飽和単量体、及びエチレンオキシ基を有するメタクリレート等のノニオン基を有する不飽和単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位が好ましく、アルキルメタクリレート等の疎水基（疎水基の水素原子は水酸基で置換され

ていてもよい。)を有する不飽和単量体に由来する構成単位がより好ましい。
。

[0063] 構成単位Bとしては、ブチルメタクリレート (BMA)、2-エチルヘキシルメタクリレート (EHMA)、ラウリルメタクリレート (LMA)、ステアリルメタクリレート (SMA)、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアミニウム (MOEDES)、メタクリル酸2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアミノ)プロピル (THMPA)、メタクリロイルエチルトリメチルアミニウム (MOETMA)、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (MPEGMA)、ポリエチレングリコールメタクリレート (PEGMA)、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート (MPPGMA)、ポリプロピレングリコールメタクリレート (PPGMA) 及びヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位がより好ましく、BMA、及びLMAから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位がより好ましい。

[0064] (構成単位Aと構成単位Bのモル比)

水溶性高分子a2における構成単位Aと構成単位Bのモル比(構成単位A／構成単位B)は、LPDの低減の観点から、好ましくは10／90以上、より好ましくは20／80以上、更に好ましくは30／70以上であり、同様の観点から、好ましくは98／2以下、より好ましくは95／5以下である。

[0065] (構成単位A及び構成単位B以外の構成単位)

水溶性高分子a2は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位A及び構成単位B以外の構成単位を含有してもよい。構成単位A及び構成単位B以外の構成単位としては、スチレン等の疎水性不飽和単量体に由来する構成単位が好ましい。

[0066] 水溶性高分子a2中の構成単位A及び構成単位B以外の構成単位の含有量は、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下、より更に好ましくは0.05質量%以下である。

水溶性高分子 a 2 中の構成単位 A 及び構成単位 B 以外の構成単位の含有量は 0 質量%であってもよい。

[0067] 水溶性高分子 a 2 中の構成単位 A 及び構成単位 B の合計の含有量は、好ましくは 99 質量%以上、より好ましくは 99.5 質量%以上、更に好ましくは 99.9 質量%以上、より更に好ましくは 99.95 質量%以上であり、100 質量%であってもよい。

[0068] 水溶性高分子 a 2 の重量平均分子量は、LPD 低減の観点から、0.1 万以上が好ましく、0.3 万以上がより好ましく、0.5 万以上が更に好ましく、そして、水溶性高分子 a 2 の溶解性向上及び LPD 低減の観点から、150 万以下が好ましく、120 万以下がより好ましく、100 万以下が更に好ましい。

[0069] 本発明のリンス剤組成物における水溶性高分子 a 2 の含有量は、LPD の低減の観点から、0.00001 質量%以上が好ましく、0.00005 質量%以上がより好ましく、0.0001 質量%以上が更に好ましく、そして、LPD 低減の観点から、10 質量%以下が好ましく、5 質量%以下がより好ましく、1 質量%以下が更に好ましい。

[0070] 本発明のリンス剤組成物における、水溶性高分子 a 1 と水溶性高分子 a 2 の質量比（水溶性高分子 a 1 / 水溶性高分子 a 2）は、LPD の低減の観点から、0.5 以上が好ましく、1 以上がより好ましく、2 以上が更に好ましく、そして LPD 低減の観点から、500 以下が好ましく、200 以下がより好ましく、100 以下が更に好ましい。

[0071] [水系媒体]

本発明のリンス剤組成物に含まれる水系媒体としては、イオン交換水や超純水等の水、又は水と溶媒の混合媒体等が挙げられる。上記溶媒としては、例えば、炭素数 2 以上 4 以下の多価アルコールが挙げられ、グリセリン又はプロピレングリコールが好ましい。水系媒体における水としては、イオン交換水又は超純水が好ましく、超純水がより好ましい。水系媒体が、水と溶媒の混合媒体である場合、混合媒体全体に対する水の割合は、経済性の観点か

ら、90質量%以上が好ましく、92質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましい。

[0072] 本発明のリンス剤組成物における水系媒体の含有量は、好ましくは、水溶性高分子A、必要に応じて添加される後述の塩基性化合物、及び後述するその他の任意成分の残余である。

[0073] [任意成分（助剤）]

本発明のリンス剤組成物には、本発明の効果が妨げられない範囲で、更に、pH調整剤、防腐剤、アルコール類、キレート剤、アニオン性界面活性剤、及びノニオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の任意成分が含まれてもよい。

[0074] [pH調整剤]

pH調整剤としては、塩基性化合物、酸性化合物、及びこれらの塩等が挙げられる。前記酸性化合物の塩としては、好ましくは、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、アンモニウム塩である。塩基性化合物が塩の形態を取る場合の対イオンとしては、好ましくは水酸化物イオン、塩化物イオン及びヨウ化物イオンから選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは水酸化物イオン及び塩化物イオンから選ばれる少なくとも1種である。

[0075] (塩基性化合物)

塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、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、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、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチル-N, N-ジエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N-(β -アミノエチル)エタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ヘ

キサメチレンジアミン、ピペラジン・六水和物、無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン、ジエチレントリアミン、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、水酸化テトラブチルアンモニウムが挙げられる。これらの塩基性化合物は2種以上を用いてもよい。塩基性化合物としては、シリコンウェーハのHazeの低減とLPDの低減の両立の観点、リンス剤組成物の保存安定性の向上の観点からアンモニアがより好ましい。

[0076] (酸性化合物)

酸性化合物としては、硫酸、塩酸、硝酸又はリン酸等の無機酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸又は安息香酸等の有機酸等が挙げられる。

[0077] [防腐剤]

防腐剤としては、フェノキシエタノール、ベンザルコニウムクロライド、ベンゼトニウムクロライド、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、(5-クロロ)-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、過酸化水素、又は次亜塩素酸塩等が挙げられる。

[0078] [アルコール類]

アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、2-メチル-2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。本発明のリンス剤組成物におけるアルコール類の含有量は、0.01質量%~10質量%が好ましい。

[0079] [キレート剤]

キレート剤としては、1-ヒドロキシエタン1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸アンモニウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナト

リウム、トリエチレンテトラミン六酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸ナトリウム等が挙げられる。本発明のリンス剤組成物におけるキレート剤の含有量は、0.001～10質量%が好ましい。

[0080] [アニオン性界面活性剤]

アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹸、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩等のスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル等のリン酸エステル塩などが挙げられる。

[0081] [非イオン性界面活性剤]

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、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グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレン（硬化）ヒマシ油等のポリエチレングリコール型と、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコシド等の多価アルコール型及び脂肪酸アルカノールアミド等が挙げられる。

[0082] 本発明のリンス剤組成物の25℃におけるpHは、洗浄時間の短縮化及びLPDの低減、リンス剤組成物の保存安定性向上の観点から、2以上が好ましく、2.5以上がより好ましく、3.0以上が更に好しく、そして、同様の観点から、12以下が好ましく、11.5以下がより好ましく、11.0以下が更に好ましい。pHの調整は、必要に応じて、pH調整剤を適宜添加して行うことができる。ここで、25℃におけるpHは、pHメータ（東亜電波工業株式会社、HM-30G）を用いて測定でき、電極のリンス剤組成物への浸漬後1分後の数値である。

[0083] 上記において説明した各成分の含有量は、使用時における含有量であるが、本発明のリンス剤組成物は、その保存安定性が損なわれない範囲で濃縮された状態で保存及び供給されてもよい。この場合、製造及び輸送コストを更

に低くできる点で好ましい。濃縮液は、必要に応じて前述の水系媒体で適宜希釈して使用すればよい。濃縮倍率としては、希釈した後の研磨時の濃度を確保できれば、特に限定するものではないが、製造及び輸送コストを更に低くできる観点から、好ましくは2倍以上、より好ましくは10倍以上、更に好ましくは20倍以上、更により好ましくは30倍以上である。

[0084] 本発明のリンス剤組成物が上記濃縮液である場合、濃縮液における水溶性高分子Aの含有量は、製造及び輸送コストを低くする観点から、好ましくは0.02質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、更により好ましくは1.5質量%以上であり、そして、保存安定性の向上の観点から、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、更により好ましくは7.0質量%以下である。

[0085] 本発明のリンス剤組成物が上記濃縮液である場合、上記濃縮液の25℃におけるpHは、好ましくは1.5以上、より好ましくは1.7以上、更に好ましくは2.0以上であり、そして、好ましくは12.5以下、より好ましくは12.0以下、更に好ましくは11.5以下である。

[0086] [リンス剤組成物の製造方法]

本発明のリンス剤組成物は、例えば、水溶性高分子Aと、水系媒体と、必要に応じて任意成分とを公知の方法で配合する工程を含む製造方法によって製造できる。本願において「配合する」とは、水溶性高分子Aと必要に応じて任意成分を、同時に又は順次、水系媒体と混合することを含む。各成分の混合順序は、制限はない。

[0087] 前記配合は、例えば、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機及び湿式ボールミル等の混合器を用いて行うことができる。本実施形態のリンス剤組成物の製造方法における各成分の配合量は、上述したリンス剤組成物の各成分の含有量と同じとすることができる。

[0088] [半導体基板の製造方法]

本発明のリンス剤組成物は、砥粒と水溶性高分子Bとを含む研磨液組成物

を用いて研磨された後のシリコンウェーハの表面に残った残渣を除去するために用いられる。本発明の半導体基板の製造方法の一例は、砥粒を含む研磨液組成物を用いて、被研磨シリコンウェーハ（「被研磨基板」とも言う。）を研磨する研磨工程と、研磨後シリコンウェーハを、本発明のリンス剤組成物を用いてリンス処理するリンス工程と、前記リンス工程でリンスされたシリコンウェーハ（「リンス後シリコンウェーハ」とも言う。）を洗浄する洗浄工程と、を含む。半導体基板の一例は、例えば、シリコンウェーハであり、本発明の半導体基板の製造方法の一例は、シリコンウェーハの製造方法である。本発明の半導体基板の製造方法の他の一例は、本発明のシリコンウェーハの製造方法でシリコンウェーハを製造する工程を含む半導体基板の製造方法であり、当該工程は、研磨液組成物を用いて被研磨シリコンウェーハを研磨する研磨工程と、研磨されたシリコンウェーハを本発明のリンス剤組成物を用いてリンスするリンス工程と、リンスされたシリコンウェーハを洗浄する洗浄工程とを含む。

[0089] 前記研磨工程には、シリコン単結晶インゴットを薄円板状にスライスすることにより得られたシリコンウェーハを平面化するラッピング（粗研磨）工程と、ラッピングされたシリコンウェーハをエッチングした後、シリコンウェーハ表面を鏡面化する仕上げ研磨工程とがある。

[0090] 前記研磨工程では、例えば、被研磨シリコンウェーハとパッドとの間に研磨液組成物を供給し、被研磨シリコンウェーハとパッドとが接した状態で、パッドを被研磨シリコンウェーハに対して相対運動させる。パッドの回転数、被研磨基板の回転数、パッドを備えた研磨装置に設定される研磨荷重、研磨液組成物の供給速度、研磨時間等の研磨条件は、従来から公知の研磨条件と同じでよい。

[0091] 研磨工程で使用される研磨剤組成物としては、例えば、研磨速度向上、シリコンウェーハのH a z e低減の観点から、砥粒としてシリカ粒子を含み、水溶性高分子Bを含んでいると好ましい。

[0092] 前記リンス工程では、例えば、研磨後シリコンウェーハとパッドとの間に

リンス剤組成物を供給し、研磨後シリコンウェーハとパッドとが接した状態で、パッドを研磨後シリコンウェーハに対して相対運動させる。リンス工程におけるリンス処理は、研磨工程で用いられる研磨装置を用いて行える。パッドの回転数、研磨後シリコンウェーハの回転数、パッドを備えた研磨装置に設定される荷重、リンス剤組成物の供給速度等は、研磨工程における対応する条件と同じでもよいし異なってもよい。リンス時間は、砥粒の付着抑制の観点から、好ましくは1秒以上、より好ましくは3秒以上であり、生産性の向上の観点から、好ましくは60秒以下、より好ましくは30秒以下である。ここで、リンス時間とは、リンス剤組成物を供給している時間を意味する。

[0093] 前記リンス工程は、本発明のリンス剤組成物を用いて行われるリンス処理の前に、リンス液として水を用いる水リンス処理を含んでいてもよい。水リンス処理時間は、好ましくは2秒以上30秒以下である。

[0094] 前記リンス工程で使用されるパッドは、研磨工程で使用されるパッドと同じでよく、不織布タイプ、スウェードタイプ等のいずれの種類のものであってもよい。また、研磨工程で使用されたパッドは交換せずに、そのままリンス工程に用いてもよく、この場合は、パッド中に研磨液組成物の砥粒が若干含まれていてもよい。前記リンス工程は、前記研磨工程の直後、研磨装置に取り付けられたままのシリコンウェーハに対して行うこともできる。

[0095] 前記リンス工程で使用されるリンス剤組成物の温度は、5～60℃であることが好ましい。

[0096] リンス工程は、少なくとも仕上げ研磨工程の後に行うのが好適であるが、粗研磨工程及び仕上げ研磨工程の各工程の後に、各々行ってもよい。

[0097] 前記洗浄工程では、例えば、リンス後シリコンウェーハを、洗浄剤に浸漬するか、又は、リンス後シリコンウェーハの洗浄されるべき面に洗浄剤を射出する。洗浄剤には、従来から公知の洗浄剤を用いればよく、例えば、オゾンを含んだ水溶液、フッ化水素アンモニウムを含んだ水溶液等があげられる。洗浄時間は、洗浄方法に応じて設定すればよい。

[0098] 前記研磨工程で使用する研磨液組成物は、例えば、シリカ粒子と水溶性高分子Bと含窒素塩基性化合物と水系媒体とを含む。前記研磨剤組成物は、研磨速度向上とLPDの低減の両立の観点から、好ましくは水溶性高分子Bを含む。

[0099] [水溶性高分子B]

(1) 水溶性高分子B

水溶性高分子Bは、水分散液sのゼータ電位 z と水分散液 s_0 のゼータ電位 z_0 との差($z - z_0$)が15 mV以上となる水溶性高分子である。ここで、水分散液sは、水溶性高分子Bとシリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアとからなり、水溶性高分子Bの濃度が0.01質量%、シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが10.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液である。水分散液 s_0 は、シリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアとからなり、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが10.0のシリカ水分散液である。ゼータ電位 z 、 z_0 は、実施例に記載の方法により測定できる。水溶性高分子Bが2種以上の水溶性高分子からなる場合、2種以上の水溶性高分子Bの混合物が、ゼータ電位差($z - z_0$)が15 mV以上となる性質を有する。

[0100] 前記ゼータ電位差($z - z_0$)は、研磨速度向上の観点から、15 mV以上、好ましくは25 mV以上、より好ましくは30 mV以上であり、LPD低減の観点から、好ましくは50 mV以下、より好ましくは46 mV以下である。

[0101] 水分散液 s_0 のゼータ電位 z_0 は、例えば、-50 mV~-70 mVの範囲内の所定の値であり、その一例として、シリカ原液(扶桑化学社製「PL-3」)を用いて調整された水分散液 s_0 のゼータ電位(例えば、-61 mV)である。

[0102] 前記水分散液s中のシリカ粒子の二次粒径Dと、前記水分散液 s_0 中のシリカ粒子の二次粒径 D_0 との比(D/D_0)は、研磨速度向上の観点から、好ましくは1.10以上、より好ましくは1.15以上、更に好ましくは1.30

以上であり、そして、LPD低減の観点から、好ましくは1.60以下である。

[0103] 水分散液 s_0 中のシリカ粒子の二次粒径 D_0 は、例えば、64～73 nmの範囲内の所定の値、好ましくは66～69 nmの範囲内の所定の値であり、その一例として、シリカ原液（扶桑化学社製「PL-3」）をシリカ粒子の供給源として含む水分散液 s_0 中のシリカ粒子の二次粒径（例えば、67.7 nm）である。

[0104] 前記水溶性高分子Bとしては、多糖類、アルキルアクリルアミド系ポリマー、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルアルコール誘導体（ただし、アニオン変性ポリビニルアルコールを除く。）からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられる。前記多糖類としては、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）が好ましい。前記アルキルアクリルアミド系ポリマーとしては、ポリ（ヒドロキシ）アルキルアクリルアミド、ポリアルキルアクリルアミドが好ましく、ポリヒドロキシエチルアクリルアミド（pHEAA）がより好ましい。ポリビニルアルコール誘導体としては、ポリビニルアルコール・ポリエチレングリコール・グラフトコポリマー（PEG-g-PVA）、ポリエチレンオキサイド変性ポリビニルアルコールが好ましい。前記水溶性高分子Bは、これらの中でも、研磨速度向上とLPD低減の両立の観点から、好ましくは、HEC、ポリ（ヒドロキシ）アルキルアクリルアミド、PVA、PEG-g-PVA、及びポリエチレンオキサイド変性ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、HEC、pHEAA、及びPVAからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくは、HEC、及びpHEAAから選ばれる少なくとも1種であり、更により好ましくはHECである。

[0105] 前記水溶性高分子Bの重量平均分子量は、研磨速度向上とLPD低減の両立の観点から、好ましくは1万以上、より好ましくは5万以上、更に好ましくは10万以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは500万以下、より好ましくは300万以下、更に好ましくは100万以下である。尚、

前記水溶性高分子 B の重量平均分子量は実施例に記載の方法により測定できる。

[0106] 研磨液組成物中における前記水溶性高分子 B の含有量は、研磨速度向上の観点から、好ましくは 0.001 質量%以上、より好ましくは 0.003 質量%以上、更に好ましくは 0.005 質量%以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは 1.0 質量%以下、より好ましくは 0.5 質量%以下、更に好ましくは 0.1 質量%以下である。

[0107] リンス工程で使用するリンス剤組成物に含まれる水溶性高分子 A が、ポリグリセリン及びポリグリセリン誘導体から選ばれる少なくとも 1 種である場合、前記研磨工程で使用する研磨液組成物に含まれる水溶性高分子 B は、研磨速度向上と L P D 低減の両立の観点から、H E C 及びポリ（ヒドロキシ）アルキルアクリルアミドが好ましい。前記リンス工程で使用するリンス剤組成物に含まれる水溶性高分子 A が、ポリグリセリン誘導体である場合、研磨工程で使用する研磨液組成物に含まれる前記水溶性高分子 B は H E C であると好ましい。この場合、ポリグリセリン誘導体は、ポリグリセリンアルキルエーテルを含んでいると好ましく、ポリグリセリンアルキルエーテルであるとより好ましい。

[0108] [シリカ粒子]

研磨液組成物に含まれるシリカ粒子は、シリコンウェーハの表面平滑性を向上させる観点から、コロイダルシリカがより好ましく、アルカリ金属やアルカリ土類金属等によるシリコンウェーハの汚染を防止する観点から、アルコキシシランの加水分解物から得たものであることが好ましい。研磨液組成物に含まれるシリカ粒子の平均一次粒子径は、高研磨速度の確保の観点から、好ましくは 5 nm 以上、より好ましくは 10 nm 以上であり、そして、L P D 低減の観点から、好ましくは 50 nm 以下、より好ましくは 45 nm 以下である。シリカ粒子の平均一次粒子径は、B E T（窒素吸着）法によって算出される比表面積 S (m^2/g) を用いて算出できる。

[0109] シリカ粒子の会合度は、高研磨速度の確保、及び L P D の低減の観点から

、好ましくは1.1以上3.0以下、より好ましくは1.8以上2.5以下である。シリカ粒子の会合度とは、シリカ粒子の形状を表す係数であり、下記式により算出される。平均二次粒子径は、動的光散乱法によって測定される値であり、例えば、実施例に記載の装置を用いて測定できる。

会合度＝平均二次粒子径／平均一次粒子径

[0110] 研磨液組成物に含まれるシリカ粒子の含有量は、高研磨速度の確保の観点から、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、そして、経済性、及び研磨液組成物におけるシリカ粒子の凝集抑制及び分散安定性向上の観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7.5質量%以下である。

[0111] [含窒素塩基性化合物]

研磨液組成物に含まれる含窒素塩基性化合物は、高研磨速度の確保、及び表面粗さ（ヘイズ）及び表面欠陥（LPD）の低減の観点から、アミン化合物及びアンモニウム化合物から選ばれる少なくとも1種類以上の含窒素塩基性化合物であり、例えば、アンモニア、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、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-(β-アミノエチル)エタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン・六水和物、無水ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン、ジエチレントリアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、及びヒドロキシアミン等が挙げられる。中でも、アンモニア、アンモニアとヒドロキシアミンの混合物が好ましく、アンモニアがより好ましい。

[0112] 研磨液組成物に含まれる含窒素塩基性化合物の含有量は、シリコンウェー

ハの表面粗さ（ヘイズ）及び表面欠陥（LPD）の低減、及び高研磨速度の確保の観点から、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.005質量%以上であり、そして、シリコンウェーハの表面粗さ（ヘイズ）及び表面欠陥（LPD）の低減の観点から、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。

[0113] [水系媒体]

研磨液組成物に含まれる水系媒体は、本発明のリンス剤組成物に含まれる水系媒体と同じでよい。研磨液組成物における水系媒体の含有量は、例えば、シリカ粒子、水溶性高分子B、含窒素塩基性化合物、及び後述の任意成分を除いた残余であってよい。

[0114] 前記研磨液組成物の25℃におけるpHは、高研磨速度の確保の観点から、好ましくは8以上、より好ましくは9以上、更に好ましくは10以上であり、安全性の観点から、好ましくは12以下、より好ましくは11以下である。pHの調整は、含窒素塩基性化合物及び／又はpH調整剤を適宜添加して行うことができる。ここで、25℃におけるpHは、pHメータ（東亜電波工業株式会社、HM-30G）を用いて測定でき、電極の研磨液組成物への浸漬後1分後の数値である。

[0115] 前記研磨液組成物は、例えば、シリカ粒子と水溶性高分子Bと水系媒体と含窒素塩基性化合物と必要に応じ任意成分とを公知の方法で配合する工程を含む製造方法によって製造できる。任意成分としては、水溶性高分子B以外の水溶性高分子、pH調整剤、防腐剤、アルコール類、キレート剤及び非イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の任意成分が挙げられる。

[0116] 本発明の半導体基板の製造方法は、シリコンウェーハを製造する工程の他に、素子分離膜の形成工程、層間絶縁膜の平坦化工程、金属配線の形成工程等をさらに含んでもよい。

[0117] [リンス方法]

本発明のシリコンウェーハのリンス方法（以下、「本発明のリンス方法」ともいう。）は、本発明のリンス剤組成物を用いて、研磨後シリコンウェー

ハに対しリンス処理をするリンス工程を含む。本発明のリンス方法におけるリンス工程は、上記本発明のシリコンウェーハの製造方法、及び本発明の半導体基板の製造方法における、リンス工程と同様に行える。本発明のリンス方法では、リンス工程において、本発明のリンス剤組成物を用いるので、研磨後シリコンウェーハ上の砥粒の残留量を顕著に低減することができ、加えて、砥粒の凝集も抑制できるので、リンスの後に行われるシリコンウェーハの洗浄の時間の短縮化とLPDの低減が行える。

[0118] 本発明は、更に以下の組成物、製造方法等に関する。

[0119] [1] 水溶性高分子及び水系媒体を含むシリコンウェーハ用リンス剤組成物であって、

前記水溶性高分子は、

前記水溶性高分子とシリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアと、からなり、前記水溶性高分子の濃度が0.1質量%、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液（水分散液S）のゼータ電位Zと、シリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアと、からなり、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0のシリカ水分散液（水分散液S₀）のゼータ電位Z₀との差（Z-Z₀）が、25mV以下となる水溶性高分子である、シリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[2] 水溶性高分子及び水系媒体を含むシリコンウェーハ用リンス剤組成物であって、

前記水溶性高分子が、ポリグリセリン、ポリグリセリン誘導体、ポリグリシドール、ポリグリシドール誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、及びポリアクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、シリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[3] 前記差（Z-Z₀）は、好ましくは15mV以下、より好ましくは9mV以下、更に好ましくは7mV以下である、前記[1]に記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[4] 前記水溶性高分子が、

前記水分散液 S 中のシリカ粒子の二次粒径 d と、前記水分散液 S_0 中のシリカ粒子の二次粒径 d_0 との比 (d/d_0) が、好ましくは 1.35 以下、より好ましくは 1.17 以下、更に好ましくは 1.10 以下、更により好ましくは 1.08 以下であり、そして、好ましくは 1.00 以上、より好ましくは 1.02 以上、更に好ましくは 1.04 以上、更により好ましくは 1.05 以上、となる水溶性高分子である、前記 [1] 又は [3] に記載のシリコンウエーハ用リンス剤組成物。

[5] 前記水溶性高分子が、好ましくは、ポリグリセリン、ポリグリセリン誘導体、ポリグリシドール、ポリグリシドール誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、及びポリアクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、前記 [1]、[3]、及び [4] のうちのいずれかに記載のシリコンウエーハ用リンス剤組成物。

[6] 前記ポリグリセリン誘導体は、好ましくはポリグリセリンに官能基がエーテル結合又はエステル結合で付加したもの、より好ましくはポリグリセリンに官能基がエーテル結合で付加したものである、前記 [2] 又は [5] に記載の、シリコンウエーハ用リンス剤組成物。

[7] ポリグリセリン誘導体が、好ましくはポリグリセリンのアルキルエーテルである、前記 [5] に記載のシリコンウエーハ用リンス剤組成物。

[8] 前記水溶性高分子は、好ましくは、ポリグリセリン、ポリグリセリンアルキルエーテル、ポリグリセリンジアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、及びポリアクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、より好ましくは、ポリグリセリンアルキルエーテルである、前記 [1] から [4] のいずれかに記載のシリコンウエーハ用リンス剤組成物。

[9] 水溶性高分子は、好ましくは、ポリグリセリンとポリグリセリンアルキルエーテルの両方を含んでいる、前記 [1] から [4] のいずれかに

記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[10] ポリグリセリン誘導体の疎水基の炭素数は、好ましくは6以上、より好ましくは8以上であり、そして、好ましくは22以下、より好ましくは18以下である、前記[2]、[5]から[7]のうちのいずれかに記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[11] 質量比（ポリグリセリン/ポリグリセリンアルキルエーテル）は、好ましくは0.5以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは2.0以上であり、そして、好ましくは10以下、より好ましくは6.0以下、更に好ましくは5.0以下である、前記[9]に記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[12] 前記水溶性高分子の重量平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは700以上、更に好ましくは900以上であり、そして、好ましくは1,500,000以下、より好ましくは500,000以下、更に好ましくは100,000以下、更により好ましくは25,000以下、更により好ましくは10,000以下である、前記[2]、[5]から[11]のいずれかに記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[13] 前記水溶性高分子は、好ましくは5量体以上、より好ましくは10量体以上、更に好ましくは15量体以上であり、そして、好ましくは5,000量体以下、より好ましくは500量体以下、更に好ましくは200量体以下、更により好ましくは150量体以下、更により好ましくは100量体以下である、前記[2]、[5]から[12]のいずれかに記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[14] リンス剤組成物における前記水溶性高分子の含有量は、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.015質量%以上、更に好ましくは0.020質量%以上、更により好ましくは0.025質量%以上、更により好ましくは0.03質量%以上であり、そして、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.7質量%以下、更に好ましくは0.4質量%以下、更により好ましくは0.1質量%以下、更により好ましくは0.0

8質量%以下である、前記〔1〕から〔13〕のいずれかに記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

〔15〕 前記水溶性高分子が、ポリグリセリン、ポリグリセリン誘導体、ポリグリシドール、ポリグリシドール誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、及びポリアクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶性高分子a1と、ベタイン構造を含む水溶性高分子a2との混合物である、前記〔1〕に記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

〔16〕 前記水溶性高分子が、ポリグリセリンアルキルエーテルと、ベタイン構造を含む水溶性高分子a2との混合物である、前記〔15〕に記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

〔17〕 前記差 ($Z - Z_0$) は、好ましくは15 mV以下、より好ましくは12 mV以下、更に好ましくは9 mV以下である、前記〔15〕又は〔16〕のいずれかに記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

〔18〕 前記水溶性高分子が、

前記水分散液S中のシリカ粒子の二次粒径dと、前記水分散液S₀中のシリカ粒子の二次粒径d₀との比 (d / d_0) が、好ましくは1.35以下、より好ましくは1.34以下、更に好ましくは1.33以下、更により好ましくは1.32以下であり、そして、好ましくは1.00以上、より好ましくは1.25以上、更に好ましくは1.30以上、更により好ましくは1.31以上、となる水溶性高分子である、前記〔15〕から〔17〕のいずれかに記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

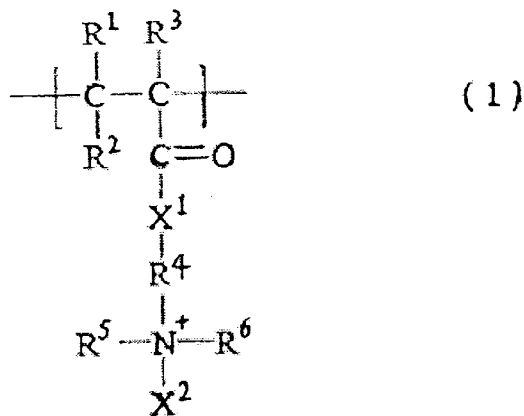
〔19〕 前記リンス剤組成物における前記水溶性高分子a2の含有量は、好ましくは0.00001質量%以上、より好ましくは0.00005質量%以上、更に好ましくは0.0001質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である、前記〔15〕から〔18〕のいずれかに記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

〔20〕 前記水溶性高分子a1と前記水溶性高分子a2の質量比（水溶性

高分子 a 1 / 水溶性高分子 a 2) が、好ましくは 0.5 以上、より好ましくは 1 以上、更に好ましくは 2 以上であり、そして、好ましくは 500 以下、より好ましくは 200 以下、更に好ましくは 100 以下である、前記 [15] から [19] のいずれかに記載のシリコンウエーハ用リンス剤組成物。

[21] 前記水溶性高分子 a 2 が、下記式 (1) で表される構成単位 A を含む、前記 [15] から [20] のいずれかに記載のシリコンウエーハ用リンス剤組成物。

[化3]



ただし、前記式 (1) 中、

R¹~R³: 同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基

R⁴: 炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基、又は -Y¹-O-P-O₃⁻-Y²-

Y¹、Y²: 同一又は異なって、炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基

R⁵、R⁶: 同一又は異なって、炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基

X¹: O 又は N R⁷

R⁷: 水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基

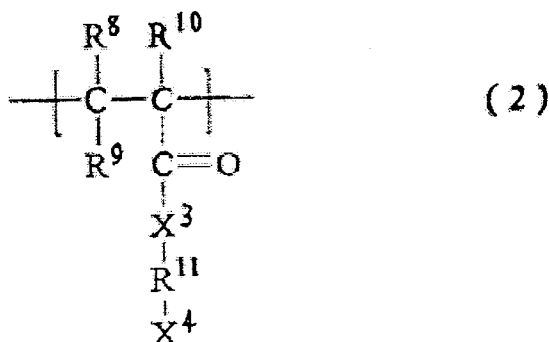
X²: 炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基、-R¹⁷S-O₃⁻、又は -R¹⁸C-O-O⁻

R¹⁷、R¹⁸: 同一又は異なって、炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基、を示す。

ただし、X²は、R⁴が炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基のとき、-R¹⁷S-O₃⁻、又は -R¹⁸C-O-O⁻であり、R⁴が-Y¹-O-P-O₃⁻-Y²-のとき、炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基である。

[22] 前記水溶性高分子 a 2 が、下記式 (2) で表される構成単位 B を含む、前記 [21] に記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[化4]



ただし、式 (2) 中、

$\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$: 同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基

X^3 : O 又は N R^{19}

R^{19} : 水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基

R^{11} : 炭素数 1 以上 22 以下のアルキレン基 (ただし、前記アルキレン基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。) 又は $-(\text{A O})_m-$ (ただし、A O は炭素数 2 以上 4 以下のアルキレンオキシ基、m は平均付加モル数で 1 以上 150 以下である。)

X^4 : 水素原子、炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基 (ただし、前記炭化水素基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。)、水酸基、 $\text{N}^+ \text{R}^{12} \text{R}^{13} \text{R}^{14}$ 又は $\text{N R}^{15} \text{R}^{16}$

$\text{R}^{12} \sim \text{R}^{16}$: 同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基、を示す。

[23] 前記水溶性高分子 a 2 における前記構成単位 A と前記構成単位 B のモル比 (構成単位 A / 構成単位 B) は、好ましくは 10 / 90 以上、より好ましくは 20 / 80 以上、更に好ましくは 30 / 70 以上であり、そして、好ましくは 98 / 2 以下、より好ましくは 95 / 5 以下である、前記 [22] に記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[24]

塩基性化合物をさらに含む、前記〔1〕から〔23〕のいずれかに記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

〔25〕 前記リンス剤組成物の25℃におけるpHは、好ましくは2以上、より好ましくは2.5以上、より好ましくは3.0以上であり、そして、好ましくは12以下、より好ましくは11.5以下、更に好ましくは11.0以下である、前記〔1〕から〔24〕のいずれかに記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

〔26〕 前記シリコンウェーハ用リンス剤組成物は、シリカ粒子と水溶性高分子と含む研磨液組成物を用いて研磨されたシリコンウェーハに対して使用されるシリコンウェーハ用リンス剤組成物であって、

前記水分散液Sと前記水分散液S₀の調製に用いられるシリカ粒子が、前記研磨液組成物に含まれる前記シリカ粒子と同じものである、前記〔1〕、〔3〕から〔25〕のいずれかに記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

〔27〕 研磨されたシリコンウェーハを、前記〔1〕から〔26〕のいずれかに記載のリンス剤組成物を用いてリンスする工程を含む、シリコンウェーハのリンス方法。

〔28〕 研磨されたシリコンウェーハを、前記〔1〕から〔26〕のいずれかに記載のリンス剤組成物を用いてリンスする工程を含む、半導体基板の製造方法。

〔29〕 シリカ粒子と水溶性高分子と含む研磨液組成物を用いて被研磨シリコンウェーハを研磨する研磨工程と、

研磨されたシリコンウェーハを前記〔1〕から〔26〕のいずれかに記載のリンス剤組成物を用いてリンスするリンス工程と、

リンスされたシリコンウェーハを洗浄する洗浄工程と、を含み、

前記水分散液Sと前記水分散液S₀の調製に用いられるシリカ粒子が、前記研磨液組成物に含まれる前記シリカ粒子と同じものである、半導体基板の製造方法。

〔30〕 前記研磨工程は、好ましくはシリコン単結晶インゴットを薄円板

状にスライスすることにより得られたシリコンウェーハを平面化する粗研磨工程又はラッピングされたシリコンウェーハをエッチングした後、シリコンウェーハ表面を鏡面化する仕上げ研磨工程、より好ましくは前記仕上げ研磨工程である、前記 [29] に記載の半導体基板の製造方法。

[31] 前記 [1] から [26] のいずれかに記載のリンス剤組成物に含まれる前記水溶性高分子を水溶性高分子 A と称することとすると、

シリカ粒子と水溶性高分子 B と含窒素塩基性化合物と水系媒体を含む研磨液組成物を用いて被研磨シリコンウェーハを研磨する研磨工程と、

研磨されたシリコンウェーハを前記 [1] から [26] のいずれかに記載のリンス剤組成物を用いてリンス処理をするリンス工程と、

リンスされたシリコンウェーハを洗浄する洗浄工程と、を含む、シリコンウェーハの製造方法。

[32] 前記水溶性高分子 B が、

前記水溶性高分子とシリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアと、からなり、前記水溶性高分子の濃度が 0.01 質量%、前記シリカ粒子の濃度が 0.1 質量%、25℃における pH が 10.0 の水溶性高分子含有シリカ水分散液（水分散液 s）のゼータ電位 z と、シリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアと、からなり、前記シリカ粒子の濃度が 0.1 質量%、25℃における pH が 10.0 のシリカ水分散液（水分散液 s_0 ）のゼータ電位 z_0 との差（ $z - z_0$ ）が、15 mV 以上となる水溶性高分子 B である、前記 [31] に記載のシリコンウェーハの製造方法。

[33] 前記水溶性高分子 B が、

前記水分散液 s 中のシリカ粒子の二次粒径 D と、前記水分散液 s_0 中のシリカ粒子の二次粒径 D_0 との比（ D / D_0 ）が、1.10 以上となる水溶性高分子である、前記 [32] に記載のシリコンウェーハの製造方法。

[34] 前記水溶性高分子 B が、多糖類、アルキルアクリルアミド系ポリマー、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアルコール誘導体（ただし、アニオン変性ポリビニルアルコールを除く。）からなる群から選ばれる少な

くとも1種である、前記[31]から[33]のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法。

[35] 前記水溶性高分子Bがヒドロキシエチルセルロースであり、
前記水溶性高分子Aがポリグリセリン誘導体である、前記[31]から[34]
]のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法。

[36] 前記リンス工程において、前記リンス処理の前に、リンス液として水を用いる水リンス処理を行う、前記[31]から[35]のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法。

[37] 前記リンス工程におけるリンス処理を、研磨工程で用いられる研磨装置を用いて行う、前記[31]から[36]のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法。

[38] 前記[31]から[37]のいずれかに記載のシリコンウェーハの製造方法でシリコンウェーハを製造する工程を含む半導体基板の製造方法。

実施例

[0120] 1. 各種パラメーターの測定方法

(1) 水分散液 S_0 , S , s_0 , s のゼータ電位の測定方法

水分散液をキャピラリーセルDTS1070に入れ、Malvern社製「ゼータサイザーNano ZS」を用いて、以下の条件でゼータ電位の測定を行った。

試料： 屈折率：1.450 吸収率：0.010

分散媒： 粘度：0.8872cP、屈折率：1.330、誘電率：78.5

温度：25℃

[0121] (1-1) シリカ水分散液（水分散液 S_0 ）の調製

シリカ粒子原液（扶桑化学社製「PL-3」）にイオン交換水を添加し、次いで、これに、25℃におけるpHが7.0になるように、塩酸水溶液又はアンモニア水溶液を添加して、シリカ粒子濃度が0.1質量%の水分散液 S_0 を得た。

[0122] (1-2) 水溶性高分子含有シリカ水分散液(水分散液S)の調製

イオン交換水に、各水溶性高分子A、次いでシリカ粒子原液(扶桑化学社製「PL-3」)を添加した。その後、これに、25℃におけるpHが7.0になるように、塩酸水溶液又はアンモニア水溶液を添加して、水溶性高分子の濃度が0.1質量%、シリカ粒子の濃度が0.1質量%の水分散液Sを得た。

[0123] (2-1) シリカ水分散液(水分散液s₀)の調製

シリカ粒子原液(扶桑化学社製「PL-3」)にイオン交換水を添加し、次いで、これに、25℃におけるpHが10.0になるように、塩酸水溶液又はアンモニア水溶液を添加して、シリカ粒子濃度が0.1質量%の水分散液s₀を得た。

[0124] (2-2) 水溶性高分子含有シリカ水分散液(水分散液s)の調製

イオン交換水に、各水溶性高分子B、次いでシリカ粒子原液(扶桑化学社製「PL-3」)を添加した。その後、これに、25℃におけるpHが10.0になるように、塩酸水溶液又はアンモニア水溶液を添加して、水溶性高分子の濃度が0.01質量%、シリカ粒子の濃度が0.1質量%の水分散液Sを得た。

[0125] (2) シリカ粒子の二次粒径の測定方法

シリカ水分散液S₀, S, s₀, sをDisposable Sizing Cuvette(ポリスチレン製 10mmセル)に下底からの高さ10mmまで入れ、Malvern社製「ゼータサイザーNano ZS」を用いて動的光散乱法にて測定し、Z平均粒子径の値をシリカ水分散液S₀, S, s₀, sの二次粒径d₀, d, D₀, Dとした。測定条件は以下に記す。

試料: 屈折率: 1.450、吸収率: 0.010

分散媒: 粘度: 0.8872 cP、屈折率: 1.330

温度: 25℃

[0126] (3) 水溶性高分子の重量平均分子量の測定

リンス剤組成物の調製に用いた水溶性高分子A及び研磨液組成物の調製に

用いた水溶性高分子Bの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法を下記の条件で適用して得たクロマトグラム中のピークに基づき算出した。

装置：HLC-8320 GPC（東ソー株式会社、検出器一体型）

カラム：GMPWXL+GMPWXL（アニオン）

溶離液：0.2Mリン酸バッファー／CH₃CN=9／1

流量：0.5mL／min

カラム温度：40℃

検出器：RI 検出器

標準物質：重量平均分子量が既知の単分散ポリエチレングリコール

[0127] 2. リンス剤組成物の調製

表1及び表2に記載の水溶性高分子A、イオン交換水を攪拌混合し、必要に応じて、塩酸水溶液又は28質量%アンモニア水（キシダ化学（株）試薬特級）を用いて、25℃におけるpHを7.0に調整し、実施例1～17、及び比較例1～5のリンス剤組成物（いずれも濃縮液）を得た。ただし、実施例9はpHが4.0となるように、実施例10はpHが10.0となるように調整し、比較例5はアンモニア濃度が5ppmとなるよう調製した。水溶性高分子、塩酸又はアンモニアを除いた残余はイオン交換水である。尚、表1における各成分の含有量は、濃縮液を20倍に希釈して得たリンス剤組成物についての値である。実施例18～27、比較例6のリンス剤組成物（いずれも濃縮液）は、いずれも25℃におけるpHを7.0であり、20倍に希釈したときに、水溶性高分子Aの含有量が0.05質量%となるように調整した。ただし、実施例25～27はポリグリセリンアルキルエーテル0.049質量%、ベタイン構造を有する水溶性高分子0.001質量%となるよう調製した。

[0128] 実施例1～27、及び比較例1～6のリンス剤組成物、及び下記実施例18～27、及び比較例6の研磨剤組成物の調製に用いた水溶性高分子の詳細は下記の通りである。

- A 1 : P G L 2 0 P W (ポリグリセリン 2 0 量体) : ダイセル社製
- A 2 : P G L X P W (ポリグリセリン 4 0 量体) : ダイセル社製
- A 3 : P G L 1 0 0 P W (ポリグリセリン 1 0 0 量体) : ダイセル社製
- A 4 : セルモリス B 0 4 4 (ポリグリセリン 2 0 量体ラウリルエーテル) :
ダイセル社製
- A 5 : ポリアクリルアミド (Mw 1 0 , 0 0 0) : P o l y s c i e n c e
s 社製
- A 6 : ポリアクリルアミド (Mw 6 0 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0) :
P o l y s c i e n c e s 社製
- A 7 : ゴーセラン L - 3 2 6 6 (Mw 2 3 , 0 0 0) : 日本合成化学工業
社製
- A 8 : コリコート I R (Mw 2 6 , 5 0 0) : B A S F 社製
- A 9 : L i p i d u r e - H M (Mw 1 0 0 , 0 0 0) : 日油社製
- A 1 0 : L i p i d u r e - P M B (Mw 6 0 0 , 0 0 0、モル比 (MPC/
BMA) =
8 0 : 2 0) : 日油社製
- A 1 1 : M P C / L M A (Mw 1 0 0 , 0 0 0) : 花王社製
- A 5 1 : P o l y (N - i s o p r o p y l a c r y l a m i d e) (Mn
2 0 , 0 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0) : A L D R I C H 社製
- A 5 2 : S E 4 0 0 (Mw 2 5 0 0 0 0) : ダイセル社製
- A 5 3 : P V A - 1 1 7 (Mw 7 5 0 0 0) : クラレ社製
- A 5 4 : P o l y (e t h y l e n e o x i d e) (Mw 2 0 0 0 0
0) : P o l y s c i e n c e s 社製
- A 5 5 : n - D e c y l p e n t a o x y e t h y l e n e : B a c h e m
A G 社製
- A 5 6 : ポリヒドロキシエチルアクリルアミド (Mw 7 0 0 0 0 0)

[0129] 前記水溶性高分子 A 9 ~ A 1 1 の各構成単位の詳細は下記表 3 に記載の通りであり、水溶性高分子 A 1 1 の合成方法は下記の通りである。

[0130] [水溶性高分子A 1 1]

内容量300mLの4つ口フラスコにエタノールを10.0g入れ、70℃まで昇温させた。そこにMPC（東京化成工業（株）製）5.0g、LMA（和光純薬工業（株）製）1.1g、エタノール10.0gを混合して得た溶液と、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（和光純薬工業（株）製）0.021g、エタノール4.4gを混合して得た溶液を別々に2時間かけて滴下して重合した。6時間熟成させた後に溶媒を減圧留去し水に置換することで、水溶性高分子A 1 1（MPCとLMAの共重合体）を含有するポリマー水溶液を得た。水溶性高分子A 1 1における構成単位のモル比（MPC/LMA）は80/20であり、水溶性高分子A 1 1の重量平均分子量は100,000であった。

[0131] 3. リンス方法

リンス剤組成物（濃縮液）をイオン交換水で20倍に希釈して得たリンス剤組成物を、リンス処理の開始直前にフィルター（アドバンテック株式会社製コンパクトカートリッジフィルター「MCP-LX-C10S」）にてろ過を行い、下記のリンス条件で下記のシリコンウェーハ（直径200mmのシリコン片面鏡面ウェーハ（伝導型：P、結晶方位：100、抵抗率0.1Ω・cm以上100Ω・cm未満））に対してリンス処理を行った。当該リンス処理に先立って、シリコンウェーハに対して市販の研磨剤組成物を用いてあらかじめ粗研磨を実施した。粗研磨を終了し仕上げ研磨に供したシリコンウェーハのHazeは、2.680（ppm）であった。Hazeは、KLA Tencor社製「Surfscan SP1-DLS」を用いて測定される暗視野ワイド斜入射チャンネル（DWO）での値である。その後、下記の条件で仕上げ研磨を行い、その直後に各リンス剤組成物を用いて下記の条件でリンス処理をした。

[0132] [仕上げ研磨に使用した研磨剤組成物]

実施例1～17及び比較例1～5のリンス剤組成物を用いたリンス工程の前に行われる仕上げ研磨において使用した研磨剤組成物は、SE-400（

ダイセル（株）社製、H E C、分子量 2 5 万）、P E G 6 0 0 0（和光純薬工業（株）、和光一級）、アンモニア水（キシダ化学（株）、試薬特級）、P L - 3（扶桑化学工業（株）社製）、イオン交換水を攪拌混合して濃縮液を得、その後、濃縮液を使用直前にイオン交換水で 4 0 倍に希釈して得た。前記仕上げ研磨において使用した研磨剤組成物の組成は以下の通りである。

シリカ粒子（P L - 3、平均一次粒子径 3 5 n m、平均二次粒子径 6 9 n m、会合度 2. 0）：0. 1 7 質量%

H E C（S E - 4 0 0）：0. 0 1 質量%

アンモニア：0. 0 1 質量%

P E G（重量平均分子量 6 0 0 0）；0. 0 0 0 8 質量%

[0133] 表 2 に示された実施例 1 8 ～ 2 7 及び比較例 6 の研磨液組成物の組成は、以下の通りである。

シリカ粒子（P L - 3、平均一次粒子径 3 5 n m、平均二次粒子径 6 9 n m、会合度 2. 0）：0. 1 7 質量%

水溶性高分子 B：0. 0 1 質量%

アンモニア：0. 0 1 質量%

P E G（重量平均分子量 6 0 0 0）；0. 0 0 0 8 質量%

[0134] [仕上げ研磨条件]

研磨機：岡本工作製片面 8 インチ研磨機「G R I N D - X S P P 6 0 0 s」

研磨パッド：東レコーテックス社製スエードパッド（アスカー硬度：6 4，厚さ：1. 3 7 m m，ナップ長：4 5 0 μ m，開口径：6 0 μ m）

シリコンウェーハ研磨圧力：1 0 0 g / c m²

定盤回転速度：6 0 r p m

研磨時間：5 分

研磨剤組成物の供給速度：1 5 0 g / 分

研磨剤組成物の温度：2 3 °C

キャリア回転速度：6 0 r p m

[0135] [リンス条件]

研磨機：岡本工作製片面8インチ研磨機「GRIND-X SPP600s」

研磨パッド：東レコーテックス社製スエードパッド（アスカー硬度：64，厚さ：1.37mm，ナップ長：450μm，開口径：60μm）

シリコンウェーハリンス圧力：60g/cm²

定盤回転速度：30rpm

リンス時間：10秒

リンス剤組成物の供給速度：1000 mL/分

リンス剤組成物の温度：23℃

キャリア回転速度：30rpm

[0136] 4. 洗浄方法

リンス処理後、シリコンウェーハに対して、オゾン洗浄と希フッ酸洗浄を下記のとおり行った。オゾン洗浄では、20ppmのオゾンを含んだ水溶液をノズルから流速1L/minで600rpmで回転するシリコンウェーハの中央に向かって3分間噴射した。このときオゾン水の温度は常温とした。次に希フッ酸洗浄を行った。希フッ酸洗浄では、0.5質量%のフッ化水素アンモニウム（特級：ナカライテックス株式会社）を含んだ水溶液をノズルから流速1L/minで600rpmで回転するシリコンウェーハの中央に向かって5秒間噴射した。上記オゾン洗浄と希フッ酸洗浄を1セットとして計2セット行い、最後にスピン乾燥を行った。スピン乾燥では1500rpmでシリコンウェーハを回転させた。

[0137] 5. シリコンウェーハのLPDの評価

洗浄後のシリコンウェーハ表面のLPDの評価には、表面粗さ測定装置「Surfscan SP1-DLS」（KLA Tencor社製）を用いて、シリコンウェーハ表面上の粒径が45nm以上のパーティクル数を測定することによって評価した。LPDの評価結果は、数値が小さいほど表面欠陥が少ないことを示す。LPDの測定は、各々2枚のシリコンウェーハに対

して行い、各々平均値を表 1 及び表 2 に示した。

[0138] 6. 研磨速度の評価

研磨速度は以下の方法で評価した。研磨前後の各シリコンウェーハの重さを精密天秤（Sartorius 社製「BP-210S」）を用いて測定し、得られた重量差をシリコンウェーハの密度、面積及び研磨時間で除して、単位時間当たりの片面研磨速度を求めた。その結果は、比較例 6 の研磨速度を 1.00 とした相対値で、表 2 に示した。

[0139]

[表1]

表 1		水溶性高分子A								LPD (個)	
		種類	濃度 (質量%)	電位Z ^{*2} (mV)	電位差(Z-Z ₀ ^{*3}) (mV)	d ^{*5} (nm)	d ₀ ^{*4} (nm)	比(d/d ₀)			
実施例	1	A1	ポリグリセリン(20量体)	0.05	-44.5	1.6	70.8	68.4	1.04	142	
	2	A2	ポリグリセリン(40量体)	0.05	-44.2	1.9	71	68.4	1.04	120	
	3	A3	ポリグリセリン(100量体)	0.05	-43.5	2.6	71.2	68.4	1.04	118	
	4	A4	ポリグリセリンアルキルエーテル	0.001	-40.6	5.5	71.9	68.4	1.05	183	
	5			0.01							146
	6			0.05							107
	7			0.1							118
	8			0.5							142
	9			0.05							108
	10			0.05							112
11	A2+A4	ポリグリセリン(40量体)+ポリグリセリンアルキルエーテル	0.05 ^{*1}	-41.2	4.9	72	68.4	1.05	97		
12	A5	ポリアクリルアミド(1万)	0.05	-38.7	7.4	69.1	68.4	1.01	136		
13	A6	ポリアクリルアミド(60万~100万)	0.05	-27.9	18.2	76.1	68.4	1.11	126		
比較例	1	A51	pNIPAM	0.018	-20.2	25.9	190.9	68.4	2.79	253	
	2	A52	HEC(25万)	0.0125	-9.6	36.5	171.7	68.4	2.51	229	
	3	A53	PVA(75000)	0.0125	-13.3	32.8	94.1	68.4	1.38	246	
	4	A54	PEG(200000)	0.0125	-6.3	39.8	113.1	68.4	1.65	4520	
	5	A52+A55	HEC(25万)+POE(5)デシルエーテル(5ppm)	0.01 ^{*6}	-10.8	35.3	170.4	68.4	2.49	191	

*1 ポリグリセリン0.04質量%+ポリグリセリンアルキルエーテル0.01質量%

*2 Zは、水溶性高分子を0.1質量%、シリカ粒子を0.1質量%含み、pHが7.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液(水分散液S)のゼータ電位

*3 Z₀は、シリカ粒子を0.1質量%含み、pHが7.0のシリカ水分散液(水分散液S₀)のゼータ電位*4 d₀は、水分散液S₀中のシリカ粒子の二次粒径

*5 dは、水分散液S中のシリカ粒子の二次粒径

*6 POE(5)デシルエーテル(5質量ppm)、残量はHEC(25万)

*7 ポリグリセリンアルキルエーテル0.049質量%+ベタイン構造を有する水溶性高分子0.001質量%

[0140] 表 1 に示されるように、実施例 1 ～ 17 のリンス剤組成物を用いることで、比較例 1 ～ 5 のリンス剤組成物を用いた場合に比べて、LPD の低減が良好に行えた。従って、実施例 1 ～ 17 のリンス剤組成物を用いれば、比較例 1 ～ 5 のリンス剤組成物を用いた場合よりも、洗浄時間の短縮化が可能となる。

[0141]

[表2]

表2	研磨液組成物			リンス剤組成物			研磨速度 (相対値)	LPD (個)
	水性高分子B	電位差 ($Z^{*1}-Z_0^{*2}$) (mV)	比 (D^{*4}/D_0^{*3})	水性高分子A	電位差 ($Z^{*5}-Z_0^{*6}$) (mV)	比 (d^{*8}/d_0^{*7})		
実施例	18 A56 pHEAA	44	1.56	A4 ポリグリセリンアルキルエーテル	5.5	1.05	1.26	114
	19 A53 PVA (75000)	27.9	1.15			1.05	0.61	135
	20 A8 PEG-g-PVA	20.5	1.18			1.05	0.56	104
	21	39.9	1.48	A2 ポリグリセリン(40量体)	1.9	1.04	1.00	120
	22			A4 ポリグリセリンアルキルエーテル	5.5	1.05	1.00	107
	23			A6 ポリアクリルアミド(60~100万)	18.2	1.11	1.00	126
	24 A52 HEC(25万)			A7 スルホン酸変性ポリビニルアルコール	9.2	1.09	1.00	125
	25			A4+A9 ポリグリセリンアルキルエーテル+MPCホモポリマー	6.2	1.23	1.00	102
	26			A4+A10 ポリグリセリンアルキルエーテル+MPC/BMA	7.0	1.31	1.00	87
	27			A4+A11 ポリグリセリンアルキルエーテル+MPC/LMA	8.4	1.32	1.00	83
比較例	6 A52 HEC(25万)	39.9	1.48	A52 HEC(25万)	36.5	2.51	1.00	229

*1 zは、水性高分子Bを0.01質量%、シリカ粒子を0.1質量%含み、pHが10.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液(水分散液 s_0)のゼータ電位

*2 z_0 は、シリカ粒子を0.1質量%含み、pHが10.0のシリカ水分散液(水分散液 s_0)のゼータ電位

*3 D_0 は、水分散液 s_0 中のシリカ粒子の二次粒径

*4 Dは、水分散液 s 中のシリカ粒子の二次粒径

*5 Zは、水性高分子Aを0.1質量%、シリカ粒子を0.1質量%含み、pHが7.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液(水分散液 s)のゼータ電位

ただし、実施例25~27はポリグリセリンアルキルエーテル0.098質量%+ベタイン構造を有する水性高分子0.002質量%

*6 Z_0 は、シリカ粒子を0.1質量%含み、pHが7.0のシリカ水分散液(水分散液 s_0)のゼータ電位

*7 d_0 は、水分散液 s_0 中のシリカ粒子の二次粒径

*8 dは、水分散液 s 中のシリカ粒子の二次粒径

[0142] 表2に示されるように、電位差 ($Z - Z_0$) が、25 mV以下となる水溶性高分子Aを用いた実施例18～27では、比較例6と比較して、研磨速度の向上とLPDの低減の両立が可能となる。

[0143] [表3]

構成単位	式(1)中の構造	式(2)中の構造
BMA	—	$R^8=R^9=H$ 、 $R^{10}=CH_3$ 、 $X^3=O$ $R^{11}=C_4H_8$ 、 $X^4=H$
MPC	$R^1=R^2=H$ 、 $R^3=CH_3$ 、 $R^4=-Y^1-OPO_3^--Y^2-$ 、 $Y^1=Y^2=C_2H_4$ 、 $R^5=R^6=CH_3$ 、 $X^1=O$ 、 $X^2=CH_3$	—
LMA	—	$R^8=R^9=H$ 、 $R^{10}=CH_3$ 、 $X^3=O$ $R^{11}=C_{12}H_{24}$ 、 $X^4=H$

産業上の利用可能性

[0144] 本発明のリンス剤組成物の使用は、シリコンウェーハの洗浄時間の短縮化が可能であるので、半導体基板の製造において、生産性の向上及びコスト低減に寄与し、有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性高分子及び水系媒体を含むシリコンウェーハ用リンス剤組成物であって、
- 前記水溶性高分子は、
- 前記水溶性高分子とシリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアと、からなり、前記水溶性高分子の濃度が0.1質量%、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液（水分散液S）のゼータ電位Zと、シリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアと、からなり、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが7.0のシリカ水分散液（水分散液S₀）のゼータ電位Z₀との差（Z - Z₀）が、25 mV以下となる水溶性高分子である、シリコンウェーハ用リンス剤組成物。
- [請求項2] 水溶性高分子及び水系媒体を含むシリコンウェーハ用リンス剤組成物であって、
- 前記水溶性高分子が、ポリグリセリン、ポリグリセリン誘導体、ポリグリシドール、ポリグリシドール誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、及びポリアクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、シリコンウェーハ用リンス剤組成物。
- [請求項3] 前記水溶性高分子が、
- 前記水分散液S中のシリカ粒子の二次粒径dと、前記水分散液S₀中のシリカ粒子の二次粒径d₀との比（d / d₀）が、1.35以下となる水溶性高分子である、請求項1に記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。
- [請求項4] 前記水溶性高分子が、ポリグリセリン、ポリグリセリン誘導体、ポリグリシドール、ポリグリシドール誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、及びポリアクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は3に記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

物。

[請求項5] ポリグリセリン誘導体が、ポリグリセリンのアルキルエーテルである、請求項4に記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[請求項6] 塩基性化合物をさらに含む、請求項1から5のいずれかの項に記載のシリコンウェーハ用リンス剤組成物。

[請求項7] 研磨されたシリコンウェーハを、請求項1から6のいずれかの項に記載のリンス剤組成物を用いてリンスする工程を含む、シリコンウェーハのリンス方法。

[請求項8] 研磨されたシリコンウェーハを、請求項1から6のいずれかの項に記載のリンス剤組成物を用いてリンスする工程を含む、半導体基板の製造方法。

[請求項9] 請求項1から6のいずれかの項に記載のリンス剤組成物に含まれる前記水溶性高分子を水溶性高分子Aと称することとすると、

シリカ粒子と水溶性高分子Bと含窒素塩基性化合物と水系媒体を含む研磨液組成物を用いて被研磨シリコンウェーハを研磨する研磨工程と、

研磨されたシリコンウェーハを請求項1から6のいずれかの項に記載のリンス剤組成物を用いてリンス処理をするリンス工程と、

リンスされたシリコンウェーハを洗浄する洗浄工程と、を含む、シリコンウェーハの製造方法。

[請求項10] 前記水溶性高分子Bが、

前記水溶性高分子とシリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアと、からなり、前記水溶性高分子の濃度が0.01質量%、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが10.0の水溶性高分子含有シリカ水分散液（水分散液s）のゼータ電位 z と、シリカ粒子と水と必要に応じて塩酸又はアンモニアと、からなり、前記シリカ粒子の濃度が0.1質量%、25℃におけるpHが10.0のシリカ水分散液（水分散液 s_0 ）のゼータ電位 z_0 との差（ $z - z_0$ ）

が、 15 mV 以上となる水溶性高分子Bである、請求項9に記載のシリコンウェーハの製造方法。

[請求項11] 前記水溶性高分子Bが、
前記水分散液s中のシリカ粒子の二次粒径Dと、前記水分散液 s_0 中のシリカ粒子の二次粒径 D_0 との比(D/D_0)が、 1.10 以上となる水溶性高分子である、請求項10に記載のシリコンウェーハの製造方法。

[請求項12] 前記水溶性高分子Bが、多糖類、アルキルアクリルアミド系ポリマー、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアルコール誘導体（ただし、アニオン変性ポリビニルアルコールを除く。）からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項9から11のいずれかの項に記載のシリコンウェーハの製造方法。

[請求項13] 前記水溶性高分子Bがヒドロキシエチルセルロースであり、
前記水溶性高分子Aがポリグリセリン誘導体である、請求項9から12のいずれかの項に記載のシリコンウェーハの製造方法。

[請求項14] 前記リンス工程において、前記リンス処理の前に、リンス液として水を用いる水リンス処理を行う、請求項9から13のいずれかの項に記載のシリコンウェーハの製造方法。

[請求項15] 前記リンス工程におけるリンス処理を、研磨工程で用いられる研磨装置を用いて行う、請求項9から14のいずれかの項に記載のシリコンウェーハの製造方法。

[請求項16] 請求項9から15のいずれかの項に記載のシリコンウェーハの製造方法でシリコンウェーハを製造する工程を含む半導体基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01) i, C11D7/04 (2006.01) i, C11D7/08 (2006.01) i,
C11D7/20 (2006.01) i, C11D7/22 (2006.01) i

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)

Int.Cl. H01L21/304, C11D7/04, C11D7/08, C11D7/20, C11D7/22

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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	WO 2012/039390 A1 (FUJIMI INC.) 29 March 2012, claims	1-12, 15, 16
Y	1-8, paragraphs [0003], [0026], [0027], [0031], [0034],	14
A	[0038], [0039], [0064] & US 2013/0183826 A1, 1-8, claims	13
	1-8, paragraphs [0003], [0027], [0028], [0032], [0035],	
	[0039], [0040], [0065] & DE 112011103185 T5 & SG 188597	
	A1 & KR 10-2013-0111558 A & TW 201226492 A	
Y	JP 2003-109931 A (SUMITOMO MITSUBISHI SILICON	14
A	CORPORATION) 11 April 2003, claims 1, 4, paragraph	13
	[0015], fig. 1 (Family: none)	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 December 2017 (04.12.2017)

Date of mailing of the international search report
19 December 2017 (19.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

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)i, C11D7/04(2006.01)i, C11D7/08(2006.01)i, C11D7/20(2006.01)i, C11D7/22(2006.01)i

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, C11D7/04, C11D7/08, C11D7/20, C11D7/22

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 請求項の番号
X	WO 2012/039390 A1 (株式会社 フジミインコーポレーテッド) 2012.03.29, 請求項1-8、第3, 26, 27, 31, 34, 38,	1-12, 15, 16
Y	39, 64段落 & US 2013/0183826 A1, 請求項1-8, 第3, 27,	14
A	28, 32, 35, 39, 40, 65段落, & DE 112011103185 T5 & SG 188597 A1 & KR 10-2013-0111558 A & TW 201226492 A	13
Y	JP 2003-109931 A (三菱住友シリコン株式会社) 2003.04.11, 請求 項1, 4、第15段落、図1 (ファミリーなし)	14
A		13

❏ 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

04.12.2017

国際調査報告の発送日

19.12.2017

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)

鈴木 和樹

50

3252

電話番号 03-3581-1101 内線 3559