明　細　書

発明の名称 ： 研磨用組成物およびリンス用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンウェーハの研磨に使用される研磨用組成物およびシリコンウェーハのリンスに使用されるリンス用組成物に関するものである。また、本発明は、研磨用組成物を用いたシリコンウェーハの研磨方法およびリンス用組成物を用いたシリコンウェーハのリンス方法に関するものである。

背景技術

[0002] コンピュータに使用されるＵＬＳＩ等の集積回路の高度集積化および高速化を実現するために、半導体デバイスのデザインルールの微細化は年々進んでいる。それに伴い、より微少な表面欠陥が半導体デバイスの性能に悪影響を与える事例が増えており、従来問題とされなかったナノオーダーの欠陥を管理することの重要性が高まっている。

[0003] シリコンウェーハの表面欠陥の管理には表面欠陥検査装置が用いられる。表面欠陥検査装置によって検出される欠陥には、研磨工程、リンス工程および洗浄工程で除去しきれなかったシリコンウェーハ上の異物および残渣が含まれる。一般的な表面欠陥検査装置は、シリコンウェーハ表面にレーザー光などの光を照射し、その反射光を信号として受信して解析することで欠陥の有無およびサイズを検出している。

[0004] 研磨後または研磨およびリンス後の鏡面に仕上げられたシリコンウェーハの表面に強い光を照射すると、シリコンウェーハ表面の非常に微細な荒れに起因する乱反射により曇りが見られることがある。この曇りはヘイズと呼ばれ、ヘイズはシリコンウェーハ表面の粗さの尺度として用いることができる。シリコンウェーハ表面にヘイズがあると、ヘイズにより生じる乱反射光がノイズとなって表面欠陥検査装置による欠陥検出の妨げになることがある。そのため、検出しようとする欠陥のサイズ、つまり管理しようとする欠陥のサイズが小さくなるにつれて、ヘイズレベルの改善の必要性が高まっている

。

[0005] 特許文献１には、研磨後のシリコンウェーハ表面のヘイズを低減することを主な目的として、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンの共重合体からなるノニオン性界面活性剤を配合した研磨用組成物の開示がある。特許文献２には、仕上げ研磨後のシリコンウェーハ表面のヘイズを低減することを主な目的として、ポリオキシエチレンソルビタンモノ脂肪酸エステルを配合した研磨用組成物の開示がある。しかしながら、特許文献１および特許文献２に記載の研磨用組成物によるヘイズ低減効果は、ナノオーダーの欠陥を管理するためには十分といえない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００５－８５８５８号公報

特許文献2：特開２００７－２１４２０５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで本発明は、シリコンウェーハ表面のヘイズをより低減することができる研磨用組成物およびリンス用組成物を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題を解決するために、本発明の第１の態様では、水と、塩基性化合物と、ポリオキシエチレン付加物からなるノニオン性界面活性剤とを含むシリコンウェーハ用研磨用組成物であって、前記ポリオキシエチレン付加物のＨＬＢ値が８～１５であり、前記ポリオキシエチレン付加物の重量平均分子量が１４００以下であり、前記ポリオキシエチレン付加物のオキシエチレン平均付加モル数が１３以下であり、研磨用組成物中の前記ポリオキシエチレン付加物の含有量が０．００００１～０．１質量％である研磨用組成物を提供する。

[0009] また、本発明の第２の態様では、水と、ポリオキシエチレン付加物からなるノニオン性界面活性剤とを含むシリコンウェーハ用リンス用組成物であって、前記ポリオキシエチレン付加物のＨＬＢ値が８～１５であり、前記ポリオキシエチレン付加物の重量平均分子量が１４００以下であり、前記ポリオキシエチレン付加物のオキシエチレン平均付加モル数が１３以下であり、研磨用組成物中の前記ポリオキシエチレン付加物の含有量が０．００００１～０．１質量％以下であるリンス用組成物を提供する。

[0010] また、本発明の第３の態様では、前記第１の態様の研磨用組成物を用いてシリコンウェーハを研磨するシリコンウェーハの研磨方法を提供する。

[0011] また、本発明の第４の態様では、研磨後のシリコンウェーハを、前記第２の態様のリンス用組成物を用いてリンスするシリコンウェーハのリンス方法を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、シリコンウェーハの研磨またはリンスにより生じるシリコンウェーハ表面の荒れを抑制してヘイズを低減することができる。この結果、微細な欠陥の評価とそれに基づく製品管理が容易となる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態を説明する。

[0014] 研磨用組成物およびリンス用組成物

＜ポリオキシエチレン付加物からなるノニオン性界面活性剤＞

本発明の研磨用組成物およびリンス用組成物は、ポリオキシエチレン付加物からなるノニオン性界面活性剤、すなわちポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含むことを一つの特徴とする。ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤のＨＬＢ値は８～１５である。ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の重量平均分子量は１４００以下である。ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤のオキシエチレン平均付加モル数は１３以下である。研磨用組成物中およびリンス用組成物中のポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の含有量は０．００００１～０．１質

量％である。

[0015] 本明細書中において、ＨＬＢ（Hydrophile-Lipophile Balance）値はグリフィン法で定義されるものである。グリフィン法では、２０×（親水部の分子量の総和）／（親水部と疎水部の分子量の総和）でＨＬＢ値が計算される。親水部の例としてはオキシエチレン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エステルなどがあり、疎水部の例としてはオキシプロピレン基、オキシブチレン基、アルキル基などがある。

[0016] 本発明者らの検討によれば、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含んだ研磨用組成物を用いてシリコンウェーハの表面を研磨した場合、研磨後のシリコンウェーハ表面のヘイズレベルがその界面活性剤のＨＬＢ値に依存することがわかった。また、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含んだリンス用組成物を用いてシリコンウェーハの表面をリンスした場合、リンス後のシリコンウェーハ表面のヘイズレベルがその界面活性剤のＨＬＢ値に依存することがわかった。シリコンウェーハ表面のヘイズ低減の観点から、使用するポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤のＨＬＢ値は１５以下であることが必要であり、好ましくは１３以下である。界面活性剤のＨＬＢ値が１５以下であると、シリコンウェーハ表面の荒れ抑制に効果があり、シリコンウェーハ表面のヘイズが低減される。

[0017] また、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤のＨＬＢ値は８以上であることが必要であり、好ましくは１０以上、さらに好ましくは１２以上である。ＨＬＢ値が８以上であるポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤は、研磨用組成物およびリンス用組成物中で容易に溶解または分散する。

[0018] さらに、本発明者らの検討によれば、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含んだ研磨用組成物を用いてシリコンウェーハの表面を研磨した場合、研磨後のシリコンウェーハ表面のヘイズレベルがその界面活性剤の分子量にも依存することがわかった。また、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含んだリンス用組成物を用いてシリコンウェーハの表

面をリンスした場合、リンス後のシリコンウェーハ表面のヘイズレベルがその界面活性剤の分子量にも依存することがわかった。シリコンウェーハ表面のヘイズ低減の観点から、使用するポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の重量平均分子量は１４００以下であることが必要であり、好ましくは１０００以下、より好ましくは７００以下、さらに好ましくは４００以下である。この重量平均分子量が１４００以下であれば、シリコンウェーハ表面の荒れを抑制する十分な効果が得られ、シリコンウェーハ表面のヘイズが十分に低減される。

[0019] シリコンウェーハ表面の荒れ抑制についてさらに良好な効果を得るためには、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の重量平均分子量は２００よりも大きいことが好ましく、より好ましくは３００以上である。この重量平均分子量が２００よりも大きい場合、さらに言えば３００以上である場合には、シリコンウェーハ表面の荒れを抑制する十分な効果が得られる。

[0020] ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤のオキシエチレン平均付加モル数とは、原則として、１モルのポリオキシエチレン付加物中のオキシエチレンのユニットのモル数の平均値である。ただし、モノオレイン酸ポリオキエチレンソルビタンのように一分子中にポリオキシエチレン鎖を複数個有するポリオキシエチレン付加物の場合は、ポリオキシエチレン付加物の一分子中に含まれるオキシエチレンのユニットの総モル数を、同じ一分子中に含まれるポリオキシエチレン鎖の個数で割った値の平均値をオキシエチレン平均付加モル数としている。すなわち、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤のオキシエチレン平均付加モル数とは、界面活性剤に含まれるポリオキシエチレン鎖の長さを示すものであるといえる。

[0021] 本発明者らの検討によれば、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含んだ研磨用組成物を用いてシリコンウェーハの表面を研磨した場合、研磨後のシリコンウェーハ表面のヘイズレベルがその界面活性剤のオキシエチレン平均付加モル数にも依存することがわかった。また、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含んだリンス用組成物を用いてシリコ

ンウェーハの表面をリンスした場合、リンス後のシリコンウェーハ表面のヘイズレベルがその界面活性剤のオキシエチレン平均付加モル数にも依存することがわかった。シリコンウェーハ表面のヘイズ低減の観点から、使用するポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤のオキシエチレン平均付加モル数は１３以下であることが必要であり、好ましくは１０以下、より好ましくは６以下である。ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤のオキシエチレン平均付加モル数が１３以下の場合、シリコンウェーハ表面の荒れを抑制する十分な効果があり、シリコンウェーハ表面のヘイズが低減される。

[0022] シリコンウェーハ表面のヘイズをさらに低減するためには、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤のオキシエチレン平均付加モル数は２以上であることが好ましく、より好ましくは４以上である。ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤のオキシエチレン平均付加モル数が２以上である場合、さらに言えば４以上である場合には、シリコンウェーハ表面のヘイズがよく低減される。

[0023] 本発明の研磨用組成物およびリンス用組成物で用いられるポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤は、ＨＬＢ値が８～１５で重量平均分子量１４００以下でオキシエチレン平均付加モル数が１３以下であれば特に限定されるものではない。このようなポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の具体例としては、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フェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、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ヒマシ油、およびポリオキシエチレンロジンエステルが挙げられる。さらに具体的には、ポリオキシエチレンプロピルエーテル、ポリオキシエチレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンペンチルエーテル、ポリオキシエチレンヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオ

キシエチレン－２－エチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンイソデシルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンイソステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミド、ポリオキシエチレンオレイルアミド、ポリオキシエチレンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジオレイン酸エステル、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルチミン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、トリオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、またはポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールを用いることができる。これらの界面活性剤は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0024] 研磨用組成物中およびリンス用組成物中のポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の含有量は０．０００００１質量％以上であることが必要であり、好ましくは０．０００００５質量％以上である。ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の含有量が０．０００００１質量％以上の場合には、シリコンウェーハ表面の荒れを抑制する十分な効果が得られることにより、シリコンウェーハ表面のヘイズがよく低減される。

[0025] また、研磨用組成物中およびリンス用組成物中のポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の含有量は０．１質量％以下であることが必要であり、好ましくは０．０５質量％以下である。ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の含有量が０．１質量％以下の場合には、研磨用組成物およびリンス用組成物が泡立ちしにくいという利点がある。

[0026] ＜塩基性化合物＞

本発明による研磨用組成物は塩基性化合物を含む。研磨用組成物中の塩基性化合物はシリコンウェーハの表面をエッチングして化学的に研磨する働きをする。

[0027] 使用することができる塩基性化合物は、シリコンウェーハをエッチングする作用を有していれば特に制限されず、具体例としては、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、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、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、Ｎ－（β－アミノエチル）エタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、無水ピペラジン、ピペラジン六水和物、１－（２－アミノエチル）ピペラジン、およびＮ－メチルピペラジンが挙げられる。これらの塩基性化合物は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0028] 研磨後のシリコンウェーハの金属汚染を抑える目的では、塩基性化合物は、アンモニア、アンモニウム塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属塩または第四級アンモニウム水酸化物であることが好ましい。さらに具体的には、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムおよび炭酸ナトリウムからなる群から選択されるものが好ましく、アンモニア

、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウムまたは水酸化テトラエチルアンモニウムがより好ましく、アンモニアが最も好ましい。

[0029] 研磨用組成物中の塩基性化合物の含有量は、０．０００１質量％以上であることが好ましく、０．００１質量％以上であることがより好ましい。塩基性化合物の含有量が０．０００１質量％以上、さらに言えば０．００１質量％以上の場合には、シリコンウェーハの研磨速度が向上する。

[0030] また、研磨用組成物中の塩基性化合物の含有量は０．５質量％以下であることが好ましく、０．２５質量％以下であることがより好ましい。塩基性化合物の含有量が０．５質量％以下、さらに言えば０．２５質量％以下の場合には、表面粗さの小さいシリコンウェーハを得ることが容易である。

[0031] 本発明のリンス用組成物は塩基性化合物を含んでもよい。リンス用組成物中に含まれる塩基性化合物の具体例は、研磨用組成物中に含まれる塩基性化合物の具体例として先に記載したのと同じである。リンス用組成物中の塩基性化合物は、研磨後のシリコンウェーハ表面に残っている残渣の除去に効果的である。ただし、リンス後のシリコンウェーハ表面の荒れを抑制するためには、リンス用組成物中の塩基性化合物の含有量は、０．００００１質量％～０．５質量％であることが好ましく、より好ましくは０．０００１質量％～０．１質量％である。

[0032] ＜水＞

本発明の研磨用組成物およびリンス用組成物は水を含む。水は、研磨用組成物中またはリンス用組成物中の他の成分を溶解または分散させる働きをする。水は、他の成分の作用を阻害する不純物をできるだけ含有しないことが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂を使って不純物イオンを除去した後にフィルタを通して異物を除去したイオン交換水、あるいは純水、超純水または蒸留水が好ましい。

[0033] ＜砥粒＞

本発明の研磨用組成物は砥粒を含んでもよい。砥粒はシリコンウェーハの

表面を物理的に研磨する働きをする。

[0034] 使用することができる砥粒の具体例としては、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、アルミナ、セリア、ジルコニアおよびダイヤモンドが挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でもコロイダルシリカ、フュームドシリカ、ゾルゲル法シリカ等の二酸化ケイ素を用いた場合には、ほかの種類の砥粒を用いた場合に比べてシリコンウェーハの表面粗さがより低減される傾向があるため好ましい。また、コロイダルシリカまたはフュームドシリカ、特にコロイダルシリカを使用した場合には、研磨によりシリコンウェーハの表面に発生するスクラッチが減少するので好ましい。これらの砥粒は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0035] 使用される砥粒は、気体吸着による粉体の比表面積測定法（ＢＥＴ法）により測定される比表面積から求められる平均一次粒子径が５～１００ｎｍであることが好ましく、１０～４０ｎｍであることがより好ましい。

[0036] 研磨用組成物中の砥粒の含有量は、０．００１質量％以上であることが好ましく、０．００５質量％以上であることがより好ましい。砥粒の含有量が０．００１質量％以上、さらに言えば０．００５質量％以上の場合には、シリコンウェーハの研磨速度が向上する。

[0037] また、研磨用組成物中の砥粒の含有量は、５質量％以下であることが好ましく、１質量％以下であることがより好ましい。砥粒の含有量が５質量％以下、さらに言えば１質量％以下の場合には、研磨用組成物の分散安定性が向上する。

[0038] ＜濡れ剤＞

本発明による研磨用組成物およびリンス用組成物は濡れ剤をさらに含んでもよい。濡れ剤は、シリコンウェーハの表面を親水性に保つのに効果的である。シリコンウェーハ表面の親水性が低下すると、シリコンウェーハ上に付着した異物が洗浄によって除去されずに残留をしやすい。シリコンウェーハ上に異物が残留すると、シリコンウェーハの表面精度が低下する場合がある。

[0039] 使用することができる濡れ剤の例としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリーＮービニルホルムアミド等のビニルポリマー、デンプン、シクロデキストリン、トレハロース、プルランなどの多糖類、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸メチル等のその他の水溶性高分子が挙げられる。シリコンウェーハの表面に濡れ性を与える能力が高く、また容易に洗い落とすことができてシリコンウェーハ上に残留しないことから、セルロース誘導体が好ましく、中でもヒドロキシエチルセルロースが特に好ましい。

[0040] 使用される濡れ剤の重量平均分子量は、３０，０００以上であることが好ましく、５０，０００以上であることがより好ましい。濡れ剤の重量平均分子量が３０，０００以上、さらに言えば５０，０００以上の場合には、シリコンウェーハ表面に親水性を与える効果が十分に発揮される。

[0041] また、濡れ剤の重量平均分子量は、２，０００，０００以下であることが好ましく、１，０００，０００以下であることがより好ましく、６００，０００以下であることが特に好ましい。濡れ剤の重量平均分子量が２，０００，０００以下、さらに言えば１，０００，０００以下または６００，０００以下の場合には、研磨用組成物およびリンス用組成物の分散安定性が向上する。

[0042] 研磨用組成物中の濡れ剤の含有量は、０．００１質量％以上であることが好ましい。濡れ剤の含有量が０．００１質量％以上の場合には、シリコンウェーハ表面に親水性を与える効果が十分に発揮される。

[0043] また、研磨用組成物中の濡れ剤の含有量は、１質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以下であることがより好ましい。濡れ剤の含有量が１質量％以下、さらに言えば０．５質量％以下の場合には、研磨用組成物の分散安定性が向上する。

[0044] リンス用組成物中の濡れ剤の含有量は、０．００１質量％以上であることが好ましい。濡れ剤の含有量が０．００１質量％以上の場合には、シリコン

ウェーハ表面に親水性を与える効果が十分に発揮される。

[0045] また、リンス用組成物中の濡れ剤の含有量は、１質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以下であることがより好ましい。濡れ剤の含有量が１質量％以下、さらに言えば０．５質量％以下の場合には、シリコンウェーハ表面の清浄度が向上する。

[0046] 本発明による研磨用組成物およびリンス用組成物は、さらにその他の成分を含むこともできる。例えば、研磨用組成物およびリンス用組成物は、キレート剤をさらに含有してもよい。キレート剤を含有する場合、研磨用組成物またはリンス用組成物によるシリコンウェーハの金属汚染を抑えることができる。使用可能なキレート剤の例としては、例えば、アミノカルボン酸系キレート剤および有機ホスホン酸系キレート剤が挙げられる。アミノカルボン酸系キレート剤には、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、ジエチレントリアミン五酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、トリエチレンテトラミン六酢酸およびトリエチレンテトラミン六酢酸ナトリウムが含まれる。有機ホスホン酸系キレート剤には、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キス（メチレンホスホン酸）、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、エタン－１，１，－ジホスホン酸、エタン－１，１，２－トリホスホン酸、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、２－ホスホノブタン－２，３，４－トリカルボン酸およびα－メチルホスホノコハク酸が含まれる。

[0047] 本発明による研磨用組成物およびリンス用組成物は、防腐剤や界面活性剤のような公知の添加剤を必要に応じてさらに含有してもよい。

[0048] 本発明による研磨用組成物またはリンス用組成物を用いてシリコンウェーハの表面を研磨またはリンスすることによって、ナノオーダーの欠陥が抑制された高精度の表面を得ることが可能である。このため、研磨用組成物は特に高い表面精度が求められるシリコンウェーハを最終研磨する用途で好適に使用することができ、リンス用組成物は最終研磨後のシリコンウェーハをリンスする用途で好適に使用することができる。

[0049] 本発明による研磨用組成物またはリンス用組成物を用いることでシリコンウェーハの高精度の表面が得られる理由は明確に解明されていないが、研磨用組成物またはリンス用組成物中の特定の界面活性剤がシリコンウェーハ表面を効率的に被覆して保護することと、シリコンウェーハ表面に付着した異物を含むシリコンウェーハの表面欠陥を研磨用組成物またはリンス用組成物中の塩基性化合物がエッチングすることとの適切なバランスが寄与していると考えられる。

[0050] 研磨用組成物およびリンス用組成物の製造方法

本発明の研磨用組成物およびリンス用組成物は、上述した水以外の各成分を常法により水に溶解または分散させることにより製造することができる。各成分を水に加える順序は特に限定されない。溶解または分散の方法も特に限定されず、例えば翼式攪拌機を使った攪拌やホモジナイザーを使った分散のような一般的な方法で行うことができる。

[0051] 研磨用組成物およびリンス用組成物を調製するための濃縮液

本発明による研磨用組成物およびリンス用組成物は、前記したようにして製造することができる。しかし、研磨やリンスを行う直前に、必要な成分をそれぞれ準備してこれらの組成物を調製するのは煩雑である。一方、研磨用組成物およびリンス用組成物を多量に製造または購入して使用まで貯蔵しておくことは、貯蔵コストがかさむだけでなく、これら組成物の一定の品質を長期にわたり維持するのが困難であることからも不利がある。そこで、研磨

用組成物またはリンス用組成物の組成から一部の水を除いた濃縮液の形態で貯蔵をし、必要時に水希釈して研磨用組成物またはリンス用組成物を調製するようにしてもよい。研磨用組成物およびリンス用組成物の各濃縮液は組成の異なる２以上のパッケージに分割してキットとされていてもよい。この２以上のパッケージは必要時に混合してさらに水希釈することにより研磨用組成物またはリンス用組成物を調製することができる。希釈に使用する水は一般にどこでも入手が可能である。したがって、容積の小さい濃縮液またはキットの形態で運搬および貯蔵を行うことで、運搬コストおよび貯蔵コストを低減することができる。また、濃縮液またはキットの形態であれば、保存安定性が向上する利点もある。

[0052] 濃縮液またはキットの容積を小さくするためには、濃縮液中またはキット中に含まれる水の量はできるだけ少ないことが好ましい。ただし、濃縮液中またはキット中で塩基性化合物またはポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤が析出すると希釈操作が煩雑になるので、塩基性化合物およびポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤が濃縮液中またはキット中で均一に溶解し得る程度の量の水は少なくとも含まれていることが好ましい。

[0053] 本発明による研磨用組成物が砥粒を含む場合、砥粒は、塩基性化合物およびポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含むパッケージとは別のパッケージで使用まで保存するようにしてもよい。この場合、塩基性化合物およびポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含むパッケージは、砥粒と混合して研磨用組成物の調製に使用することも、砥粒と混合せずにリンス用組成物の調製に使用することもできる。

[0054] 濃縮液の濃縮倍率は特に限定されないが、２倍以上であることが好ましく、５倍以上であることがより好ましく、２０倍以上であることがさらに好ましい。ここでいう濃縮液の濃縮倍率とは、濃縮液の総容積またはキットの総容積に対する、その濃縮液またはキットから調製される研磨用組成物またはリンス用組成物の総容積の比率をいう。

[0055] 濃縮液中のポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の濃度は０．

０００００２～１０質量％であることが好ましく、０．０００００５～１質量％であることがより好ましく、０．０００１～０．２質量％であることがさらに好ましい。この場合、所定の希釈率で濃縮液を水希釈することにより、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を適当な濃度で含有した研磨用組成物またはリンス用組成物を得ることができる。

[0056] 研磨方法およびリンス方法

本発明による研磨用組成物は、通常のシリコンウェーハの研磨で用いられるのと同じ装置および条件で使用することができる。

[0057] 本発明による研磨用組成物を用いてシリコンウェーハを研磨するときには、不織布タイプ、スウェードタイプなどのいずれの種類の研磨パッドを使用してもよい。使用する研磨パッドは、砥粒を含むものであっても砥粒を含まないものであってもよい。

[0058] 本発明による研磨用組成物の使用時の温度は特に限定されないが、５～６０℃であることが好ましい。

[0059] 本発明による研磨用組成物は、いわゆる多段階研磨のいずれの段階で使用してもよい。すなわち、シリコンウェーハのダメージ層を改善するための研磨で使用してもよいし、あるいはシリコンウェーハの表層を仕上げる最終研磨で使用してもよい。シリコンウェーハのダメージ層を改善するための研磨の研磨時間は、ダメージ層の深さにもよるが、一般的に０．１～１０時間である。シリコンウェーハの表層を仕上げる最終研磨の研磨時間は、通常で３０分以下である。

[0060] 本発明によるリンス用組成物は、砥粒を含む研磨用組成物を用いて研磨された後のシリコンウェーハの平滑な表面に残った残渣を除去するのに用いられる。本発明によるリンス用組成物は、通常のシリコンウェーハのリンスで用いられるのと同じ装置および条件で使用することができる。例えば、シリコンウェーハの表面にパッドを接触させた状態でその接触面にリンス用組成物を供給しながら、パッドおよび／またはシリコンウェーハを回転させることで、シリコンウェーハのリンスは行うことができる。

[0061] 本発明によるリンス用組成物を用いてシリコンウェーハをリンスするときに使用されるパッドは、不織布タイプ、スウェードタイプなどのいずれの種類のものであってもよく、またパッド中に砥粒を含むものであっても砥粒を含まないものであってもよい。

[0062] 本発明によるリンス用組成物の使用時の温度は特に限定されないが、５～６０℃であることが好ましい。

[0063] 本発明によるリンス用組成物は、本発明による研磨用組成物またはその他の研磨用組成物を用いてシリコンウェーハのダメージ層を改善するための研磨および／または最終研磨が行われた後のシリコンウェーハをリンスするときに使用される。本発明による研磨用組成物を用いて研磨した後のシリコンウェーハをリンスする用途で本発明によるリンス用組成物を用いた場合には、リンス後のシリコンウェーハのヘイズは特に大きく低減される。

[0064] 本発明によるリンス用組成物を用いたシリコンウェーハのリンスは、シリコンウェーハの研磨の直後、研磨に用いた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。この場合、パッド上に残っている研磨用組成物中に塩基性化合物が含まれていても、その塩基性化合物によってシリコンウェーハ表面に荒れが生じるのを抑制することができる。

[0065] 次に、本発明の実施例および比較例を説明する。

[0066] 実施例１～１０および比較例１～１６

砥粒、塩基性化合物および濡れ剤をイオン交換水に混合して比較例１の研磨用組成物を調製した。ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤またはそれに代わる化合物を、砥粒、塩基性化合物および濡れ剤とともにイオン交換水に混合して実施例１～１０および比較例２～１６の研磨用組成物を調製した。実施例１～１０および比較例２～１６の各研磨用組成物中のポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤またはそれに代わる化合物の詳細を表１に示す。なお、比較例２，３で使用したポリエチレングリコールは、ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤には該当しない。表１には示していないが、実施例１～７および比較例１～１６の各研磨用組成物は

、砥粒として粒子径が２５ｎｍのコロイダルシリカを０．１８質量%、塩基性化合物としてアンモニアを０．００５質量%、濡れ剤として重量平均分子量が２５０，０００のヒドロキシエチルセルロースを０．０１質量%含有し、実施例８～１０の各研磨用組成物は、砥粒として粒子径が３５ｎｍのコロイダルシリカを０．４６質量%、塩基性化合物としてアンモニアを０．０１質量%、濡れ剤として重量平均分子量が２５０，０００のヒドロキシエチルセルロースを０．０１８質量%含有するものとした。コロイダルシリカの平均一次粒子径の値はいずれも、表面積測定装置ＦｌｏｗＳｏｒｂ　II　２３００（商品名、Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ社製）を使って測定したものである。

[0067] 実施例１～１０および比較例１～１６の各研磨用組成物を用いて、シリコンウェーハの表面を下記の“研磨条件１”に記載の条件で研磨した。使用したシリコンウェーハは、直径が２００ｍｍの円盤状であって、伝導型がＰ型、結晶方位が＜１００＞、抵抗率が０．１Ω・ｃｍ以上１００Ω・ｃｍ未満であり、株式会社フジミインコーポレーテッド製の研磨スラリー（商品名ＧＬＡＮＺＯＸ　１１０４）を使って予備研磨してから用いた。

[0068] ＜研磨条件１＞

研磨機：　枚葉研磨機ＰＮＸ－３２２（株式会社岡本工作機械製作所製）

研磨荷重：　１５ｋＰａ

定盤回転数：　３０ｒｐｍ

ヘッド回転数：　３０ｒｐｍ

研磨時間：　４分間

研磨用組成物の温度：　２０℃

研磨用組成物の供給速度：　０．５リットル／分（掛け流し使用）

実施例１～１０および比較例１～１６の各研磨用組成物を用いて研磨後のシリコンウェーハの表面を、ケーエルエー・テンコール社製のウェーハ検査装置“Ｓｕｒｆｓｃａｎ　ＳＰ２”のＤＷＯモードで計測し、それに基づいて研磨後のシリコンウェーハ表面のヘイズレベルを評価した結果を表１の“

ヘイズ”欄に示す。同欄中、“Ａ”はポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含有していない比較例１の場合と比較してヘイズレベルが１０％以上低減されたことを示し、“Ｂ”はそれが１０％未満であったこと、“Ｃ”は比較例１と比較してヘイズレベルの低減が確認されなかったことを示す。なお、比較例１６に関しては、ポリオキシエチレンジオレイン酸エステルの溶解不良のため、ヘイズレベルの評価を実施できなかった。

[0069] 伝導型がＰ型、結晶方位が＜１００＞、抵抗率が０．１Ω・ｃｍ以上１００Ω・ｃｍ未満で６０ｍｍ角のシリコンウェーハの表面を、株式会社フジミインコーポレーテッド製の研磨スラリー（商品名ＧＬＡＮＺＯＸ　１１０４）を用いて予備研磨の後、実施例１～１０および比較例１～１６の各研磨用組成物を用いて下記の“研磨条件２”に記載の条件で研磨した。研磨後のシリコンウェーハの表面を７Ｌ／分の流量の流水で１０秒間リンスし、その後、シリコンウェーハを垂直に立てて静置した。そして、３０秒経過後に各シリコンウェーハの周縁からシリコンウェーハの表面のうち濡れている部分までの距離のうち最大のものを測定し、それに基づいて研磨後のシリコンウェーハ表面の濡れ性を評価した結果を表１の“濡れ性”欄に示す。同欄中、“Ａ”は、シリコンウェーハの周縁から濡れている部分までの最大の距離が５ｍｍ以下であったことを示し、“Ｂ”はそれが５ｍｍ超４０ｍｍ以下であったこと、“Ｃ”は４０ｍｍ超であったことを示す。なお、比較例１６に関しては、ポリオキシエチレンジオレイン酸エステルの溶解不良のため、濡れ性の評価を実施できなかった。

[0070] ＜研磨条件２＞

研磨機：　卓上研磨機ＥＪ－３８０ＩＮ（日本エンギス株式会社製）

研磨荷重：　１５ｋＰａ

定盤回転数：　３０ｒｐｍ

ヘッド回転数：　３０ｒｐｍ

研磨時間：　１分間

研磨用組成物の温度：　２０℃

研磨用組成物の供給速度： ０．２５ Ｌ／分 （掛け流し使用）

[0071] [表1]

	ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤またはそれに代わる化合物					評価	
	種類	含有量[質量%]	HLB値	重量平均分子量	オキシエチレン平均付加モル数	ヘイズ	濡れ性
実施例1	ポリオキシエチレン2-エチルヘキシルエーテル	0.00013	11.5	310	4	A	A
実施例2	ポリオキシエチレンデシルエーテル	0.00013	12.1	380	5	A	A
実施例3	ポリオキシエチレンデシルエーテル	0.00013	14.7	600	10	A	B
実施例4	ポリオキシエチレンイソデシルエーテル	0.00013	12.3	380	5	A	A
実施例5	ポリオキシエチレンラウリルエーテル	0.00013	10.5	410	5	A	B
実施例6	ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル	0.00013	13.0	780	13	A	B
実施例7	モノオレイン酸ポリオキエチレンソルビタン	0.00013	15.0	1310	7	A	A
実施例8	ポリオキシエチレンデシルエーテル	0.00025	12.1	380	5	A	A
実施例9	ポリオキシエチレンデシルエーテル	0.0013	12.1	380	5	A	A
実施例10	ポリオキシエチレンデシルエーテル	0.0025	12.1	380	5	A	A
比較例1	-	-	-	-	-	C	A
比較例2	ポリエチレングリコール	0.00013	20.0	200	4	B	A
比較例3	ポリエチレングリコール	0.00013	20.0	400	9	B	A
比較例4	ポリオキシエチレンラウリルエーテル	0.00013	14.9	850	15	B	C
比較例5	ポリオキシエチレンラウリルエーテル	0.00013	17.4	1510	30	C	C
比較例6	ポリオキシエチレンラウリルエーテル	0.00013	17.7	1960	40	C	C
比較例7	ポリオキシエチレンセチルエーテル	0.00013	15.5	1120	20	C	C
比較例8	ポリオキシエチレンセチルエーテル	0.00013	16.3	1340	25	C	C
比較例9	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	0.00013	9.7	1190	20	B	B
比較例10	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	0.00013	14.8	2950	60	B	B
比較例11	モノオレイン酸ポリオキエチレンソルビタン	0.000005	15.0	1310	7	B	A
比較例12	モノオレイン酸ポリオキエチレンソルビタン	0.3	15.0	1310	7	C	C
比較例13	トリオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン	0.00013	11.0	1800	7	C	B
比較例14	テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット	0.00013	11.5	4500	5	C	B
比較例15	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール	0.0013	16.0	9000	80	B	A
比較例16	ポリオキシエチレンジオレイン酸エステル	0.00013	7.9	950	8	-	-

表１に示すように、実施例１～１０においては比較例１～１６に比べて、研磨後のシリコンウェーハ表面のヘイズレベルが低いことがわかった。

[0072] 実施例１１および比較例１７，１８

塩基性化合物および濡れ剤をイオン交換水に混合して比較例１７のリンス

用組成物を調製した。ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を、塩基性化合物および濡れ剤とともにイオン交換水に混合して実施例１１および比較例１８のリンス用組成物を調製した。実施例１１および比較例１７，１８の各リンス用組成物中のポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤の詳細を表２に示す。なお、表２には示していないが、実施例１１および比較例１７，１８の各リンス用組成物は、塩基性化合物としてアンモニアを０．０００５質量%、濡れ剤として重量平均分子量が２５０，０００のヒドロキシエチルセルロースを０．０１質量%含有するものとした。

[0073] 実施例１１および比較例１７，１８の各リンス用組成物を用いて、シリコンウェーハの表面を下記の“リンス条件”に記載の条件でリンスした。使用したシリコンウェーハは、直径が２００ｍｍの円盤状であって、伝導型がＰ型、結晶方位が＜１００＞、抵抗率が０．１Ω・ｃｍ以上１００Ω・ｃｍ未満であった。このシリコンウェーハを株式会社フジミインコーポレーテッド製の研磨スラリー（商品名ＧＬＡＮＺＯＸ　１１０４）を使って予備研磨し、次いで実施例７の研磨用組成物を用いて上記の“研磨条件１”に記載の条件で研磨し、その直後に各リンス用組成物を用いてリンスした。

[0074] ＜リンス条件＞

リンス機：　枚葉研磨機ＰＮＸ－３２２（株式会社岡本工作機械製作所製）

リンス荷重：　５ｋＰａ

定盤回転数：　３０ｒｐｍ

ヘッド回転数：　３０ｒｐｍ

リンス時間：　１分間.

リンス用組成物の温度：　２０℃

リンス用組成物の供給速度：　１リットル／分（掛け流し使用）

実施例１１および比較例１７，１８の各リンス用組成物を用いてリンス後のシリコンウェーハの表面を、ケーエルエー・テンコール社製のウェーハ検査装置“Ｓｕｒｆｓｃａｎ　ＳＰ２”のＤＷＯモードで計測し、それに基づ

いてリンス後のシリコンウェーハ表面のヘイズレベルを評価した結果を表２に示す。同欄中、“Ａ”はポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤を含有していない比較例１７の場合と比較してヘイズレベルが５％以上低減されたことを示し、“Ｂ”はそれが５％未満であったこと、“Ｃ”は比較例１７と比較してヘイズレベルの低減が確認されなかったことを示す。

[0075] 伝導型がＰ型、結晶方位が＜１００＞、抵抗率が０．１Ω・ｃｍ以上１００Ω・ｃｍ未満で６０ｍｍ角のシリコンウェーハの表面を、株式会社フジミインコーポレーテッド製の研磨スラリー（商品名ＧＬＡＮＺＯＸ　１１０４）を用いて予備研磨の後、実施例７の研磨用組成物を用いて上記の“研磨条件１”に記載の条件で研磨した。研磨後のシリコンウェーハの表面を実施例１１および比較例１７，１８の各リンス用組成物を用いて上記の“リンス条件”に記載の条件でリンスし、その後、シリコンウェーハを垂直に立てて静置した。そして、３０秒経過後に各シリコンウェーハの周縁からシリコンウェーハの表面のうち濡れている部分までの距離のうち最大のものを測定し、それに基づいて研磨後のシリコンウェーハ表面の濡れ性を評価した結果を表２の“濡れ性”欄に示す。同欄中、“Ａ”は、シリコンウェーハの周縁から濡れている部分までの最大距離が５ｍｍ未満であったことを示し、“Ｂ”はそれが５ｍｍ以上４０ｍｍ未満であったこと、“Ｃ”は４０ｍｍ以上であったことを示す。

[0076] [表2]

	ポリオキシエチレン付加型ノニオン性界面活性剤					評価	
	種類	含有量[質量%]	HLB 値	重量平均分子量	オキシエチレン平均付加モル数	ヘイズ	濡れ性
実施例 11	ポリオキシエチレンデシルエーテル	0.00013	12.1	380	5	A	B
比較例 17	-	-	-	-	-	C	B
比較例 18	ポリオキシエチレンラウリルエーテル	0.00013	17.7	1960	40	C	C

表２に示すように、実施例１１においては比較例１７および１８に比べて

、リンス後のシリコンウェーハ表面のヘイズレベルが低いことがわかった。

[0077] 研磨用組成物の濃縮液およびリンス用組成物の濃縮液の性能評価

先に説明した実施例１～１０の研磨用組成物および実施例１１のリンス用組成物はそれぞれ、室温で６ヵ月間保存されていた濃縮液をイオン交換水で２０倍希釈することにより調製したものである。これに対し、濃縮液を水希釈して調製するのではなく、必要な成分をそれぞれ準備してそれらを混合することにより実施例１～１０の研磨用組成物と同じ組成を有する研磨用組成物および実施例１１のリンス用組成物と同じ組成を有するリンス用組成物を調製し、調製後すぐにそれらの研磨用組成物およびリンス用組成物を用いて実施例１～１１の場合と同様にしてヘイズレベルおよび濡れ性の評価を行なったところ、得られた結果は実施例１～１１の場合と同等であった。

請求の範囲

[請求項1] 水と、塩基性化合物と、ポリオキシエチレン付加物からなるノニオン性界面活性剤とを含むシリコンウェーハ用研磨用組成物であって、

前記ポリオキシエチレン付加物のＨＬＢ値が８～１５であり、

前記ポリオキシエチレン付加物の重量平均分子量が１４００以下であり、

前記ポリオキシエチレン付加物のオキシエチレン平均付加モル数が１３以下であり、

研磨用組成物中の前記ポリオキシエチレン付加物の含有量が０．０００１～０．１質量％であることを特徴とする研磨用組成物。

[請求項2] 砥粒をさらに含む、請求項１に記載の研磨用組成物。

[請求項3] 濡れ剤をさらに含む、請求項１または２に記載の研磨用組成物。

[請求項4] 水と、ポリオキシエチレン付加物からなるノニオン性界面活性剤とを含むシリコンウェーハ用リンス用組成物であって、

前記ポリオキシエチレン付加物のＨＬＢ値が８～１５であり、

前記ポリオキシエチレン付加物の重量平均分子量が１４００以下であり、

前記ポリオキシエチレン付加物のオキシエチレン平均付加モル数が１３以下であり、

リンス用組成物中の前記ポリオキシエチレン付加物の含有量が０．００００１～０．１質量％であることを特徴とするリンス用組成物。

[請求項5] 塩基性化合物をさらに含む、請求項４に記載のリンス用組成物。

[請求項6] 濡れ剤をさらに含む、請求項４または５に記載のリンス用組成物。

[請求項7] 請求項１～３のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いてシリコンウェーハを研磨することを特徴とするシリコンウェーハの研磨方法。

[請求項8] 研磨後のシリコンウェーハを、請求項４～６のいずれか一項に記載のリンス用組成物を用いてリンスすることを特徴とするシリコンウェ

ーハのリンス方法。