

明 細 書

発明の名称：

研磨用組成物およびそれを用いた半導体基板の研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨パッドを用いてシリコンウエーハなどの半導体基板を研磨する用途で主に使用される研磨用組成物、およびその研磨用組成物を用いて半導体基板を研磨する方法に関する。

背景技術

[0002] 一般にシリコンウエーハなどの半導体基板の研磨においては、半導体デバイスの高性能化および高集積密度化に伴う表面品質の向上は勿論のこと、近年の需要増加に対応するための製造効率の向上が重要な課題とされている。この課題に応えるべく、例えば特許文献1に開示の研磨用組成物では、研磨速度を向上させる目的でピペラジンが使用されている。

[0003] しかしながら、半導体基板の研磨で使用する研磨パッドは繰り返し使用によって目詰まりを起こしやすく、この目詰まりが原因で半導体基板の加工効率の低下及び表面品質の悪化が起こりうる。研磨パッドが目詰まりしたときには、研磨を中断したうえでドレッシングによる目詰まりの除去あるいは研磨パッドの交換をする必要があり、半導体基板の製造効率が低下してしまふ。そこで、例えば特許文献2に開示の研磨用組成物では、研磨用組成物中の研磨粒子の凝集および沈降を防ぎかつ研磨用組成物中の研磨促進剤としてのピペラジンの析出を抑制する目的で、水とアルコールとの混合溶媒が使用されている。

[0004] しかしながら、研磨パッドの目詰まりは使用される研磨用組成物中の成分によって起こるだけでなく、半導体基板が研磨されることにより半導体基板から生じる研磨くずによっても起こりうる。この研磨くずが原因の研磨パッドの目詰まりは、特許文献1および2に開示の研磨用組成物では防止が難しい。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平05－154760号公報

特許文献2：特開2004－335722号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、発明者による鋭意研究の結果、砥粒と、炭素数2～6の脂肪族アルコール及び炭素数3～10のグリコールエーテルから選ばれる少なくとも1種のアルコール化合物と、第四級アンモニウム塩またはアルカリ金属塩から選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物とを含有する研磨用組成物を用いることにより、半導体基板から生じる研磨くずが原因の研磨パッドの目詰まりを防ぐことができるのを見出したことに基づくものであり、その目的とするところは、半導体基板の研磨においてより好適に使用することが可能な研磨用組成物およびそのような研磨用組成物を用いて半導体基板を研磨する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の目的を達成するために、本発明の一態様では、砥粒と、炭素数2～6の脂肪族アルコール及び炭素数3～10のグリコールエーテルから選ばれる少なくとも1種のアルコール化合物と、第四級アンモニウム塩またはアルカリ金属塩から選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物と、水とを含有し、前記砥粒の平均一次粒子径が5～50nmであり、研磨用組成物中の前記アルコール化合物の含有量が0.01～1質量%である研磨用組成物を提供する。

[0008] 本発明の別の態様では、上記態様の研磨用組成物を用いて半導体基板の表面を研磨する方法を提供する。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の一実施形態を説明する。

[0010] 本実施形態の研磨用組成物は、砥粒とアルコール化合物と塩基性化合物を水に混合して調製される。従って、研磨用組成物は、砥粒、アルコール化合物、塩基性化合物および水を含有する。この研磨用組成物は、シリコンウェーハなどの半導体基板の表面を研磨する用途、特に仕上げ研磨の前に半導体基板の表面に対して行われる一次研磨または二次研磨などの予備研磨で主に使用される。

[0011] <砥粒>

研磨用組成物中に含まれる砥粒は、半導体基板の表面を物理的に研磨する働きをする。

[0012] 使用することができる砥粒の例としては、二酸化ケイ素、アルミナ、セリア、ジルコニア、ダイヤモンド、炭化ケイ素などが挙げられるが、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半導体基板の表面の粗さがより低減されるため好ましい。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、研磨により半導体基板の表面に発生するスクラッチが減少するので好ましい。砥粒は1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0013] 使用される砥粒は、球形の形状を有するものであっても、あるいは非球形の形状を有するものであってもよい。非球形の形状の例としては、中央部にくびれを有するいわゆる繭型の形状や、表面に複数の突起を有する球形の形状などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。非球形の形状の砥粒を用いた場合には、研磨速度がより向上するので好ましい。形状の異なる2種類以上の砥粒を組み合わせ用いてもよい。

[0014] 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 nm以上である必要がある。平均一次粒子径が5 nm未満の場合、研磨用組成物の安定性が損なわれるため、実用的でない。

[0015] また、砥粒の平均一次粒子径は、50 nm以下であることが必要であり、好ましくは35 nm以下、さらに好ましくは20 nm以下である。平均一次粒子径が50 nmを超える場合、砥粒が原因で研磨パッドの目詰まりが悪化する可能性がある。

[0016] <アルコール化合物>

研磨用組成物に含まれるアルコール化合物は、炭素数2～6の脂肪族アルコール及び炭素数3～10のグリコールエーテルから選ばれる少なくとも1種である。アルコール化合物は、研磨中の半導体基板の表面に吸着して研磨用組成物による半導体基板の研磨速度を調整することで、半導体基板から生じる研磨くずが原因の研磨パッドの目詰まりを抑制する働きをする。

[0017] 炭素数2～6の脂肪族アルコールの例としては、例えば、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、エリスリトール、D-トレイトール、L-トレイロール、D-アラビニトール、L-アラビニトール、リビトール、キシリトール、マンニトール、ソルビトールなどがある。これらの中でも、1～3価のアルコールであるエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオールが好ましく、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールがさらに好ましい。又、研磨用組成物の研磨速度の向上の観点からはエタノールが最も好ましく、研磨用組成物のスラリー安定性の向上の観点からは1-プロパノール、2-プロパノールが最も好ましい。

[0018] 炭素数3～10のグリコールエーテルの例としては、例えば、メチルグリ

コール、メチルジグリコール、メチルトリグリコール、イソプロピルグリコール、イソプロピルジグリコール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール、ブチルトリグリコール、イソブチルグリコール、イソブチルジグリコール、ヘキシルグリコール、ヘキシルジグリコール、2-エチルヘキシルグリコール、2-エチルヘキシルジグリコール、アリルグリコール、フェニルグリコール、フェニルジグリコール、ベンジルグリコール、メチルプロピレングリコール、メチルプロピレンジグリコール、メチルプロピレントリグリコール、プロピルプロピレングリコール、プロピルプロピレンジグリコール、ブチルプロピレングリコール、ブチルプロピレンジグリコール、フェニルプロピレングリコールなどがある。これらの中でもメチルグリコール、メチルジグリコール、イソプロピルグリコール、アリルグリコール、メチルプロピレングリコールが好ましく、メチルジグリコールがさらに好ましい。

[0019] 炭素数3～10のグリコールエーテルは、炭素数2～6の脂肪族アルコールと比較して、研磨用組成物の安定性を高める作用を有する点で有利がある。

[0020] 炭素数1の脂肪族アルコールであるメタノールは、分子量が小さいために半導体基板の表面に吸着する能力が低く、そのため研磨パッドの目詰まりを抑制する働きを持たない。また、炭素数7以上の脂肪族アルコールは、水に難溶であるために好適に使用ができない。

[0021] 炭素数2以下のグリコールエーテルは工業上入手が不可能である。炭素数11以上のグリコールエーテルは、水に難溶であるために好適に使用ができない。

[0022] 研磨用組成物中のアルコール化合物の含有量は、0.01質量%以上であることが必要であり、0.02質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましい。アルコール化合物の含有量が0.01質量%未満である場合、研磨中の半導体基板の表面に吸着するアルコール化合物の量が少なくなるために、アルコール化合物による研磨パッドの目詰まりの抑制が不十分となる。

[0023] また、研磨用組成物中のアルコール化合物の含有量は、1質量%以下であることが必要であり、0.07質量%以下であることが好ましい。アルコール化合物の含有量が1質量%を超える場合、研磨速度が大幅に低下するため、実用的でない。

[0024] <塩基性化合物>

研磨用組成物に含まれる塩基性化合物は、第四級アンモニウム塩またはアルカリ金属塩から選ばれる少なくとも1種である。塩基性化合物は、半導体基板を化学的に研磨する働きをする。また、塩基性化合物は、半導体基板から生じる研磨くずを分散させる高い能力を有しており、研磨くずが原因の研磨パッドの目詰まりを抑制する働きもする。

[0025] 第四級アンモニウム塩の例としては、例えば第四級アンモニウムの水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩が挙げられ、さらに具体的には水酸化テトラメチルアンモニウム、炭酸テトラメチルアンモニウム、炭酸水素テトラメチルアンモニウムが挙げられる。その中でも研磨用組成物の研磨速度の向上の観点から水酸化テトラメチルアンモニウムが好ましい。

[0026] アルカリ金属塩の例としては、例えばアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩が挙げられ、さらに具体的には水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムが挙げられる。その中でも研磨後の半導体基板の金属汚染を低減する目的ではカリウム塩が好ましく、中でも水酸化カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウムがより好ましく、水酸化カリウム、炭酸カリウムがさらに好ましい。

[0027] 第四級アンモニウム塩とアルカリ金属塩を組み合わせで使用した場合には、研磨速度の向上と研磨後の半導体基板の金属汚染の低減とのバランスのとれた研磨用組成物を得ることができる。

[0028] 研磨用組成物中の塩基性化合物の含有量は、0.001質量%以上であることが好ましく、0.15質量%以上であることがより好ましい。塩基性化合物の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による半導体基板の研磨速

度が向上する。

[0029] 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、0.2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少なくなるにつれて、研磨後の半導体基板の表面粗さが減少する。

[0030] 研磨用組成物のpHは8.5以上であることが好ましく、より好ましくは10.0以上である。研磨用組成物のpHが8.5以上である場合、さらに言えば10.0以上の場合には、実用上特に好適なレベルの研磨速度を得ることが容易である。

[0031] また、研磨用組成物のpHは11.5以下であることが好ましく、より好ましくは11.0以下である。研磨用組成物のpHが11.5以下である場合、さらに言えば11.0以下である場合にも、実用上特に好適なレベルの研磨速度を得ることが容易である。

[0032] 研磨用組成物のpHを所望の値に調整するためにはpH調整剤を使用することができる。塩基性化合物はpH調整剤として使用することも可能である。

[0033] <水>

研磨用組成物中に含まれる水は、研磨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、超純水又は蒸留水が好ましい。

[0034] 研磨用組成物を用いて研磨される半導体基板の例としては、シリコンウェーハ、ゲルマニウムウェーハ、シリコン-ゲルマニウムウェーハ、化合物半導体（GaAs、InAs、GaN）ウェーハなどが挙げられるが、これらに限定されない。中でも、塩基性化合物によって化学的に研磨されやすいシリコンウェーハやゲルマニウムウェーハ、シリコン-ゲルマニウムウェーハ、GaAsウェーハを研磨する用途、特にシリコンウェーハを研磨する用途で研磨用組成物は好ましく用いられる。

- [0035] 研磨用組成物を用いて半導体基板の表面を研磨するときには、半導体基板の表面に研磨用組成物を供給しながら、半導体基板の表面に研磨パッドを押し付けた状態で、半導体基板および研磨パッドを回転させる。このとき、研磨パッドと半導体基板表面の間の摩擦または研磨用組成物中の砥粒と半導体基板表面の間の摩擦による物理的作用と、研磨用組成物中の塩基性化合物による化学的作用とによって半導体基板表面は研磨される。
- [0036] 研磨用組成物は一剤型であってもよいし、二剤型を始めとする多剤型であってもよい。二剤型の研磨用組成物の場合、砥粒及び塩基性化合物を含有する第一剤とアルコール化合物を含有する第二剤からなるキットの形態で提供されてもよい。第一剤と第二剤を事前に互いに混合してから研磨装置に供給するようにしてもよいし、あるいは第一剤と第二剤を別々に研磨装置に供給するようにしてもよい。第一剤と第二剤を別々に研磨装置に供給する場合には、第一剤については基板表面の研磨開始時からその後も引き続き基板表面に供給する一方、第二剤については基板表面の研磨開始後にはじめて基板表面に供給するようにすることが好ましい。
- [0037] 半導体基板の表面の研磨に使用した研磨用組成物は、回収して再利用（循環使用）してもよい。より具体的には、研磨装置から排出される使用済みの研磨用組成物をタンク内にいったん回収し、タンク内から再び研磨装置へと供給するようにしてもよい。この場合、使用済みの研磨用組成物を廃液として処理する必要が減るため、環境負荷の低減およびコストの低減が可能である。
- [0038] 研磨用組成物を循環使用する際には、半導体基板の表面の研磨に使用されることより消費されたり損失したりした研磨用組成物中の砥粒、アルコール化合物および塩基性化合物のうち少なくともいずれかの減少分の補充を行うようにしてもよい。この補充は、砥粒、アルコール化合物または塩基性化合物を使用済みの研磨用組成物に添加することにより行われてもよいし、あるいは、砥粒、アルコール化合物および塩基性化合物のうち少なくとも2つを任意の濃度で含んだ混合物を使用済みの研磨用組成物に添加することにより

行われてもよい。

[0039] 本実施形態によれば以下の利点を得られる。

[0040] 本実施形態の研磨用組成物は、研磨中の半導体基板の表面に吸着することにより研磨用組成物による半導体基板の研磨速度を調整することのできるアルコール化合物を含有している。また、半導体基板から生じる研磨くずを分散させる高い能力を有する塩基性化合物も含有されている。そのため、この研磨用組成物によれば、半導体基板から生じる研磨くずが原因の研磨パッドの目詰まりを抑制することができる。従って、この研磨用組成物は半導体基板の表面を研磨する用途、特に仕上げ研磨の前に半導体基板の表面に対して行われる予備研磨で好適に使用することができる。

[0041] 前記実施形態は次のように変更されてもよい。

[0042] 前記実施形態の研磨用組成物は、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、研磨用組成物による半導体基板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の例としては、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、トリエチレントトラミン六酢酸およびトリエチレントトラミン六酢酸ナトリウムが挙げられる。有機ホスホン酸系キレート剤の例としては、2-アミノエチルホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラキス（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-ジカルボキシー-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-トリカルボン酸および α -メチルホスホノコハク酸が挙げられる。

[0043] 前記実施形態の研磨用組成物は、防腐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。

[0044] 前記実施形態の研磨用組成物は、製造時および販売時には濃縮された状態であってもよい。すなわち、前記実施形態の研磨用組成物は、研磨用組成物の原液の形で製造および販売してもよい。

[0045] 前記実施形態の研磨用組成物は、研磨用組成物の原液を水で希釈することにより調製されてもよい。

[0046] 前記実施形態の研磨用組成物を用いて半導体基板の表面を研磨するときには使用される研磨パッドは、ポリウレタンタイプ、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く、また、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。

[0047] 次に、本発明の実施例および比較例を説明する。

[0048] 砥粒、アルコール化合物および塩基性化合物を、必要に応じてキレート剤とともにイオン交換水に混合して実施例1～31の研磨用組成物を調製した。砥粒、アルコール化合物、塩基性化合物およびキレート剤の全部または一部をイオン交換水に混合して比較例1～10の研磨用組成物を調製した。実施例1～31および比較例1～10の各研磨用組成物中の水以外の成分の詳細を表1に示す。

[0049] 実施例1～26, 29～31および比較例1～10の各研磨用組成物を用いて、下記の第1の研磨条件で研磨を行った。また、実施例27, 28の各研磨用組成物を用いて、第2の研磨条件で研磨を行った。

[0050] <第1の研磨条件>

研磨装置： 4枚のセラミックプレートを備えた不二越機械工業社製の片面研磨機SPM-15、

研磨対象物： 各セラミックプレートに4枚ずつワックスで固定した直径

が6インチ（約150mm）、伝導型がp型、結晶方位が<100>、抵抗率が $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $100\Omega\cdot\text{cm}$ 未満のシリコンウェーハ、

研磨荷重： 32kPa 、

定盤の回転数： 38min^{-1} （ 38rpm ）、

セラミックプレートの回転数： 35min^{-1} （ 35rpm ）、

研磨パッド： Rodel社製のSuba800を終始ドレッシングすることなく使用、

研磨用組成物の使用状況： 毎分 0.004m^3 （4L）の供給速度で循環使用、

循環使用時の研磨用組成物のpH管理： 1規定の水酸化カリウム水溶液を用いてpHを10.5に保持、

研磨時間： 1バッチ当たり30分、

研磨用組成物の保持温度： 27°C 。

[0051] <第2の研磨条件>

研磨装置： 第1の研磨条件に同じ、

研磨対象物： 第1の研磨条件に同じ、

研磨荷重： 第1の研磨条件に同じ、

定盤の回転数： 第1の研磨条件に同じ、

セラミックプレートの回転数： 第1の研磨条件に同じ、

研磨パッド： 第1の研磨条件に同じ、

研磨用組成物の使用状況： 第1の研磨条件に同じ、

循環使用時の研磨用組成物のpH管理： エタノール1質量%を含有した1規定の水酸化カリウム水溶液を用いてpHを10.5に保持、

研磨時間： 第1の研磨条件に同じ、

研磨用組成物の保持温度： 第1の研磨条件に同じ。

[0052] <研磨速度の算出および評価>

実施例1～31および比較例1～10の各研磨用組成物を用いて研磨されたシリコンウェーハの中心部の厚みを研磨前および研磨後に測定した。そし

て、研磨前後の厚みの差を研磨時間（30分）で除して研磨速度を算出した。1バッチ目の研磨の際に算出された研磨速度の値を表1の「研磨速度」欄に示す。また、その算出値をA～Eの五段階で評価した結果も同じ欄に示す。「A」は研磨速度が $0.8\mu\text{m}/\text{分}$ より大きかったことを表し、「B」は $0.8\mu\text{m}/\text{分}$ 以下で $0.7\mu\text{m}/\text{分}$ より大きかったこと、「C」は $0.7\mu\text{m}/\text{分}$ 以下で $0.5\mu\text{m}/\text{分}$ より大きかったこと「D」は $0.5\mu\text{m}/\text{分}$ 以下であったことを表す。「×」は、使用したアルコール化合物が研磨用組成物中で溶解しなかったためにそれ以降の研磨用組成物の使用を見合わせたことにより、評価不能であったことを表す。

[0053] <累積研磨取りしろの算出および評価>

1バッチ目の研磨の際に算出された研磨速度の値の8割にまで研磨速度が低下するまでバッチを繰り返し、それまでのすべてのバッチの研磨による取り代の合計を算出した。その算出値を表1の「累積研磨取りしろ」欄に示す。また、算出値をA～Eの五段階で評価した結果も同じ欄に示す。「A」は累積の研磨取りしろが $3000\mu\text{m}$ よりも大きかったことを表し、「B」は $3000\mu\text{m}$ 以下で $2500\mu\text{m}$ より大きかったこと、「C」は $2500\mu\text{m}$ 以下で $1700\mu\text{m}$ より大きかったこと、「D」は $1700\mu\text{m}$ 以下で $1500\mu\text{m}$ より大きかったこと、「E」は $1500\mu\text{m}$ 以下であったことを表す。「×」は、使用したアルコール化合物が研磨用組成物中で溶解しなかったために、それ以降の研磨用組成物の使用を見合わせたことにより、評価不能であったことを表す。研磨速度の値がバッチを重ねるごとに低下するのは、研磨パッドの目詰まりの進行が原因である。従って、累積の研磨取りしろの値が大きいほど、研磨パッドの目詰まりの進行が遅かったことを表す。

[0054] <表面粗さの測定および評価>

1バッチ目の研磨の後のシリコンウェーハの表面粗さを、Schmitt Measurement Systems, Inc.社製のTMS-3000-WRCを使って測定した。その測定値を表1の「表面粗さ」欄に示す。また、測定値をA～Eの五段階で評価した結果も同じ欄に示す。「A」は表面粗さが $5.5\text{\AA}$ 未満であったこ

とを表し、「B」は5.5 Å以上6.0 Å未満であったこと、「C」は6.0 Å以上6.5 Å未満であったこと、「D」は6.5 Å以上7.0 Å未満であったこと、「E」は7.0 Å以上であったことを表す。「×」は、使用したアルコール化合物が研磨用組成物中で溶解しなかったために、それ以降の研磨用組成物の使用を見合わせたことにより、評価不能であったことを表す。

[0055] <安定性の評価>

実施例1～31および比較例1～10の各研磨用組成物の10倍濃縮物を25℃で保管し、1ヵ月の保管の後にこれをイオン交換水で10倍希釈して得られる希釈液を用いて、上記〈研磨速度の算出および評価〉欄に記載と同様の方法で研磨速度の値を算出した。そして、その算出値をA～Eの五段階で評価した結果を表1の「安定性」欄に示す。「A」は「研磨速度」欄に記載の値に対して-10%以上+10%未満であったことを表し、「B」は-20%以上-10%未満もしくは+10%以上+20%未満であったことを表す。「×」は、使用したアルコール化合物が研磨用組成物中で溶解しなかったために、それ以降の研磨用組成物の使用を見合わせたことにより、評価不能であったことを表す。

[0056]

[表1]

	砥粒			塩基性化合物		アルコール化合物		キレート剤		研磨条件	研磨速度		累積研磨取りしろ		表面粗さ		安定性
	平均一次粒子径(nm)	形状	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)		算出値($\mu\text{m}/\text{分}$)	評価	算出値(μm)	評価	測定値($\text{\AA}$)	評価	
実施例 1	35	A	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.78	B	2900	B	6.2	C	B
実施例 2	35	A	2	TMAH	0.2	1-プロパノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.80	B	2700	B	6.2	C	A
実施例 3	35	A	2	TMAH	0.2	2-プロパノール	0.05	DTPA	0.05	1	0.84	A	1850	C	6.3	C	A
実施例 4	35	A	2	TMAH	0.2	2-プロパノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.78	B	2450	C	6.2	C	A
実施例 5	35	A	2	TMAH	0.2	2-プロパノール	0.20	DTPA	0.05	1	0.70	C	2600	B	6.1	C	A
実施例 6	35	A	2	TMAH	0.2	2-プロパノール	0.30	DTPA	0.05	1	0.62	C	2800	B	6.1	C	A
実施例 7	35	A	2	TMAH	0.2	2-プロパノール	1.00	DTPA	0.05	1	0.51	C	3250	A	6.1	C	A
実施例 8	35	A	2	TMAH	0.2	1-ペンタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.82	A	1900	C	6.4	C	B
実施例 9	35	A	2	TMAH	0.2	エチレングリコール	0.10	DTPA	0.05	1	0.80	B	2150	C	6.3	C	B
実施例 10	35	A	2	TMAH	0.2	プロピレングリコール	0.10	DTPA	0.05	1	0.80	B	2000	C	6.3	C	B
実施例 11	35	A	2	TMAH	0.2	グリセリン	0.10	DTPA	0.05	1	0.80	B	1900	C	6.0	C	A
実施例 12	35	A	2	KOH	0.15	エタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.53	C	3400	A	5.5	B	B
実施例 13	35	A	2	KOH	0.15	1-プロパノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.53	C	3300	A	5.3	A	A
実施例 14	35	A	2	KOH	0.15	2-プロパノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.54	C	3300	A	5.1	A	A
実施例 15	12	A	2	KOH	0.15	2-プロパノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.60	C	3800	A	5.0	A	A
実施例 16	35	A	2	KOH	0.15	グリセリン	0.10	DTPA	0.05	1	0.52	C	2800	B	5.2	A	A
実施例 17	35	A	2	K ₂ CO ₃	1	エタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.61	C	2900	B	5.4	A	B
実施例 18	35	A	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	EDTA	0.05	1	0.78	B	2450	C	6.2	C	B
実施例 19	35	A	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	TTHA	0.05	1	0.78	B	2450	C	6.2	C	B
実施例 20	35	A	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	EDTPO	0.05	1	0.78	B	2450	C	6.2	C	B
実施例 21	35	A	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	-	0	1	0.78	B	2450	C	6.2	C	B
実施例 22	35	B	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.51	C	3100	A	6.0	C	B
実施例 23	30	C	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.80	B	2900	B	6.2	C	B

	砥粒			塩基性化合物		アルコール化合物		キレート剤		研磨条件	研磨速度		累積研磨取りしろ		表面粗さ		安定性
	平均一次粒子径(nm)	形状	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)	種類	濃度(質量%)		算出値($\mu\text{m}/\text{分}$)	評価	算出値(μm)	評価	測定値($\text{\AA}$)	評価	
実施例 24	17	C	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.82	A	3100	A	6.1	C	B
実施例 25	12	A	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.89	A	3700	A	6.0	C	B
実施例 26	5	A	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.85	A	3800	A	6.0	C	B
実施例 27	35	A	2	TMAH	0.2	-	0.00	DTPA	0.05	2	0.84	A	1900	C	6.3	C	A
実施例 28	35	A	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	DTPA	0.05	2	0.78	B	3050	A	6.0	C	B
実施例 29	35	A	2	TMAH	0.2	メチルジグリコール	0.10	DTPA	0.05	1	0.78	B	2900	B	6.2	C	A
実施例 30	35	A	2	TMAH	0.2	ブチルジグリコール	0.10	DTPA	0.05	1	0.56	C	3000	B	6.1	C	A
実施例 31	35	A	2	TMAH	0.2	ブチルジグリコール	0.10	DTPA	0.05	1	0.61	C	2900	B	6.1	C	A
比較例 1	35	A	2	TMAH	0.2	-	0.00	DTPA	0.05	1	0.84	A	1700	D	6.8	D	A
比較例 2	35	A	2	KOH	0.15	-	0.00	DTPA	0.05	1	0.53	C	2500	C	6.5	D	A
比較例 3	35	A	2	K ₂ CO ₃	1	-	0.00	DTPA	0.05	1	0.65	C	2250	C	6.5	D	A
比較例 4	35	A	2	TMAH	0.2	メタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.80	B	1700	D	6.3	C	B
比較例 5	35	A	2	TMAH	0.2	2-プロパノール	1.20	DTPA	0.05	1	0.43	D	3300	A	6.0	C	A
比較例 6	35	A	2	TMAH	0.2	1-オクタノール	0.10	DTPA	0.05	1	-	X	-	X	-	X	X
比較例 7	35	A	2	PIZ	0.5	-	0.00	DTPA	0.05	1	1.07	A	1250	E	8.5	E	A
比較例 8	35	A	2	PIZ	0.5	2-プロパノール	0.10	DTPA	0.05	1	1.05	A	1400	E	7.5	E	A
比較例 9	35	A	2	TETA	0.5	2-プロパノール	0.10	DTPA	0.05	1	1.21	A	1100	E	8.3	E	A
比較例 10	90	A	2	TMAH	0.2	エタノール	0.10	DTPA	0.05	1	0.72	B	1400	E	7.2	E	B

表 1 の「砥粒」欄に示す砥粒の平均一次粒子径の値は、Micromeritics 社製の FlowSorb II 2300 を使って測定した値である。また、同じ「砥粒」欄において、「A」は繭型の形状の砥粒を表し、「B」は真球形の形状の砥粒、「C」は表面に複数の突起を有する球形の形状の砥粒を表す。

[0057] 表 1 の「塩基性化合物」欄において、「TMAH」は水酸化テトラメチルアンモニウム、「KOH」は水酸化カリウム、「K₂CO₃」は炭酸カリウム

、「P I Z」は無水ピペラジン、「T E T A」はトリエチレントトラミンを表す。

[0058] 表1の「キレート剤」欄において、「D T P A」はジエチレントリアミン五酢酸、「E D T A」はエチレンジアミン四酢酸、「T T H A」はトリエチレントトラミン六酢酸、「E D P T O」はエチレンジアミンテトラキスメチレンスルホン酸を表す。

[0059] 表1に示すように、実施例1～31においてはいずれの評価項目に関してもA、BまたはCという実用上満足できる結果が得られた。それに対し、比較例1～10においては一つ以上の評価項目がD、Eまたは×であり、実用上満足できる結果が得られなかった。

[0060] なお、実施例1～31および比較例1～10の研磨用組成物組成の10倍の濃縮液を調製し、これをイオン交換水で10倍希釈して得られる希釈液はそれぞれ、実施例1～31および比較例1～10の研磨用組成物と同等の性能を有していた。

請求の範囲

- [請求項1] 砥粒と、
炭素数2～6の脂肪族アルコール及び炭素数3～10のグリコールエーテルから選ばれる少なくとも1種のアルコール化合物と、
第四級アンモニウム塩またはアルカリ金属塩から選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物と、
水とを含有し、
前記砥粒の平均一次粒子径が5～50nmであり、
研磨用組成物中の前記アルコール化合物の含有量が0.01～1質量％であることを特徴とする研磨用組成物。
- [請求項2] 前記塩基性化合物が第四級アンモニウムの水酸化物、第四級アンモニウムの炭酸塩、第四級アンモニウムの炭酸水素塩、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩またはアルカリ金属の炭酸水素塩から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記塩基性化合物が水酸化テトラメチルアンモニウム、炭酸テトラメチルアンモニウム、炭酸水素テトラメチルアンモニウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムまたは炭酸水素カリウムから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 前記砥粒が繭型の形状または、表面に複数の突起を有する球形の形状を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] さらにキレート剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] 研磨用組成物を得るために互いに混合される第一剤及び第二剤を備える研磨用組成物キットであって、
前記第一剤は、砥粒と、第四級アンモニウム塩またはアルカリ金属

塩から選ばれる少なくとも 1 種の塩基性化合物と、水とを含有し、

前記第二剤は、炭素数 2 ～ 6 の脂肪族アルコール及び炭素数 3 ～ 10 のグリコールエーテルから選ばれる少なくとも 1 種のアルコール化合物を含有し、

前記砥粒の平均一次粒子径が 5 ～ 50 nm であり、

前記研磨用組成物中の前記アルコール化合物の含有量が 0.01 ～ 1 質量%であることを特徴とする研磨用組成物キット。

[請求項7] 研磨用組成物を用いて半導体基板の表面を研磨する方法であって、前記研磨用組成物は、

砥粒と、

炭素数 2 ～ 6 の脂肪族アルコール及び炭素数 3 ～ 10 のグリコールエーテルから選ばれる少なくとも 1 種のアルコール化合物と、

第四級アンモニウム塩またはアルカリ金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の塩基性化合物と、

水とを含有し、

前記砥粒の平均一次粒子径が 5 ～ 50 nm であり、

前記研磨用組成物中の前記アルコール化合物の含有量が 0.01 ～ 1 質量%であることを特徴とする方法。

[請求項8] 請求項 7 に記載の方法において、前記半導体基板の表面の研磨は、研磨装置を用いて前記研磨用組成物を基板表面に供給しながら行われ、前記砥粒と前記塩基性化合物については前記基板表面の研磨開始時からその後も引き続き基板表面に供給する一方、前記アルコール化合物については前記基板表面の研磨開始後にはじめて基板表面に供給することを特徴とする方法。

[請求項9] 前記研磨用組成物を循環使用することを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の方法。

[請求項10] 前記研磨用組成物を循環使用する際に、研磨用組成物中の前記砥粒、前記アルコール化合物及び前記塩基性化合物のうち少なくともいず

れかの減少分の補充を行うことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。