

明 細 書

発明の名称： 表面処理組成物及びそれを用いた表面処理方法

技術分野

- [0001] 本発明は、基板の研磨、エッチング、リンス、洗浄といった表面処理を行う用途で主に使用される表面処理組成物に関する。本発明はまた、その表面処理組成物を調製するためのキット、及びその表面処理組成物を用いて基板を表面処理する方法に関する。

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及び高速化に伴い、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。このため、半導体基板上のより微小なサイズの欠陥が半導体デバイスの性能に悪影響を与えるとして、現在では、従来問題とされなかったナノオーダーの欠陥の管理が要求されている。
- [0003] 半導体基板表面の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、リンス工程及び洗浄工程で除去しきれなかった半導体基板上の異物及び残渣が含まれる。一般的な表面欠陥検査装置はレーザー光などの光を半導体基板表面に照射し、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及びサイズを検出している。
- [0004] 鏡面に仕上げられた研磨後の半導体基板表面に強い光を照射すると、半導体基板表面上の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、ヘイズは半導体基板表面の粗さの尺度として用いることができる。半導体基板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のに伴い、ヘイズレベルの改善の必要性は高まる。また、半導体基板表面のヘイズレベルは、エッチングによる影響も強く

受けることが知られている。

[0005] 一方、基板を研磨又はエッチングするために使用される表面処理組成物には、基板表面をエッチングするための塩基性化合物が含まれることが一般的である。また、基板をリンス又は洗浄するために使用される表面処理組成物にも、リンス又は洗浄効果を高めるために塩基性化合物が含まれることがある。しかし、塩基性化合物を配合することによって表面処理組成物のpHが8以上となると、塩基性化合物によるエッチング作用によって基板表面に荒れが生じやすくなるという問題がある。そのため、塩基性化合物を含んだpHが8以上の組成物を用いて基板の表面処理を行う場合には、塩基性化合物によるエッチング作用をコントロールすることにより表面処理後の基板表面のヘイズを低減することが要求される。

[0006] 特許文献1には、研磨後の半導体基板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界面活性剤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

[0007] 特許文献1：特開2005-85858号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで本発明は、表面処理組成物中に含まれる塩基性化合物の作用によって起こり得る不均一又は過度なエッチングが原因の基板表面の荒れを抑制すること、すなわち基板表面のヘイズをより低減することができる表面処理組成物を提供することを主な課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の発明者は、鋭意研究の結果、塩基性化合物を含んだpHが8以上

の表面処理組成物中に分子量の異なる少なくとも２種の界面活性剤を配合すること、より具体的には第１の界面活性剤と第１の界面活性剤の重量平均分子量の１／２倍以下の重量平均分子量を有する第２の界面活性剤とを組み合わせることで、塩基性化合物による基板表面のエッチング作用がコントロールできることを見出した。本発明はこの知見に基づいてなされたものである。

[0010] すなわち、上記の課題を解決するために、本発明の第１の態様では、第１の界面活性剤、第２の界面活性剤、塩基性化合物及び水を含み、ｐＨが８以上である表面処理組成物であって、前記第２の界面活性剤の重量平均分子量が前記第１の界面活性剤の重量平均分子量の１／２倍以下であり、かつ、前記第１の界面活性剤の含有量と前記第２の界面活性剤の含有量の合計が０．００００１～０．１質量％である表面処理組成物を提供する。

[0011] 本発明の第２の態様では、前記第１の態様の表面処理組成物を調製するためのキットを提供する。

[0012] 本発明の第３の態様では、前記第１の態様の表面処理組成物を用いて基板を表面処理する方法を提供する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、塩基性化合物による基板表面のエッチング作用を好適にコントロールすることができ、その結果、基板表面の荒れを抑制してヘイズを低減することができる表面処理組成物及び表面処理方法が提供される。また、本発明によれば、そのような表面処理組成物を簡便に調製することができるキットも提供される。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態を説明する。

[0015] [１] 本発明の表面処理組成物

本発明の表面処理組成物は、第１の界面活性剤、第２の界面活性剤、塩基性化合物、及び水を含み、ｐＨが８以上である。

[0016] <界面活性剤>

本発明の表面処理組成物中に含まれる第1の界面活性剤と第2の界面活性剤は分子量が相異なる。具体的には、第2の界面活性剤は、第1の界面活性剤の重量平均分子量の $1/2$ 倍以下の重量平均分子量を有する。第2の界面活性剤の重量平均分子量が第1の界面活性剤の重量平均分子量の $1/2$ 倍を上回る場合には、基板表面の荒れを抑制する十分な効果を得ることができない。

[0017] 表面処理組成物中の第1の界面活性剤の含有量と第2の界面活性剤の含有量の合計は、 0.00001 質量%以上である必要があり、好ましくは 0.0001 質量%以上である。第1の界面活性剤と第2の界面活性剤の含有量の合計が 0.00001 質量%未満の場合には、基板表面の荒れを抑制する十分な効果を得ることができない。

[0018] また、表面処理組成物中の第1の界面活性剤の含有量と第2の界面活性剤の含有量の合計は、 0.1 質量%以下である必要があり、好ましくは 0.05 質量%以下である。第1の界面活性剤と第2の界面活性剤の含有量の合計が 0.1 質量%を超える場合には、基板表面の荒れを抑制する十分な効果を得ることができないだけでなく、表面処理組成物が泡立ちやすくなるという不都合も生じる。

[0019] 第1の界面活性剤と第2の界面活性剤を組み合わせることで用いることにより基板表面の荒れが抑制される詳細なメカニズムは明らかではないが、以下のように推測される。すなわち、第1の界面活性剤と第2の界面活性剤はいずれも基板表面に吸着して、塩基性化合物の作用によって起こり得る不均一又は過度なエッチングから基板表面を保護する働きをするが、第1の界面活性剤は、分子量が比較的大きいために、第2の界面活性剤に比べて基板表面を保護する効果が大きい反面、隙間なく基板表面に吸着することはできない。一方、分子量の比較的小さい第2の界面活性剤は、第1の界面活性剤が吸着しきれない隙間を埋めるようにして基板表面に吸着することが可能である。そのため、第1の界面活性剤と第2の界面活性剤を組み合わせることで基板表面を密に保護することができ、基板表面の荒れが抑制されと考えら

れる。

[0020] 第1の界面活性剤の総炭素数と第2の界面活性剤の総炭素数の合計に対する第2の界面活性剤の総炭素数の割合は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上、さらに好ましくは15%以上、最も好ましくは30%以上である。この割合が1%以上の場合、さらに言えば5%以上、15%以上又は30%以上の場合には、基板表面の荒れをより一層抑制することができる。その理由は明らかではないが、第2の界面活性剤中の炭素原子は第2の界面活性剤が基板表面に吸着するときに吸着点として働くと考えられるため、第2の界面活性剤の総炭素数が増えることにより、第1の界面活性剤が吸着しきれない隙間を埋めるようにして基板表面に吸着する第2の界面活性剤の効果が発揮されやすくなると推測される。

[0021] また、第1の界面活性剤の総炭素数と第2の界面活性剤の総炭素数の合計に対する第2の界面活性剤の総炭素数の割合は、90%以下であることが好ましく、より好ましくは85%以下、さらに好ましくは75%以下、最も好ましくは65%以下である。この割合が90%以下の場合、さらに言えば85%以下、75%以下又は65%以下の場合には、基板表面の荒れをより一層抑制することができる。その理由は明らかではないが、基板表面を保護する効果の大きい第1の界面活性剤の寄与が大きくなることが理由として推測される。

[0022] なお、第1の界面活性剤の総炭素数及び第2の界面活性剤の総炭素数は、以下のようにして求めることができる。表面処理組成物中の各界面活性剤の含有量とその界面活性剤の重量平均分子量より界面活性剤のモル数を算出し、これにアボガドロ定数をかけ合わせて界面活性剤の分子鎖数を算出する。続いて、その界面活性剤の重量平均分子量と構造式から界面活性剤の一分子鎖あたりの平均炭素数を算出し、これに先に算出された界面活性剤の分子鎖数をかけ合わせる。すなわち、以下の式により各界面活性剤の総炭素数は算出することができる。

[0023] 各界面活性剤の総炭素数 = (界面活性剤の一分子鎖あたりの平均炭素数

) × (界面活性剤の質量 / 界面活性剤の重量平均分子量) × (アボガドロ定数)

第1の界面活性剤の重量平均分子量は特に限定されないが、基板表面の荒れを抑制する効果をより向上させるためには、500～20,000であることが好ましく、より好ましくは1,000～10,000である。

[0024] 第2の界面活性剤の重量平均分子量は、第1の界面活性剤の重量平均分子量の1/2倍以下であれば特に限定されないが、基板表面の荒れを抑制する効果をより向上させるためには、200～10,000であることが好ましく、より好ましくは200～5,000、さらに好ましくは300～1,000である。

[0025] 第1の界面活性剤と第2の界面活性剤はそれぞれイオン性界面活性剤であってもよいしノニオン性界面活性剤であってもよいが、いずれもノニオン性界面活性剤であることが好ましい。ノニオン性界面活性剤を使用した場合には、カチオン性界面活性剤又はアニオン性界面活性剤を使用した場合と比べて表面処理組成物の泡立ちが抑えられるため、表面処理組成物の製造時及び使用時の取扱いが容易になる。また、ノニオン性界面活性剤は表面処理組成物のpHを変化させないため、製造時及び使用時に表面処理組成物のpHの制御が容易になる。さらに、ノニオン性界面活性剤は生分解性に優れ、また生体に対する毒性が弱いため、環境への影響が小さく取扱い上の懸念が少ない。

[0026] 本発明の表面処理組成物で使用される第1の界面活性剤及び第2の界面活性剤の種類は、特に限定されるものではないが、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脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセルエーテル脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのポリオキシアルキレン付加物、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのオキシアルキレン重合体単体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンのジブロック型やトリブ

ロック型、ランダム型、交互型といった複数種のおキシアルキレンの共重合体が挙げられる。

[0027] ポリオキシエチレンポリオキシアルキレン共重合体、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、及びポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルは第1の界面活性剤として好適に使用することができ、中でもトリブロック型のポリオキシエチレンポリオキシアルキレン共重合体が最も好ましい。第1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用いてもよい。

[0028] 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ソルビタン脂肪酸エステル、及びポリエチレングリコールは第2の界面活性剤として好適に使用することができ、中でもポリオキシエチレンアルキルエーテル、さらに言えば直鎖状ポリオキシエチレンアルキルエーテルが最も好ましい。第2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用いてもよい。

[0029] 第1の界面活性剤のHLB (Hydrophile-Lipophile Balance) 値及び第2の界面活性剤のHLB値は特に限定されないが、良好な水溶解性が得られる点から、12以上であることが好ましい。第1の界面活性剤及び第2の界面活性剤のHLB値が12以上の場合には、第1の界面活性剤及び第2の界面活性剤が基板表面に残留しにくい。また、表面処理組成物の安定性が向上する。なお、ここでいうHLB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、 $20 \times \text{親水部の分子量の総和} / \text{親水部と疎水部の分子量の総和}$ 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。

[0030] <塩基性化合物>

本発明の表面処理組成物は塩基性化合物を含み、塩基性化合物の添加により表面処理組成物のpHは8以上に調整されている。先にも説明したとおり、表面処理組成物のpHが8以上の場合、さらに言えば9以上の場合には、

塩基性化合物によるエッチング作用が強まる結果、基板表面に荒れが生じやすくなる。しかし、上述した第1の界面活性剤及び第2の界面活性剤の作用により基板表面の荒れは抑制される。

[0031] 本発明の表面処理組成物で使用される塩基性化合物は特に制限されず、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、トリエチレントトラミン、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。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用いてもよい。

[0032] 表面処理組成物を用いて表面処理される基板がシリコンウェーハである場合、表面処理後の基板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、アルカリ金属塩又は第四級アンモニウム水酸化物であることが好ましく、より好ましくはアンモニア、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又は炭酸ナトリウムであり、さらに好ましくはアンモニア、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又は水酸化テトラエチルアンモニウム、最も好ましくはアンモニアである。

[0033] 表面処理組成物中の塩基性化合物の含有量は、表面処理組成物のpHが8以上となるような範囲であれば特に限定されないが、一般的には0.0001質量%~0.5質量%である。ただし、表面処理組成物を用いて表面処理される基板がシリコンウェーハである場合には、表面処理組成物中の塩基性

化合物の含有量は、0.0001質量%～0.5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.001質量%～0.25質量%である。塩基性化合物の含有量が上記範囲内の場合には、塩基性化合物によるエッチング作用が第1の界面活性剤及び第2の界面活性剤の働きにより適度に緩和される点で実用上の利点がある。

[0034] <水>

表面処理組成物中の水は、表面処理組成物中の他の成分を溶解又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。

[0035] <粒子成分>

表面処理組成物は粒子成分を含んでも良い。粒子成分は基板の表面を物理的に研磨する働きをする。

[0036] 使用される粒子成分の具体例としては、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、アルミナ、セリア、ジルコニア及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、基板の表面粗さがより低減されるため好ましい。

[0037] 表面処理組成物を半導体基板の研磨、特にシリコンウェーハの研磨に用いる場合、表面処理組成物に含まれる粒子成分はコロイダルシリカ又はフュームドシリカであることが好ましく、より好ましくはコロイダルシリカである。コロイダルシリカ又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、研磨により基板の表面に発生するスクラッチが減少する。粒子成分は、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。

[0038] 表面処理組成物を半導体基板の研磨、特にシリコンウェーハの研磨に用いる場合、表面処理組成物中の粒子成分は、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、より好ましくは10～40nmである。

[0039] 表面処理組成物を半導体基板の研磨、特にシリコンウェーハの研磨に用いる場合、表面処理組成物中の粒子成分の含有量は、0.01質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05質量%以上である。粒子成分の含有量が0.01質量%以上、さらに言えば0.05質量%以上の場合には、基板の研磨速度が向上する。

[0040] また、表面処理組成物中の粒子成分の含有量は、5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは1質量%以下である。粒子成分の含有量が5質量%以下、さらに言えば1質量%以下の場合には、表面処理組成物の分散安定性が向上する。

[0041] <濡れ剤>

表面処理組成物は濡れ剤をさらに含んでも良い。濡れ剤は、基板の表面を親水性に保つのに効果的である。基板表面の濡れ性が低下すると、基板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。基板上に異物が残留すると、基板の表面精度が低下する場合がある。

[0042] 使用され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など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-N-ビニルホルムアミドなどのビニルポリマー；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が挙げられる。基板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、基板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。

[0043] 使用される濡れ剤の重量平均分子量は、一般的には30,000～2,000,000である。ただし、表面処理組成物を半導体基板の研磨、特にシリコンウェーハの研磨に用いる場合、濡れ剤の重量平均分子量は、50,000～1,000,000であることが好ましい。濡れ剤の重量平均分子量

が1, 000, 000以下の場合には、表面処理組成物の分散安定性が向上する。濡れ剤の重量平均分子量が50, 000以上の場合には、基板表面に濡れ性を与える働きが十分に発揮される。

[0044] 表面処理組成物中の濡れ剤の含有量は、一般的には0.001～1質量%である。ただし、表面処理組成物を半導体基板の研磨、特にシリコンウェーハの研磨に用いる場合、濡れ剤の含有量は0.001～0.5質量%であることが好ましい。濡れ剤の含有量が0.5質量%以下の場合、表面処理組成物の分散安定性が向上する。濡れ剤の含有量が0.001質量%以上の場合、基板表面に濡れ性を与える働きが十分に発揮される。

[0045] 本発明の表面処理組成物は、研磨、リンス、洗浄、エッチングといった表面処理を基板に行うのに用いられるものであり、中でも基板表面の荒れが特に問題となる最終研磨工程、リンス工程又は洗浄工程で好ましく用いられる。

[0046] 本発明の表面処理組成物を用いて表面処理される基板は特に限定されないが、塩基性化合物によるエッチングにより生じる表面の荒れが問題となりやすい半導体基板や磁性体基板、さらに言えばシリコン基板、SiO₂基板、SOI (silicon on insulator) 基板、プラスチック基板、ガラス基板、石英基板が好適である。その中でも特に、平滑で精度の高い表面が必要とされるシリコンウェーハの表面処理において本発明の表面処理組成物は好ましく用いることができる。

[0047] 本発明の表面処理組成物は、上述した水以外の各成分を常法により水に溶解又は分散させることにより製造することができる。

[0048] 本発明の表面処理組成物は、以下の利点を有する。

[0049] 本発明の表面処理組成物は第1の界面活性剤と第2の界面活性剤を含有し、第2の界面活性剤の重量平均分子量が第1の界面活性剤の重量平均分子量の1/2倍以下であり、かつ、表面処理組成物中の第1の界面活性剤の含有量と第2の界面活性剤の含有量の合計が0.00001～0.1質量%である。そのため、本発明の表面処理組成物によれば、表面処理後の基板表面の

荒れを抑制することができる。従って、本発明の表面処理組成物は、基板の表面を研磨、リンス、洗浄又はエッチングする用途、中でも特に高い表面精度が求められるシリコンウェーハの表面を最終研磨する用途及び研磨後の基板表面をリンスする用途で好適に使用することができる。

[0050] 本発明の表面処理組成物は、以下のような実施形態として具体化されてもよい。

[0051] ・ 本発明の表面処理組成物は、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、表面処理組成物による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及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、トリエチレントトラミン六酢酸及びトリエチレント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）、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-ヒドロキシー-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシー-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-トリカルボン酸及び α -メチルホスホノコハク酸が含まれる。

[0052] ・ 本発明の表面処理組成物は、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。

[0053] [2] 本発明のキット

本発明のキットは、本発明の表面処理組成物を調製するためのものである。本発明のキットは、第1の界面活性剤と、第1の界面活性剤の重量平均分子量の1/2倍以下の重量平均分子量を有する第2の界面活性剤と、塩基性化合物とを含む。

[0054] キットの一形態としては、水希釈により表面処理組成物を調製することができる表面処理組成物の原液の形態がある。このような原液の形態であれば、製品として流通時の取扱い性に優れる。また、水希釈という簡便な方法で表面処理組成物を調製することも利点である。

[0055] キットの他の形態としては、表面処理組成物中の各成分をいくつかに分けて包装した多剤型キットがある。多剤型キットは、表面処理組成物中の各成分をそれぞれ別々に包装したものでもよいし、一部の成分については別の成分と混合した状態で包装したものでもよい。

[0056] [3] 本発明の表面処理方法

本発明の表面処理方法は、本発明の表面処理組成物を用いて基板を表面処理する方法、より具体的には基板を研磨、リンス、洗浄又はエッチングする方法である。本発明の表面処理組成物は、通常の基板の表面処理で用いられるのと同じ装置及び条件で 사용할 ことができる。

[0057] 本発明の表面処理方法は、以下のような実施形態として具体化されてもよい。

[0058] ・ 本発明の表面処理方法は、粒子成分を含有する表面処理組成物を用いて基板を研磨する方法であってもよい。この場合、研磨パッドを併せて使用してもよい。使用される研磨パッドは特に限定されないが、不織布タイプでもスウェードタイプでもよいし、あるいは粒子成分を含むものであっても粒子成分を含まないものであってもよい。

[0059] ・ 本発明の表面処理方法により基板を研磨又はリンスする場合、表面処理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。

[0060] ・ 本発明の表面処理方法による基板の研磨は、基板のダメージ層を改善

するための研磨であってもよいし、あるいは基板の表層を仕上げる最終研磨であってもよい。基板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、一般的には0.1～10時間である。基板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。

[0061] ・ 本発明の表面処理方法により基板を洗浄する場合、ブラシ、ダイヤモンドドレッサー又は超音波を併せて使用してもよい。

[0062] ・ 本発明の表面処理方法により基板を洗浄する場合、表面処理組成物の使用時の温度は特に限定されないが、10～90℃であることが好ましい。洗浄時間は通常で1時間以下である。

実施例

[0063] 次に、本発明の実施例及び比較例を説明する。

[0064] 第1の界面活性剤、第2の界面活性剤、塩基性化合物、粒子成分及び濡れ剤の全部又は一部をイオン交換水に混合して実施例1～15及び比較例1～10の表面処理組成物を調製した。実施例1～15及び比較例1～10の各表面処理組成物中の第1の界面活性剤及び第2の界面活性剤の詳細を表1に示す。なお、表1には示していないが、実施例1～15及び比較例1～10の表面処理組成物はいずれも、粒子成分として平均一次粒子径が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、pHは10.2とした。コロイダルシリカの平均一次粒子径の値は、Micromeritics社製の表面積測定装置FlowSorb II 2300を使って測定したものである。また、各表面処理組成物中の第1の界面活性剤の含有量と第2の界面活性剤の含有量の合計、並びに第1の界面活性剤の総炭素数と第2の界面活性剤の総炭素数の合計に対する第2の界面活性剤の総炭素数の割合についても表1に示す。

[0065] 実施例1～15及び比較例1～10の各表面処理組成物を用いて、シリコンウェーハの表面を表2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 $\langle 100 \rangle$ 、抵抗率が $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

[0066] 実施例1～15及び比較例1～10の各表面処理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”は比較例2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5%以上10%未満であったこと、“C”は5%未満であったこと、“D”は比較例2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。

[0067] 伝導型がP型、結晶方位が $\langle 100 \rangle$ 、抵抗率が $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 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1～15及び比較例1～10の各表面処理組成物を用いて表3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。

[0068]

[表1]

	第1の界面活性剤			第2の界面活性剤			第1の界面活性剤の含有量と第2の界面活性剤の含有量の合計[wt%]	第2の界面活性剤の総炭素数／第1の界面活性剤の総炭素数の合計[%]	ヘイズ	濡れ性
	種類	分子量	HLB値	種類	分子量	HLB値				
実施例 1	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	52	A	A
実施例 2	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	62	A	A
実施例 3	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	69	A	B
実施例 4	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	73	A	B
実施例 5	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	77	A	B
実施例 6	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.001	40	A	A
実施例 7	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.001	50	A	A
実施例 8	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.001	73	A	B
実施例 9	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.001	67	A	B
実施例 10	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	50	A	A
				C24PEO20	1308	15				
実施例 11	C24PEO20	1308	15	C10PEO10	598	15	0.0002	31	A	B
実施例 12	C24PEO20	1308	15	C10PEO10	598	15	0.0001	18	A	B
実施例 13	C10PEO10	598	15	PEG	200	20	0.0002	6	B	B
実施例 14	C12PEO15	846	15	C8PEO6	394	13	0.0001	36	A	B
実施例 15	PEO-PPO-PEO	16000	17	C24PEO20	1308	15	0.001	43	B	B
比較例 1	-	-	-	-	-	-	-	-	D	A
比較例 2	PEO-PPO-PEO	9000	16	-	-	-	0.001	0	D	A
比較例 3	PEO-PPO-PEO	9000	16	-	-	-	0.003	0	D	A
比較例 4	-	-	-	PEG	4000	20	0.0001	100	D	A
比較例 5	-	-	-	C10PEO5	378	12	0.0001	100	C	A
比較例 6	C12PEO40	1956	18	C12PEO30	1506	17	0.0002	20	D	C
比較例 7	C12PEO40	1956	18	C16PEO20	1122	16	0.0001	10	D	C
比較例 8	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.000009	73	C	A
比較例 9	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.13	80	D	C
比較例 10	C24PEO20	1308	15	C10PEO10	598	15	0.001	93	D	C

PEO-PPO-PEO: ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンのブロック共重合体
C8PEO6: ポリオキシエチレン(6)2-エチルヘキシルエーテル
C10PEO5: ポリオキシエチレン(5)デシルエーテル
C10PEO10: ポリオキシエチレン(10)デシルエーテル
C12PEO15: ポリオキシエチレン(15)ラウリルエーテル
C12PEO30: ポリオキシエチレン(30)ラウリルエーテル
C12PEO40: ポリオキシエチレン(40)ラウリルエーテル
C16PEO20: ポリオキシエチレン(20)セチルエーテル
C24PEO20: モノオレイン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン
PEG: ポリエチレングリコール

[表2]

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
表面処理組成物の温度：20℃
表面処理組成物の供給速度：0.5リットル／分(掛け流し使用)

[0070] [表3]

研磨機：卓上研磨機EJ-380IN(日本エングス株式会社製)
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
表面処理組成物の温度：20℃
表面処理組成物の供給速度：0.25リットル／分(掛け流し使用)

表1に示すように、実施例1～15においては比較例1～10に比べて、ヘイズレベルが低いことがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] 第1の界面活性剤、第2の界面活性剤、塩基性化合物及び水を含み、
pHが8以上である表面処理組成物であって、
前記第2の界面活性剤の重量平均分子量が前記第1の界面活性剤の重量平均分子量の1/2倍以下であり、かつ、前記第1の界面活性剤の含有量と前記第2の界面活性剤の含有量の合計が0.00001～0.1質量%であることを特徴とする表面処理組成物。
- [請求項2] 前記第1の界面活性剤の総炭素数と前記第2の界面活性剤の総炭素数の合計に対する前記第2の界面活性剤の総炭素数の割合が1～90%であることを特徴とする請求項1に記載の表面処理組成物。
- [請求項3] 前記第1の界面活性剤の重量平均分子量が500～20,000であることを特徴とする請求項1又は2に記載の表面処理組成物。
- [請求項4] 前記第1の界面活性剤及び前記第2の界面活性剤がいずれもノニオン性界面活性剤であ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表面処理組成物。
- [請求項5] さらに、粒子成分を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の表面処理組成物。
- [請求項6] 前記粒子成分が二酸化ケイ素であることを特徴とする請求項5に記載の表面処理組成物。
- [請求項7] さらに、濡れ剤を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の表面処理組成物。
- [請求項8] シリコンウェーハを表面処理する用途で用いられることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の表面処理組成物。
- [請求項9] 基板の表面を研磨又はリンスする用途で用いられることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の表面処理組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の表面処理組成物を調製するためのキットであって、
第1の界面活性剤と、前記第1の界面活性剤の重量平均分子量の1

／ 2 倍以下の重量平均分子量を有する第 2 の界面活性剤と、塩基性化合物とを含むことを特徴とするキット。

[請求項11] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の表面処理組成物を用いて基板の表面を研磨、洗浄、リンス又はエッチングすることを特徴とする表面処理方法。

[請求項12] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の表面処理組成物を用いて基板の表面を研磨又はリンスすることを特徴とする表面処理方法。

[請求項13] 前記基板がシリコンウェーハであることを特徴とする請求項 1 1 又は 1 2 に記載の表面処理方法。