

明 細 書

発明の名称：

表面処理組成物、ならびにこれを用いた表面処理方法および半導体基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は表面処理組成物、ならびにこれを用いた表面処理方法および半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体基板表面の多層配線化に伴い、デバイスを製造する際に、物理的に半導体基板を研磨して平坦化する、いわゆる、化学的機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing；CMP）技術が利用されている。CMPは、シリカやアルミナ、セリア等の砥粒、防食剤、界面活性剤などを含む研磨用組成物（スラリー）を用いて、半導体基板等の研磨対象物（被研磨物）の表面を平坦化する方法であり、研磨対象物（被研磨物）は、シリコン、ポリシリコン、オルトケイ酸テトラエチル、窒化ケイ素や、金属等からなる配線、プラグなどである。

[0003] CMP工程後の半導体基板表面には、不純物（ディフェクト）が多量に残留している。不純物としては、CMPで使用された研磨用組成物由来の砥粒、金属、防食剤、界面活性剤等の有機物、研磨対象物であるシリコン含有材料、金属配線やプラグ等を研磨することによって生じたシリコン含有材料や金属、更には各種パッド等から生じるパッド屑等の有機物などが含まれる。

[0004] 半導体基板表面がこれらの不純物により汚染されると、半導体の電気特性に悪影響を与え、デバイスの信頼性が低下する可能性がある。したがって、CMP工程後に洗浄工程を導入し、半導体基板表面からこれらの不純物を除去することが望ましい。

[0005] かような洗浄用組成物としては、例えば、特許文献1には、ポリカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸と、スルホン酸型アニオン性界面活性剤と、

カルボン酸型アニオン性界面活性剤と、水とを含有する、半導体基板用の洗浄用組成物によって、基板表面を腐食することなく、不純物を除去しうることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-74678号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、近年、オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）または窒化ケイ素（SiN）を有する研磨済研磨対象物の洗浄に際しては、不純物（ディフェクト）の除去について更なる改善が求められている。また、研磨済研磨対象物にタングステンが含まれる場合、タングステンが洗浄用組成物に溶解して研磨済研磨対象物の表面が荒れる傾向があり、これらの改善も求められている。

[0008] そこで、本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、少なくともタングステンを含む層、並びにTEOSまたは窒化ケイ素を有する研磨済研磨対象物の表面に残留する不純物を十分に除去し、かつタングステンの溶解速度を低減することで、研磨済研磨対象物の表面荒れを改善する表面処理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

[0009] 本発明者は、上記課題に鑑み、鋭意検討を進めた。その結果、表面処理組成物がスルホン酸（塩）基を有する高分子化合物と、アミノ酸およびポリオールから選ばれる少なくとも1種の化合物と、分散媒とを含むことで、研磨済研磨対象物の表面の不純物を除去する効果が著しく向上し、かつ研磨済研磨対象物に含まれるタングステンの溶解速度を低減することで、研磨済研磨対象物の表面荒れを改善することを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明の上記課題は、以下の手段により解決される。

- [0011] スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物と、アミノ酸およびポリオールから選ばれる少なくとも１種の化合物と、分散媒とを含有し、少なくともタングステンを含む層、並びにオルトケイ酸テトラエチルまたは窒化ケイ素を有する研磨済研磨対象物に用いられる、表面処理組成物。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、少なくともタングステンを含む層、並びにＴＥＯＳまたは窒化ケイ素を有する研磨済研磨対象物の表面に残留する不純物を十分に除去させ、かつ研磨済研磨対象物に含まれるタングステンの溶解速度を低減することで、研磨済研磨対象物の表面荒れを改善させ得る手段が提供される。

発明を実施するための形態

- [0013] 本発明の一実施形態によれば、スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物と、アミノ酸およびポリオールから選ばれる少なくとも１種の化合物と、分散媒とを含有し、少なくともタングステンを含む層、並びにオルトケイ酸テトラエチルまたは窒化ケイ素を有する研磨済研磨対象物に用いられる、表面処理組成物が提供される。

- [0014] 本発明に係る表面処理組成物は、CMP工程の後、研磨済研磨対象物（基板）表面に残留する不純物（パーティクル、金属汚染、有機物残渣、パッド屑などの異物）を除去するという観点で、当該研磨済研磨対象物（基板）表面の表面状態を変化させる。また、本発明の表面処理組成物は、タングステンの溶解を抑制することにより、研磨済研磨対象物（基板）表面の荒れを改善するという観点でも、当該研磨済研磨対象物（基板）の表面状態を変化させる。よって、本発明において用いられる組成物を表面処理組成物と称する。また、上記基板の表面状態を変化させる工程を表面処理工程と称する。

- [0015] 以下、本発明を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されない。

- [0016] [研磨済研磨対象物]

本明細書において、研磨済研磨対象物とは、研磨工程において研磨された後の研磨対象物を意味する。研磨工程としては、特に制限されないが、ＣＭ

P工程であることが好ましい。

[0017] 本発明に係る研磨済研磨対象物は、少なくともタングステンを含む層、並びにTEOSまたは窒化ケイ素を有する研磨済研磨対象物（以下、「表面処理対象物」とも称する）である。

[0018] 研磨済研磨対象物は、研磨済半導体基板であることが好ましく、CMP後の半導体基板であることがより好ましい。かかる理由は、特に不純物は半導体デバイスの破壊の原因となりうるため、研磨済研磨対象物が研磨済半導体基板である場合は、半導体基板の洗浄工程としては、不純物をできる限り除去しうるものであることが必要とされるからである。

[0019] 少なくともタングステンを含む層、並びにTEOSまたは窒化ケイ素を有する研磨済研磨対象物としては、特に制限されないが、タングステンを含む層並びに窒化ケイ素またはTEOSを含む研磨済研磨対象物等が挙げられる。研磨済研磨対象物の具体例としては、窒化ケイ素膜またはTEOS膜上にタングステンが形成された構造を有する研磨済半導体基板や、タングステン部分と、窒化ケイ素膜と、TEOS膜とが全て露出した構造を有する研磨済半導体基板等が挙げられる。

[0020] [表面処理組成物]

本発明の一形態は、スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物と、アミノ酸およびポリオールから選ばれる少なくとも1種の化合物と、分散媒とを含有し、少なくともタングステンを含む層、並びにTEOSまたは窒化ケイ素を有する研磨済研磨対象物に用いられる、表面処理組成物。

[0021] 本発明の一形態に係る表面処理組成物は、表面処理工程において、不純物を選択的に除去し、かつタングステンの溶解速度を低減して表面荒れを改善するための表面処理組成物として用いることができる。

[0022] 本発明者は、本発明によって上記課題が解決されるメカニズムを以下のよう推定している。

[0023] まずは、表面処理対象物が不純物を除去する作用機序について説明する。本発明に係るスルホン酸（塩）基を有する高分子化合物は、高分子化合物の

スルホン酸（塩）基以外の部分（すなわち、高分子化合物のポリマー鎖部分）と、不純物（特に疎水性部分）との親和性により、ミセルが形成されうる。よって、このミセルが表面処理組成物中に溶解または分散することにより、疎水性成分である不純物を効果的に除去されることが考えられる。

[0024] また、スルホン酸基含有高分子のアニオン化したスルホン酸基の一部は、正に帯電する表面処理対象物および不純物の表面に作用し、表面処理対象物および不純物に静電的に吸着することとなる。その結果、不純物の表面に吸着した高分子化合物のアニオン化したスルホン酸基と、表面処理対象物の表面に吸着した高分子化合物のアニオン化したスルホン酸基とが、静電的に反発する。このような静電的な反発を利用することで、不純物を効果的に除去することができると考えられる。

[0025] そして、表面処理対象物表面に吸着したスルホン酸基含有高分子は、洗浄工程後に容易に除去される。

[0026] 次いで、タングステンの溶解速度を抑制する作用機序について推定する。本発明者は、例えば特許文献 1 に開示された洗浄液を用いて洗浄することで、研磨済研磨対象物に含まれるタングステンが溶解したり、研磨済研磨対象物の表面が粗くなったりすることを見出した。かようなタングステン層の溶解や表面粗さの増大は、研磨済研磨対象物の表面に形成されたタングステン層が、洗浄液（洗浄に用いる組成物）中に含まれる水と水和物（ $W_xO_y^{A-}$ ）を形成して、溶解しやすくなっていることに起因すると考えられる。これに対して、本発明の一実施形態において、表面処理組成物は正電荷を持つアミノ酸構造を有することで、アミノ酸構造がタングステン層の表面に静電的に吸着し、タングステン層の表面に保護膜を形成し、タングステンの溶解を抑制できる。一方、タングステンの表面が一部酸化されて酸化タングステンになる部分が存在する。そこで、本発明の一実施形態において、表面処理組成物は多数の水酸基を持つポリオールを有することで、ポリオールの水酸基と、酸化タングステンとが水素結合によって作用し、酸化タングステンの表面に保護膜を形成し、タングステンの溶解を抑制できる。そのため、タングス

テンの過剰な溶解による研磨済研磨対象物の表面荒れも改善することができる。

[0027] なお、上記メカニズムは推測に基づくものであり、その正誤が本発明の技術的範囲に影響を及ぼすものではない。

[0028] 以下、表面処理組成物に含まれる各成分について説明する。

[0029] <スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物>

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物を必須に含む。スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物（「スルホン酸基含有高分子」とも称する）は、表面処理組成物による不純物の除去に寄与する。なお、本明細書において、「スルホン酸（塩）基」とは、「スルホン酸基」または「スルホン酸塩基」を表す。

[0030] スルホン酸基含有高分子は、スルホン酸（塩）基を有するものであれば特に制限されず、公知の化合物を用いることができる。スルホン酸基含有高分子の例としては、ベースとなる高分子化合物をスルホン化して得られる高分子化合物や、スルホン酸（塩）基を有する単量体を（共）重合して得られる高分子化合物等が挙げられる。

[0031] 本発明に係るスルホン酸基含有高分子のスルホン酸基の数は、1以上であれば特に制限されないが、タングステン層の溶解等の抑制と、表面処理後におけるスルホン酸基含有高分子の除去の容易性とのバランスから、1以上1,000以下であることが好ましく、100以上800以下であることがより好ましく、300以上500以下であることが特に好ましい。また、スルホン酸基含有高分子のスルホン酸基は、当該高分子の末端に導入されてもよく、当該高分子の主鎖の側鎖として導入されてもよい。スルホン酸基含有高分子のスルホン酸基は当該高分子の主鎖の側鎖として導入される際に、直接に主鎖と結合してもよいし、主鎖との間に他の置換基を有してもよい。前記置換基としては、例えば、スルホン酸基と、スルホン酸基含有高分子の主鎖との間に、炭素数1～24個のアルキレン基、炭素数6～24個のアリーレン基等が挙げられる。タングステンの溶解や表面粗さの増大の抑制効果の観

点から、前記置換基は炭素数6～24個のアリーレン基であることが好ましい。

[0032] より具体的には、本発明に係るスルホン酸基含有高分子としては、スルホン酸基含有変性ポリビニルアルコール、ポリスチレンスルホン酸またはその塩等のスルホン酸基含有変性ポリスチレン、スルホン酸基含有変性ポリ酢酸ビニル、スルホン酸基含有変性ポリエステル、(メタ)アクリル酸-スルホン酸基含有モノマーの共重合体等の(メタ)アクリル基含有モノマー-スルホン酸基含有モノマーの共重合体等が挙げられる。なお、「(メタ)アクリル」という用語は、「アクリル又はメタクリル」を意味する。これら高分子が有するスルホン酸基の少なくとも一部は、塩の形態であってもよい。塩の例としては、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などの第2族元素の塩、アミン塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0033] また、スルホン酸系高分子がスルホン酸基含有変性ポリビニルアルコールである場合は、溶解性の観点から、鹼化度が80%以上であることが好ましく、85%以上であることが好ましい(上限100%)。

[0034] 本発明において、スルホン酸基含有高分子の重量平均分子量は、1,000以上であることが好ましい。重量平均分子量が1,000以上であると、不純物の除去効果がさらに高まる。かかる理由は、表面処理組成物や不純物を覆う際の被覆性がより良好となり、表面処理組成物表面からの不純物の除去作用または表面処理組成物表面への不純物の再付着抑止作用がより向上するからであると推測される。同様の観点から、重量平均分子量は、2,000以上であることがより好ましく、8,000以上であることがさらに好ましい。

[0035] また、スルホン酸基含有高分子の重量平均分子量は、100,000以下であることが好ましい。重量平均分子量が100,000以下であると、不純物の除去効果がさらに高まる。かかる理由は、洗浄工程後のスルホン酸基含有高分子の除去性がより良好となるからであると推測される。同様の観点

から、重量平均分子量は、90,000以下であることがより好ましく、80,000以下であることがさらに好ましい。

[0036] 重量平均分子量は、ゲルパーミーエーションクロマトグラフィー（GPC）によって分子量が既知のポリスチレンを基準物質として測定することができる。

[0037] スルホン酸系高分子としては、市販品を用いてもよく、例えば、日本合成化学工業株式会社製 ゴーセネックス（登録商標）L-3226、ゴーセネックス（登録商標）CKS-50、東亜合成株式会社製 アロン（登録商標）A-6012、A-6016A、A-6020、東ソー有機化学株式会社製ポリナス（登録商標）PS-1、Alpha Aesar社製42653ポリスチレンスルホン酸等を用いることができる。

[0038] スルホン酸基含有高分子の含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、0.01質量%以上であることが好ましい。スルホン酸基含有高分子の含有量が0.01質量%以上であると、不純物の除去効果がより向上する。かかる理由は、スルホン酸基含有高分子が、表面処理組成物および不純物を被覆する際に、より多くの面積で被覆がなされるからであると推測される。また、スルホン酸（塩）基の数が増加することで、静電的な吸着または反発効果をより強く発現させることができるからであると推測される。同様の観点から、スルホン酸基含有高分子の含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、0.05質量%以上であることが好ましく、0.09質量%以上であることがさらに好ましい。

[0039] また、スルホン酸基含有高分子の含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、10質量%以下であることが好ましい。スルホン酸基含有高分子の含有量が10質量%以下であると、不純物の除去効果がさらに高まる。かかる理由は、洗浄工程後のスルホン酸基含有高分子の除去性がより良好となるからであると推測される。同様の観点から、スルホン酸基含有高分子の含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましい。

[0040] <アミノ酸およびポリオール>

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、アミノ酸およびポリオールから選ばれる少なくとも1種の化合物を必須に含む。本発明におけるアミノ酸およびポリオールは、タングステンの溶解速度の抑制剤として添加される。アミノ酸およびポリオールの少なくとも1種を含むことで、本発明の表面処理組成物は研磨済研磨対象物に含まれるタングステンの溶解速度を低減することで、研磨済研磨対象物の表面荒れを改善することができる。

[0041] [アミノ酸]

本発明の表面処理組成物に用いるアミノ酸は、アミノ基とカルボキシル基の両方の官能基を持つ有機化合物を指す。本発明の好ましい実施形態において、アミノ酸のPI値（等電点）は7.0以上であることが好ましく、8.0以上であることがより好ましく、10.0以上であることが特に好ましい。その理由として、本発明の一形態に係る表面処理組成物が酸性であり、酸性環境下で、前記のようなPI値が7.0以上であるアミノ酸は正に帯電し、マイナスチャージしているタングステン表面に静電的に吸着しやすく、タングステンの溶解速度を低下させることができると推測する。PI値が7.0以上のアミノ酸としては、アルギニン、リシン、ヒスチジン等が挙げられるが、これに限られることはない。

[0042] もう一つの好ましい実施形態において、上記と同様の観点から、表面処理組成物に用いるアミノ酸は塩基性アミノ酸であることが好ましい。塩基性アミノ酸としては、アルギニン、リシン、ヒスチジン等が挙げられるが、これに限られることはない。

[0043] もう一つの好ましい実施形態において、タングステン表面への相互作用の観点から、表面処理組成物に用いるアミノ酸は硫黄原子を含有することが好ましい。硫黄原子含有アミノ酸としては、メチオニン、システイン、ホモシステイン等が挙げられるが、これに限られることはない。

[0044] [ポリオール]

本発明の表面処理組成物に用いるポリオールは、分子内に2以上のアルコ

ール性ヒドロキシル基を持つ化合物であれば、特に制限することがない。水素結合の形成の観点から、前記ポリオールは多価アルコール及び糖類から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。また、ポリオールとして低分子量の化合物を使用する場合は、2～10個のアルコール性ヒドロキシル基を持つものが好ましい。ポリオールとして高分子化合物を使用する場合は、アルコール性ヒドロキシル基の数が前記のように制限されないが、高分子化合物の重量平均分子量が90～3000であるものが好ましい。前記多価アルコールの具体例として、グリコール、グリセリン、ポリグリセリン等が挙げられる。前記糖類の具体例として、ラクチトール、マルチトール、マンニトールなどが挙げられる。

[0045] 前記アミノ酸およびポリオールは1種を単独に使用しても良いし、2種以上の任意の割合で併用しても良い。

[0046] アミノ酸およびポリオールの含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、0.01質量%以上であることが好ましい。アミノ酸およびポリオールの含有量が0.01質量%以上であると、タングステン溶解速度の抑制効果がより向上する。かかる理由は、アミノ酸およびポリオールが、表面処理組成物を被覆する際に、より多くの面積で被覆がなされるからであると推測される。同様の観点から、アミノ酸およびポリオールの含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、0.03質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがさらに好ましい。

[0047] また、アミノ酸およびポリオールの含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、10質量%以下であることが好ましい。アミノ酸およびポリオールの含有量が10質量%以下であると、不純物の除去効果がさらに高まる。かかる理由は、洗浄工程後のアミノ酸およびポリオールの除去性がより良好となるからであると推測される。同様の観点から、アミノ酸およびポリオールの含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましい。

[0048] また、前記含有量は、アミノ酸およびポリオールの一種を使用する場合で

は、その一種の含有量を指す。アミノ酸およびポリオールを2種以上併用する場合には、2種以上の合計含有量を意味する。

[0049] <pH調整剤>

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、pH調整剤として酸を含むことが好ましい。なお、本明細書において、スルホン酸系高分子はここで述べる添加剤としての酸とは異なるものとして取り扱う。酸は、窒化ケイ素またはTEOSを含む表面処理組成物の表面および不純物の表面を正電荷で帯電させる役割を担うと推測され、表面処理組成物による不純物の除去に寄与すると考えられる。

[0050] 酸は無機酸または有機酸のいずれを用いてもよい。無機酸としては、特に制限されないが、例えば、硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸およびリン酸等が挙げられる。有機酸としては、特に制限されないが、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸および乳酸などのカルボン酸、ならびにメタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびイセチオン酸等が挙げられる。

[0051] これらの中でも、表面処理組成物の表面および不純物の表面を正電荷で帯電させる効果がより良好となるとの観点から、マレイン酸または硝酸であることがより好ましく、硝酸であることがさらに好ましい。

[0052] なお、酸は、単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。

[0053] 酸の含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、0.05質量%以上であることが好ましい。酸の含有量が0.05質量%以上であると、不純物の除去効果がより向上する。かかる理由は、窒化ケイ素またはTEOSを含む表面処理組成物の表面および不純物の表面を正電荷で帯電させる効果がより

良好となるからであると推測される。同様の観点から、酸の含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、0.15質量%以上であることがさらに好ましい。また、酸の含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、10質量%以下であることが好ましい。酸の含有量が10質量%以下であると、低pH起因の装置へのダメージを減らすことができる。同様の観点から、酸の含有量は、表面処理組成物の総質量に対して、5質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることがさらに好ましい。

[0054] 本発明の一形態に係る表面処理組成物のpH値は、酸性であることが好ましい。pH値が7以下である場合には、表面処理組成物の表面または不純物の表面を正電荷で帯電させる効果が得られ、十分な不純物の除去効果が得られる。よって、本発明の一形態においては、表面処理組成物のpH値が7以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましく、3以下であることがさらに好ましい。また、pH値は、1以上であることが好ましい。pH値が1以上であると、低pH起因の装置へのダメージを減らすことができる。

[0055] なお、表面処理組成物のpH値は、pHメータ（株式会社堀場製作所製 型番：LAQUA）により確認することができる。

[0056] pH値を調整する場合は、本発明の一形態に係る表面処理組成物の好ましい成分以外の成分は、不純物の原因となりうるためできる限り添加しないことが望ましい。これより、酸およびスルホン酸基含有高分子のみで調整することが好ましい。しかしながら、これらのみによって所望のpH値を得ることが困難である場合は、本発明の効果を阻害しない範囲内において、任意に添加されうるアルカリ等の他の添加剤を用いて調製してもよい。

[0057] <分散媒>

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、分散媒（溶媒）を必須に含む。分散媒は、各成分を分散または溶解させる機能を有する。分散媒は、水のみであることがより好ましい。また、分散媒は、各成分の分散または溶解のた

めに、水と有機溶媒との混合溶媒であってもよい。この場合、用いられる有機溶媒としては、水と混和する有機溶媒であるアセトン、アセトニトリル、エタノール、メタノール、イソプロパノール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。また、これらの有機溶媒を水と混合せずに用いて、各成分を分散または溶解した後に、水と混合してもよい。これら有機溶媒は、単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。

[0058] 水は、洗浄対象物の汚染や他の成分の作用を阻害するという観点から、不純物をできる限り含有しない水が好ましい。例えば、遷移金属イオンの合計含有量が100ppb以下である水が好ましい。ここで、水の純度は、例えば、イオン交換樹脂を用いる不純物イオンの除去、フィルタによる異物の除去、蒸留等の操作によって高めることができる。具体的には、水としては、例えば、脱イオン水（イオン交換水）、純水、超純水、蒸留水などを用いることが好ましい。

[0059] <他の添加剤>

本発明の一形態に係る表面処理組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲内において、必要に応じて、他の添加剤を任意の割合で含有していてもよい。ただし、本発明の一形態に係る表面処理組成物の必須成分以外の成分は、不純物の原因となりうるためできる限り添加しないことが望ましいため、その添加量はできる限り少ないことが好ましく、含まないことがより好ましい。他の添加剤としては、例えば、アルカリ、防腐剤、溶存ガス、還元剤、酸化剤およびアルカノールアミン類等が挙げられる。

<表面処理方法>

本願明細書において、表面処理方法または表面処理工程とは、研磨顆粒を用いずに研磨済研磨対象物の表面における不純物を低減する方法または工程をいう。

[0060] 本発明の一形態は、本発明の一形態に係る表面処理組成物を用いて研磨済研磨対象物を処理して、研磨済研磨対象物の表面における不純物を低減する

、表面処理方法である。特に、本発明の一形態に係る表面処理組成物を用いて、少なくともタングステンを含む層、並びにオルトケイ酸テトラエチルまたは窒化ケイ素を有する研磨済研磨対象物の表面を処理する、表面処理方法が好ましく用いられる。

[0061] 表面処理方法は、一般的なものとしては、表面処理対象物を本発明の表面処理組成物中に浸漬させ、超音波処理を行う工程や、表面処理対象物を保持した状態で、ブラシと表面処理対象物の片面または両面とを接触させて、その接触部分に表面処理用組成物を供給しながら表面処理対象物の表面をブラシで擦る工程や、表面処理対象物を研磨パッドを用いて回転処理しながら表面処理組成物を流しかける工程等の工程を含むことができる。かかる工程において、研磨対象物表面の不純物は、超音波によって発生する機械的力またはブラシや研磨パッドによる摩擦力および表面処理組成物による化学的作用によって除去される。

[0062] 表面処理装置としては、表面処理対象物を保持するホルダーと回転数を変更可能なモータ等とが取り付けられており、研磨定盤を有する一般的な研磨装置を使用することができる。研磨装置としては、片面研磨装置または両面研磨装置のいずれを用いてもよい。研磨装置としては、具体的には、例えばアプライドマテリアルズ社製 *Mirra Mesa*、荏原製作所製 *FREX 300E* 等を好ましく用いることができる。なお、CMP工程にて用いた研磨装置と同様の装置を用いることが、より効率的であり好ましい。

[0063] 表面処理条件にも特に制限はなく、表面処理対象物の種類、ならびに除去対象とする不純物の種類および量に応じて、適宜設定することができる。例えば、表面処理対象物の回転数は、 10 rpm 以上 100 rpm 以下、表面処理対象物にかかる圧力（研磨圧力）は、 0.5 psi 以上 10 psi 以下、ヘッド回転数は、 10 rpm 以上 100 rpm 以下が好ましい。研磨パッドに表面処理組成物を供給する方法も特に制限されず、例えば、ポンプ等で連続的に供給する方法（掛け流し）が採用される。この供給量に制限はないが、表面処理対象物の表面が常に本発明の一形態に係る表面処理組成物で覆

われていることが好ましく、10 ml /分以上5000 ml /分以下であることが好ましい。表面処理時間も特に制限されないが、本発明の一形態に係る表面処理組成物を用いる工程については5秒間以上180秒間以下であることが好ましい。このような範囲であれば、不純物をより良好に除去することが可能である。

[0064] 表面処理の際の表面処理組成物の温度は、特に制限されず、通常は室温でよいが、性能を損なわない範囲で、40℃以上70℃以下程度に加温してもよい。

[0065] 本発明の一形態に係る表面処理方法による表面処理の前、後またはその両方において、水による水洗工程を行ってもよい。

[0066] また、水洗工程の表面処理対象物は、スピンドライヤ等により表面に付着した水滴を払い落として乾燥させることが好ましい。

[0067] <半導体基板の製造方法>

本発明のその他の一形態は、前記表面処理方法によって、研磨済研磨対象物の表面を処理する工程を含む、半導体基板の製造方法である。

[0068] 本発明の製造方法が適用される半導体基板については、研磨済半導体基板であることが好ましく、CMP後の半導体基板であることがより好ましい。かかる理由は、特に不純物は半導体デバイスの破壊の原因となりうるため、研磨済研磨対象物が研磨済半導体基板である場合は、半導体基板の表面処理工程としては、不純物をできる限り除去しうるものであることが必要とされるからである。より具体的に、半導体基板としては、タングステンを含む層並びに窒化ケイ素またはTEOSを含む研磨済半導体基板等が挙げられる。具体例としては、窒化ケイ素膜またはTEOS膜上にタングステンが形成された構造を有する研磨済半導体基板や、タングステン部分と、窒化ケイ素膜と、TEOS膜とが全て露出した構造を有する研磨済半導体基板等が挙げられる。

[0069] 本発明の一形態に係る製造方法としては、研磨済半導体基板の表面におけるディフェクトを低減する表面処理工程を含むものであれば特に制限されな

いが、例えば、研磨済半導体基板を形成するための研磨工程および表面処理工程を有する方法が挙げられる。

[0070] 〔研磨工程〕

本発明の一形態に係る半導体基板の製造方法に含まれうる研磨工程は、窒化ケイ素、またはTEOSを含む半導体基板を研磨して、研磨済半導体基板を形成する工程である。

[0071] 研磨工程は、半導体基板を研磨する工程であれば特に制限されないが、化学的機械的研磨 (Chemical Mechanical Polishing; CMP) 工程であることが好ましい。また、研磨工程は、単一の工程からなる研磨工程であっても複数の工程からなる研磨工程であってもよい。複数の工程からなる研磨工程としては、例えば、予備研磨工程 (粗研磨工程) の後に仕上げ研磨工程を行う工程や、1次研磨工程の後に1回または2回以上の2次研磨工程を行い、その後に仕上げ研磨工程を行う工程等が挙げられる。

[0072] 研磨用組成物としては、半導体基板の特性に応じて、公知の研磨用組成物を適宜使用することができる。研磨用組成物としては、特に制限されないが、例えば、砥粒、酸塩、分散媒、および酸を含むもの等を好ましく用いることができる。かかる研磨用組成物の具体例としては、スルホン酸修飾コロイダルシリカ、硫酸アンモニウム、水およびマレイン酸を含む研磨用組成物等が挙げられる。

[0073] 研磨装置としては、研磨対象物を保持するホルダーと回転数を変更可能なモータ等とが取り付けられてあり、研磨パッド (研磨布) を貼り付け可能な研磨定盤を有する一般的な研磨装置を使用することができる。研磨装置としては、片面研磨装置または両面研磨装置のいずれを用いてもよい。研磨装置としては、具体的には、例えばアプライドマテリアルズ社製 Mirra Mesa や、荏原製作所製 FREX 300E等を好ましく用いることができる。

[0074] 研磨パッドとしては、一般的な不織布、ポリウレタン、および多孔質フッ

素樹脂等を特に制限なく使用することができる。研磨パッドには、研磨液が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。研磨パッドには、研磨用組成物が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。研磨パッドとしては、具体的には、例えばニッタ・ハース株式会社製 硬質ポリウレタンパッド IC1000や、富士紡ホールディングス株式会社製 H800等を好ましく用いることができる。

- [0075] 研磨条件にも特に制限はなく、例えば、研磨定盤の回転数、ヘッド（キャリア）回転数は、10rpm以上100rpm以下が好ましく、研磨対象物にかかる圧力（研磨圧力）は、0.5psi以上10psi以下が好ましい。研磨パッドに研磨用組成物を供給する方法も特に制限されず、例えば、ポンプ等で連続的に供給する方法（掛け流し）が採用される。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨用組成物で覆われていることが好ましく、10ml/分以上5000ml/分以下であることが好ましい。研磨時間も特に制限されないが、研磨用組成物を用いる工程については5秒間以上180秒間以下であることが好ましい。

実施例

- [0076] 本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、特記しない限り、「%」および「部」は、それぞれ、「質量%」および「質量部」を意味する。また、本明細書において、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50%RHの条件で行う。

- [0077] <表面処理組成物の調製>

[表面処理組成物1の調製]

スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物としてポリスチレンスルホン酸（Alfa Aesar社製、Mw=75,000）を最終の表面処理組成物に対して0.1質量%、抑制剤としてヒスチジン（Alfa Aesar社製）を最終の表面処理組成物に対して0.05質量%、表面処理組成物の

pHが3になるように硝酸水溶液（70%）および水（脱イオン水）を加えることで表面処理組成物1を調製した。表面処理組成物1（液温：25℃）のpH値は、pHメータ（株式会社堀場製作所製 型番：LAQUA）により確認した。

[0078] [表面処理組成物2～18の調製]

スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物、および抑制剤を、下記表1に示す種類の各成分に変更した以外は、表面処理組成物1の調製と同様に操作して、各表面処理組成物を調製した。なお、表中の「－」は該当する成分を用いなかったことを示す。

[0079] 表面処理組成物1に用いた成分以外の、表中の各成分の製品名を以下に示す。

- [0080]
- ・表面処理組成物2に使用：アルギニン（Alfa Aesar社製）
 - ・表面処理組成物3に使用：リシン（Alfa Aesar社製）
 - ・表面処理組成物4に使用：システイン（Alfa Aesar社製）
 - ・表面処理組成物5に使用：マルチツール（Alfa Aesar社製）
 - ・表面処理組成物6に使用：グリセリン（J. T. Baker社製）
 - ・表面処理組成物7に使用：ポリグリセリン（株式会社ダイセル製 型番PGL 40、重量平均分子量2,981）
 - ・表面処理組成物8に使用：イミノ二酢酸（Sigma-Aldrich社製）
 - ・表面処理組成物9に使用：アスコルビン酸（Sigma-Aldrich社製）
 - ・表面処理組成物10に使用：ニコチン酸（Sigma-Aldrich社製）
 - ・表面処理組成物11に使用：フタル酸（Fluka社製）
 - ・表面処理組成物12に使用：ピラゾール（Sigma-Aldrich社製）
 - ・表面処理組成物13に使用：フェニルテトラゾール（東京化成工業株式

会社製)

・表面処理組成物14に使用:ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (Sigma-Aldrich社製)

・表面処理組成物15に使用:ニコチンアミド (Sigma-Aldrich社製)

・表面処理組成物16に使用:ヒスチジン (Alfa Aesar社製)

・表面処理組成物17に使用:ポリグリセリン (株式会社ダイセル製 型番PGL 40、重量平均分子量2,981)

<研磨済研磨対象物の準備>

下記化学的機械的研磨 (CMP) 工程によって研磨された後の、研磨済窒化ケイ素基板、研磨済TEOS基板を、研磨済研磨対象物として準備した。

[0081] [CMP工程]

半導体基板である窒化ケイ素基板、およびTEOS基板について、研磨用組成物B (組成:コロイダルシリカ (扶桑化学工業株式会社製、一次粒子径35nm、二次粒子径70nm) 4質量%、濃度30質量%のマレイン酸でpHを5に調整、溶媒:水) を使用し、それぞれ下記の条件にて研磨を行った。ここで、窒化ケイ素基板、TEOS基板およびポリシリコン基板は、300mmウエハを使用した。

[0082] (研磨装置および研磨条件)

研磨装置:荏原製作所製 FREX 300E

研磨パッド:富士紡ホールディングス株式会社製 H800

研磨圧力:2.0psi (1psi=6894.76Pa、以下同様)

研磨定盤回転数:90rpm

ヘッド回転数:91rpm

研磨用組成物の供給:掛け流し

研磨用組成物供給量:300ml/分

研磨時間:60秒間。

[0083] <表面処理工程>

前記調製した各表面処理組成物または水（脱イオン水）を用いて、下記条件によって、各研磨済基板を表面処理した。

（表面処理装置および表面処理条件）

装置：荏原製作所製 F R E X 3 0 0 E

研磨パッド：富士紡ホールディングス株式会社製 H 8 0 0

研磨圧力：1 . 0 p s i

研磨定盤回転数：6 0 r p m

ヘッド回転数：6 3 r p m

表面処理組成物の供給：掛け流し

表面処理組成物供給量：3 0 0 m l / 分

表面処理時間：6 0 秒間。

[0084] <水洗工程>

最後に、上記表面処理済みの各基板を、P V A ブラシを用いながら純水（D I W）で1 分間流し、スピン乾燥を行った。

[0085] <評価>

上記表面処理された各研磨済基板について、下記項目について測定し評価を行った。評価結果を表1 に合わせて示す。

[0086] [残留不純物の評価]

各表面処理組成物を用いて、上記に示す表面処理条件で研磨済基板を表面処理した後の、0 . 1 2 μ m 超の不純物数を評価した。不純物数の評価には K L A T E N C O R 社製 S P - 1 を使用し、L P D 値を測定した。L P D 値が高いほど悪い不純物残留性能を示す。

[0087] [タングステン溶解速度の評価]

タングステン基板（厚さ1 0 0 0 Å）を3 × 3 c m サイズにカットし、表面処理組成物に4 3 °C で5 分間浸した。以下の式1 を用いてタングステンの溶解速度を求めた。また、その結果を表1 にまとめた。

[0088]

[数1]

式 1

$$\begin{aligned} & \text{溶解速度 (Å/分)} \\ = & \frac{[\text{処理前のタングステン基板の膜厚 (Å)}] - [\text{処理後のタングステン基板の膜厚 (Å)}]}{[\text{処理時間 (分)}]} \end{aligned}$$

[0089]

[表1]

	表面処理 組成物	pH	pH調整剤	スルホン酸(塩)基を有する 高分子化合物			抑制剤またはその他			評価		
				名称	MW	濃度 (質量%)	種類	名称	濃度 (質量%)	不純物数@ SIN ($>0.12\mu\text{m}$)	不純物数@ TEOS ($>0.12\mu\text{m}$)	W溶解速度 ($\text{\AA}/\text{分}$)
実施例1	組成物1	3.0	補酸	ポリスチレン スルホン酸	75,000	0.1	アミノ酸	ヒスチジン	0.05	171	71	0.2
実施例2	組成物2							アルギニン	0.05	181	80	0.16
実施例3	組成物3							リジン	0.05	175	75	0.18
実施例4	組成物4							システイン	0.05	203	81	0.3
実施例5	組成物5						ポリオール	マルチトール	0.05	204	78	0.23
実施例6	組成物6							グリセリン	0.05	194	76	0.26
実施例7	組成物7							ポリグリセリン	0.05	189	69	0.24
比較例1	組成物8						有機酸	イミノニ酢酸	0.05	194	82	1.4
比較例2	組成物9							アスコルビン酸	0.05	188	92	1.2
比較例3	組成物10							ニコチン酸	0.05	210	84	0.4
比較例4	組成物11							フタル酸	0.05	192	76	0.44
比較例5	組成物12						N含有分子	ピラゾール	0.05	221	79	1.17
比較例6	組成物13							フェニルデトラ ゾール	0.03	232	95	1.63
比較例7	組成物14							ベンジルトリメ チルアンモニウ ムヒドロキシド	0.05	219	93	1.47
比較例8	組成物15				--		--	ニコチンアミド	0.05	196	87	0.47
比較例9	組成物16							--	--	163	70	0.7
比較例10	組成物17							アミノ酸	0.05	28658	113	--
比較例11	組成物18							ポリオール	0.05	55432	150	--

[0090] 表1の結果から、比較例10、11では、不純物の残留が多かった。これは、比較例10、11の表面処理組成物にスルホン酸(塩)基を有する高分

子化合物を有しないため、不純物の除去効果が悪かったと考えられる。また、比較例 9 では抑制剤を有しない組成物 16 を用いて、SiN 上、および TEOS 上の不純物評価は良かったが、タングステンの溶解速度が速かったため、組成物 16 で処理された基板の表面荒れは悪化していると想定できる。また、比較例 1 ～ 8 の結果により、本発明以外の抑制剤成分を有する組成物は、タングステンの溶解速度を効率よく抑制できていないことが分かった。比較例 1 で使用したイミノ二酢酸は本発明に係るアミノ酸と構造が類似しているが、金属と錯体を形成しやすく水に溶けてしまうため、タングステンの溶解速度を促進した。一方、本発明に係るアミノ酸を使用した場合、前述のような錯体形成はないかと推定される。

[0091] 実施例 1 ～ 7 の結果から分かるように、スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物と、アミノ酸およびポリオールから選ばれる少なくとも一種の化合物と、分散媒とを含有する本発明の組成物は、不純物評価が良かったと共に、タングステンの溶解速度を大きく抑制できた。従って、研磨済研磨対象物の表面荒れを改善できると推測する。

[0092] また、実施例においては、窒化ケイ素基板、TEOS 基板、およびタングステン基板のそれぞれを用いて評価を行ったが、窒化ケイ素膜または TEOS 膜上にタングステンが形成された構造を有する基板や、タングステン部分と、窒化ケイ素膜と、TEOS 膜とが全て露出した構造を有する基板等を用いる場合も、上記と同等な結果が得られると想定できる。

請求の範囲

- [請求項1] スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物と、アミノ酸およびポリオールから選ばれる少なくとも1種の化合物と、分散媒とを含有し、
 少なくともタングステンを含む層、並びにオルトケイ酸テトラエチルまたは窒化ケイ素を有する研磨済研磨対象物の表面を処理するために用いられる、表面処理組成物。
- [請求項2] pHが酸性である、請求項1に記載の表面処理組成物。
- [請求項3] 前記スルホン酸（塩）基を有する高分子化合物の重量平均分子量が1,000以上である、請求項1または2に記載の表面処理組成物。
- [請求項4] 前記アミノ酸のPI値が7.0以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の表面処理組成物。
- [請求項5] 前記アミノ酸が塩基性アミノ酸である、請求項1～4のいずれか1項に記載の表面処理組成物。
- [請求項6] 前記アミノ酸が硫黄原子を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の表面処理組成物。
- [請求項7] 前記ポリオールが、多価アルコール及び糖類から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか1項に記載の表面処理組成物。
 。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の表面処理組成物を用いて研磨済研磨対象物の表面を処理する、表面処理方法。
- [請求項9] 請求項8に記載の表面処理方法によって、研磨済研磨対象物の表面を処理する工程を含む、半導体基板の製造方法。