明　細　書

発明の名称 ： 研磨用組成物及びその製造方法並びに研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は研磨用組成物及びその製造方法並びに研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造プロセスにおいては、単体シリコン（Ｓｉ）、シリコン化合物、金属等の研磨対象物を研磨する工程があり、例えば、金属や層間絶縁膜を高研磨速度で研磨することが要求される。金属や層間絶縁膜を研磨するために従来使用されている研磨用組成物には、砥粒及び酸化剤を含有しているものがある。例えば、特許文献１には、砥粒、酸化剤、保護膜形成剤、酸、及び水を含有する金属研磨用組成物が開示されている。また、特許文献２には、酸化剤、及び、表面のケイ素原子の少なくとも一部がアルミニウム原子に置換されているコロイダルシリカを含有する金属研磨用組成物が開示されている。さらに、特許文献３には、表面に有機酸を固定化したシリカ及び酸化剤を含有する研磨用組成物が開示されている。しかしながら、これら従来の研磨用組成物は、金属や層間絶縁膜の研磨速度に関するユーザーの要求を十分に満足するものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００９－１５２６４７号公報

特許文献2：特開２００７－２０７７８５号公報

特許文献3：特開２０１３－１３８０５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] そこで、本発明は上記のような従来技術が有する問題点を解決し、単体シリコン、シリコン化合物、金属等の研磨対象物、特にタングステンを含む研磨対象物を高研磨速度で研磨することが可能な研磨用組成物及びその製造方

法並びに研磨方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様に係る研磨用組成物は、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカと、過酸化水素と、塩とを含有し、塩が硝酸アンモニウム及び硫酸アンモニウムの少なくとも一つであることを要旨とする。

上記一態様に係る研磨用組成物においては、有機酸がスルホン酸であってもよい。

また、上記一態様に係る研磨用組成物は、ｐＨが５以下であってもよい。

[0006] さらに、上記一態様に係る研磨用組成物においては、塩の含有量が０．０１質量％以上５．０質量％以下であってもよい。

さらに、上記一態様に係る研磨用組成物においては、過酸化水素の含有量が０．０１質量％以上１０質量％以下であってもよい。

さらに、上記一態様に係る研磨用組成物は、タングステンの研磨に使用することができる。

[0007] また、本発明の他の態様に係る研磨方法は、上記一態様に係る研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨することを要旨とする。この研磨方法においては、研磨対象物がタングステンであってもよい。

さらに、本発明の他の態様に係る研磨用組成物の製造方法は、上記一態様に係る研磨用組成物を製造する方法であって、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカと、過酸化水素と、硝酸アンモニウム及び硫酸アンモニウムの少なくとも一つである塩と、液状媒体と、を混合することを含むことを要旨とする。

さらに、本発明の他の態様に係る基板は、上記一態様に係る研磨用組成物を用いて表面が研磨されたことを要旨とする。

さらに、本発明の他の態様に係る基板製造方法は、上記一態様に係る研磨用組成物を用いて基板の表面を研磨することを含むことを要旨とする。

発明の効果

[0008] 本発明の研磨用組成物及び研磨方法は、単体シリコン、シリコン化合物、金属等の研磨対象物、特にタングステンを含む研磨対象物を高研磨速度で研磨することができる。また、本発明の研磨用組成物の製造方法は、単体シリコン、シリコン化合物、金属等の研磨対象物、特にタングステンを含む研磨対象物を高研磨速度で研磨する研磨用組成物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の実施の形態を詳細に説明する。本実施形態の研磨用組成物は、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカと、過酸化水素と、塩とを含有する。そして、この塩は、硝酸アンモニウム及び硫酸アンモニウムの少なくとも一つである。この研磨用組成物は、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカと、過酸化水素と、硝酸アンモニウム及び硫酸アンモニウムの少なくとも一つである塩と、水、有機溶剤等の液状媒体と、を混合することによって製造することができる。

[0010] この研磨用組成物は、単体シリコン、シリコン化合物、金属等の研磨対象物を研磨する用途、例えば、半導体デバイスの製造プロセスにおいて半導体配線基板の単体シリコン、シリコン化合物、金属等を含んだ表面を研磨する用途に好適である。そして、タングステン（W）を研磨する用途に特に好適である。この研磨用組成物を用いて研磨を行えば、単体シリコン、シリコン化合物、金属等の研磨対象物、特にタングステンを含む研磨対象物を高研磨速度で研磨することができる。

[0011] 以下に、本実施形態の研磨用組成物について詳細に説明する。

１．表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカについて

１－１　有機酸の固定化について

表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカは、研磨用組成物において砥粒として機能する。コロイダルシリカの表面への有機酸の固定化は、例えば、コロイダルシリカの表面に有機酸の官能基を化学的に結合させることにより行われる。コロイダルシリカと有機酸を単に共存させただけでは、コロイダルシリカへの有機酸の固定化は果たされない。

[0012] 有機酸の一種であるスルホン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“Ｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｃｉｄ－ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌｉｚｅｄ ｓｉｌｉｃａ ｔｈｒｏｕｇｈ ｑｕａｎｔｉｔａｔｉｖｅ ｏｘｉｄａｔｉｏｎ ｏｆ ｔｈｉｏｌ ｇｒｏｕｐｓ”，Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．２４６－２４７（２００３）に記載の方法で行うことができる。具体的には、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のチオール基を有するシランカップリング剤をコロイダルシリカの表面のヒドロキシ基に反応させてカップリングさせた後に、過酸化水素でチオール基を酸化することにより、スルホン酸が表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。

[0013] あるいは、カルボン酸をコロイダルシリカの表面に固定化するのであれば、例えば、“Ｎｏｖｅｌ Ｓｉｌａｎｅ Ｃｏｕｐｌｉｎｇ Ａｇｅｎｔｓ Ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ ａ Ｐｈｏｔｏｌａｂｉｌｅ ２－Ｎｉｔｒｏｂｅｎｚｙｌ Ｅｓｔｅｒ ｆｏｒ Ｉｎｔｒｏｄｕｃｔｉｏｎ ｏｆ ａ Ｃａｒｂｏｘｙ Ｇｒｏｕｐ ｏｎ ｔｈｅ Ｓｕｒｆａｃｅ ｏｆ Ｓｉｌｉｃａ Ｇｅｌ”，Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ Ｌｅｔｔｅｒｓ，３，２２８－２２９（２０００）に記載の方法で行うことができる。具体的には、光反応性２－ニトロベンジルエステルを含むシランカップリング剤をコロイダルシリカの表面のヒドロキシ基に反応させてカップリングさせた後に、光照射することにより、カルボン酸が表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。

[0014] その他では、スルフィン酸、ホスホン酸等の有機酸をコロイダルシリカの表面に固定化してもよい。

通常のコロイダルシリカは、酸性条件下ではゼータ電位の値がゼロに近いため、酸性条件下ではコロイダルシリカの粒子同士が互いに電気的に反発せず、凝集を起こしやすい。これに対して、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカは、酸性条件下でもゼータ電位が比較的大きな値を有するように表面修飾されているため、酸性条件下においてもコロイダルシリカの粒子同士が互いに強く反発して良好に分散する。その結果、研磨用組成物の保存安

定性が向上する。

[0015] １－２　アスペクト比について

表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカのアスペクト比は、１．４未満であることが好ましく、１．３以下であることがより好ましく、１．２５以下であることがさらに好ましい。そうすれば、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に、砥粒の形状が原因となる表面欠陥が生じることを抑制することができる。

なお、このアスペクト比は、コロイダルシリカ粒子に外接する最小の長方形の長辺の長さを同じ長方形の短辺の長さで除することにより得られる値の平均値であり、走査型電子顕微鏡によって得たコロイダルシリカ粒子の画像から、一般的な画像解析ソフトウエアを用いて求めることができる。

[0016] １－３　平均一次粒子径について

表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカの平均一次粒子径は、５ｎｍ以上であることが好ましく、７ｎｍ以上であることがより好ましく、１０ｎｍ以上であることがさらに好ましい。また、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカの平均一次粒子径は、２００ｎｍ以下であることが好ましく、１５０ｎｍ以下であることがより好ましく、１００ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

[0017] このような範囲であれば、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上する。また、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に表面欠陥が生じることをより抑制することができる。

なお、コロイダルシリカの平均一次粒子径は、例えば、ＢＥＴ法で測定されるコロイダルシリカの比表面積に基づいて算出される。

[0018] １－４　平均二次粒子径について

表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカの平均二次粒子径は、１０ｎｍ以上であることが好ましく、１５ｎｍ以上であることがより好ましく、２０ｎｍ以上であることがさらに好ましい。また、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカの平均二次粒子径は、３００ｎｍ以下であることが好まし

く、２６０ｎｍ以下であることがより好ましく、２２０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

[0019] このような範囲であれば、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上する。また、研磨用組成物を用いて研磨した後の研磨対象物の表面に表面欠陥が生じることをより抑えることができる。

なお、ここでいう二次粒子とは、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカ（一次粒子）が研磨用組成物中で会合して形成する粒子をいい、この二次粒子の平均二次粒子径は、例えば動的光散乱法により測定することができる。

[0020] １－５ コロイダルシリカの含有量について

表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカの研磨用組成物全体における含有量は、０．００５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く、０．１質量％以上であることがさらに好ましい。このような範囲であれば、研磨対象物の研磨速度が向上する。

また、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカの研磨用組成物全体における含有量は、５０質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることがさらに好ましい。このような範囲であれば、研磨用組成物のコストを抑えることができる。

[0021] ２．塩について

本実施形態の研磨用組成物は、塩として、硝酸アンモニウム及び硫酸アンモニウムの少なくとも一つを含有している。研磨用組成物が硝酸アンモニウム及び硫酸アンモニウムの少なくとも一つを含有すると、研磨用組成物による単体シリコン、シリコン化合物、金属等の研磨対象物（特にタングステン）の研磨速度が向上する。

研磨用組成物全体における塩の含有量は、０．０１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く、０．１質量％以上であることがさらに好ましい。このような範囲であれば、研磨対象物の研磨速度がより向上する。

また、研磨用組成物全体における塩の含有量は、５．０質量％以下であることが好ましく、３．０質量％以下であることがより好ましく、２．５質量％以下であることがさらに好ましい。このような範囲であれば、研磨用組成物のコストを抑えることができる。

[0022] ３．過酸化水素について

本実施形態の研磨用組成物は、過酸化水素を含有している。過酸化水素の酸化作用によって研磨対象物の表面に酸化膜が形成されるため、研磨しやすくなる。

研磨用組成物全体における過酸化水素の含有量が多いほど、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上する。よって、研磨用組成物全体における過酸化水素の含有量は、０．０１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。

また、研磨用組成物全体における過酸化水素の含有量が少ないほど、研磨用組成物のコストを抑えることができる。また、研磨使用後の研磨用組成物の処理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる。よって、研磨用組成物全体における過酸化水素の含有量は、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましい。

[0023] ４．液状媒体について

液状媒体は、研磨用組成物の各成分（表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカ、過酸化水素、塩、添加剤等）を分散又は溶解するための分散媒又は溶媒として機能する。液状媒体としては水、有機溶剤があげられ、１種を単独で用いることができるし、２種以上を混合して用いることができるが、水を含有することが好ましい。ただし、各成分の作用を阻害することを防止するという観点から、不純物をできる限り含有しない水を用いることが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂に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純水や超純水、あるいは蒸留水が好ましい。

[0024] ５．添加剤について

研磨用組成物には、その性能を向上させるために、ｐＨ調整剤、酸化剤、

錯化剤、界面活性剤、水溶性高分子、防カビ剤等の各種添加剤を添加してもよい。

５－１　ｐＨ調整剤について

研磨用組成物のｐＨの値は、１以上であることが好ましく、１．５以上であることがより好ましく、２以上であることがさらに好ましい。研磨用組成物のｐＨの値が高いほど、取扱いが容易になる。また、研磨用組成物のｐＨの値が低くなるにしたがって、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカの溶解が生じにくくなるので、研磨用組成物のｐＨの値は、１２未満であることが好ましく、１１以下であることがより好ましく、１０以下であることがさらに好ましく、５以下であることが特に好ましい。

研磨用組成物のｐＨの値は、ｐＨ調整剤の添加により調整することができる。研磨用組成物のｐＨの値を所望の値に調整するために必要に応じて使用されるｐＨ調整剤は、酸及びアルカリのいずれであってもよく、また、無機化合物及び有機化合物のいずれであってもよい。

[0025] ｐＨ調整剤としての酸の具体例としては、無機酸や、カルボン酸、有機硫酸等の有機酸があげられる。無機酸の具体例としては、硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸、リン酸等があげられる。また、カルボン酸の具体例としては、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、乳酸等があげられる。さらに、有機硫酸の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、イセチオン酸等があげられる。これらの酸は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0026] ｐＨ調整剤としての塩基の具体例としては、アルカリ金属の水酸化物又はその塩、アルカリ土類金属の水酸化物又はその塩、水酸化第四級アンモニウ

ム又はその塩、アンモニア、アミン等があげられる。

アルカリ金属の具体例としては、カリウム、ナトリウム等があげられる。また、アルカリ土類金属の具体例としては、カルシウム、ストロンチウム等があげられる。さらに、塩の具体例としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、酢酸塩等があげられる。さらに、第四級アンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等があげられる。

[0027] 水酸化第四級アンモニウム化合物としては、水酸化第四級アンモニウム又はその塩を含み、具体例としては、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、水酸化テトラブチルアンモニウム等があげられる。

さらに、アミンの具体例としては、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、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、Ｎ－メチルピペラジン、グアニジン等があげられる。

[0028] これらの塩基は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの塩基の中でも、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、水酸化第四級アンモニウム化合物、及びアミンが好ましく、さらに、アンモニア、カリウム化合物、水酸化ナトリウム、水酸化第四級アンモニウム化合物、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸ナトリウムがより好ましい。

また、研磨用組成物には、塩基として、金属汚染防止の観点からカリウム化合物を含むことがさらに好ましい。カリウム化合物としては、カリウム水酸化物又はカリウム塩があげられ、具体的には水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、硫酸カリウム、酢酸カリウム、塩化カリウム等があ

げられる。

[0029] ５－２　酸化剤について

本実施形態の研磨用組成物には、所望により、過酸化水素とともに他種の酸化剤を添加してもよい。酸化剤の具体例としては、過酢酸、過炭酸塩、過酸化尿素、過塩素酸、過硫酸塩等があげられる。過硫酸塩の具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等があげられる。これら酸化剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの酸化剤の中でも、過硫酸塩、過酸化水素が好ましい。

[0030] ５－３　錯化剤について

研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度を向上させるために、研磨用組成物に錯化剤を添加してもよい。錯化剤は、研磨対象物の表面を化学的にエッチングする作用を有する。錯化剤の具体例としては、無機酸又はその塩、有機酸又はその塩、ニトリル化合物、アミノ酸、キレート剤等があげられる。これらの錯化剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらの錯化剤は、市販品を用いてもよいし合成品を用いてもよい。

[0031] 無機酸の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、炭酸、ホウ酸、テトラフルオロホウ酸、次亜リン酸、亜リン酸、リン酸、ピロリン酸等があげられる。

また、有機酸の具体例としては、カルボン酸、スルホン酸等があげられる。カルボン酸の具体例としては、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、乳酸、グリコール酸、グリセリン酸、安息香酸、サリチル酸等の一価カルボン酸や、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グルコン酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、フマル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸があげられる。また、スルホン酸の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスル

ホン酸、イセチオン酸等があげられる。

[0032] 錯化剤として、これらの無機酸又は有機酸の塩を用いることができるが、特に、弱酸と強塩基との塩、強酸と弱塩基との塩、又は弱酸と弱塩基との塩を用いた場合には、ｐＨの緩衝作用を期待することができる。このような塩の例としては、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸カリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、ピロリン酸カリウム、シュウ酸カリウム、クエン酸三ナトリウム、（＋）－酒石酸カリウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム等があげられる。

また、ニトリル化合物の具体例としては、アセトニトリル、アミノアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル等があげられる。

[0033] さらに、アミノ酸の具体例としては、グリシン、α－アラニン、β－アラニン、Ｎ－メチルグリシン、Ｎ，Ｎ－ジメチルグリシン、２－アミノ酪酸、ノルバリン、バリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、サルコシン、オルニチン、リシン、タウリン、セリン、トレオニン、ホモセリン、チロシン、ビシン、トリシン、３，５－ジヨードチロシン、β－（３，４－ジヒドロキシフェニル）アラニン、チロキシン、４－ヒドロキシプロリン、システイン、メチオニン、エチオニン、ランチオニン、シスタチオニン、シスチン、システイン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、Ｓ－（カルボキシメチル）システイン、４－アミノ酪酸、アスパラギン、グルタミン、アザセリン、アルギニン、カナバニン、シトルリン、δ－ヒドロキシリシン、クレアチン、ヒスチジン、１－メチルヒスチジン、３－メチルヒスチジン、トリプトファンがあげられる。

[0034] さらに、キレート剤の具体例としては、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン－Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチレンスルホン酸、トランスシクロヘキサンジアミン四酢酸、１，２－ジアミノプロパン四酢

酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、エチレンジアミンジ琥珀酸（ＳＳ体）、Ｎ－（２－カルボキシラートエチル）－Ｌ－アスパラギン酸、β－アラニンジ酢酸、２－ホスホノブタン－１，２，４－トリカルボン酸、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン－Ｎ，Ｎ’－ジ酢酸、１，２－ジヒドロキシベンゼン－４，６－ジスルホン酸等があげられる。

[0035] これらの中でも、無機酸又はその塩、カルボン酸又はその塩、及びニトリル化合物からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、研磨対象物に含まれる金属化合物との錯体構造の安定性の観点から、無機酸又はその塩がより好ましい。また、上述した各種の錯化剤として、ｐＨ調整機能を有するもの（例えば、各種の酸）を用いる場合には、当該錯化剤をｐＨ調整剤の少なくとも一部として利用してもよい。

[0036] 研磨用組成物全体における錯化剤の含有量の下限値は、少量でも効果を発揮するため特に限定されるものではない。ただし、錯化剤の含有量が多いほど研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上するので、研磨用組成物全体における錯化剤の含有量は、０．００１ｇ／Ｌ以上であることが好ましく、１ｇ／Ｌ以上であることがより好ましい。

また、研磨用組成物全体における錯化剤の含有量が少ないほど、研磨対象物の溶解が生じにくく研磨後の表面の平坦性が向上する。よって、研磨用組成物全体における錯化剤の含有量は、２０ｇ／Ｌ以下であることが好ましく、１５ｇ／Ｌ以下であることがより好ましい。

[0037] ５－４ 界面活性剤について

研磨用組成物には界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は、研磨後の研磨対象物の研磨表面に親水性を付与する作用を有しているので、研磨後の研磨対象物の洗浄効率を良好にし、汚れの付着等を抑制することができる。界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤のいずれも使用することができる。

[0038] 陰イ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酢酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル、アルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキル硫酸、アルキル硫酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンスルホコハク酸、アルキルスルホコハク酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、又はこれらの塩があげられる。

[0039] また、陽イオン性界面活性剤の具体例としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルアミン塩があげられる。

さらに、両性界面活性剤の具体例としては、アルキルベタイン、アルキルアミンオキシドがあげられる。

さらに、非イ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、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、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アミン、アルキルアルカノールアミドがあげられる。

[0040] これらの界面活性剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

研磨用組成物全体における界面活性剤の含有量が多いほど、研磨後の研磨対象物の洗浄効率がより向上するので、研磨用組成物全体における界面活性剤の含有量は０．０００１ｇ／Ｌ以上であることが好ましく、０．００１ｇ／Ｌ以上であることがより好ましい。

また、研磨用組成物全体における界面活性剤の含有量が少ないほど、研磨後の研磨対象物の研磨面への界面活性剤の残存量が低減され、洗浄効率がより向上するので、研磨用組成物全体における界面活性剤の含有量は１０ｇ／Ｌ以下であることが好ましく、１ｇ／Ｌ以下であることがより好ましい。

[0041] ５－５ 水溶性高分子について

研磨用組成物には水溶性高分子を添加してもよい。研磨用組成物に水溶性高分子を添加すると、研磨後の研磨対象物の表面粗さがより低減する（平滑となる）。

水溶性高分子の具体例としては、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリイソプレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、ポリビニルピロリドン、イソプレンスルホン酸とアクリル酸の共重合体、ポリビニルピロリドンポリアクリル酸共重合体、ポリビニルピロリドン酢酸ビニル共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩、ジアリルアミン塩酸塩二酸化硫黄共重合体、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースの塩、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、プルラン、キトサン、及びキトサン塩類があげられる。これらの水溶性高分子は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0042] 研磨用組成物全体における水溶性高分子の含有量が多いほど、研磨対象物の研磨面の表面粗さがより低減するので、研磨用組成物全体における水溶性高分子の含有量は、０．０００１ｇ／Ｌ以上であることが好ましく、０．００１ｇ／Ｌ以上であることがより好ましい。

また、研磨用組成物全体における水溶性高分子の含有量が少ないほど、研磨対象物の研磨面への水溶性高分子の残存量が減少するので、研磨用組成物全体における水溶性高分子の含有量は、１０ｇ／Ｌ以下であることが好ましく、５ｇ／Ｌ以下であることがより好ましい。

[0043] ５－６　防カビ剤、防腐剤について

研磨用組成物には防カビ剤、防腐剤を添加してもよい。防カビ剤、防腐剤の具体例としては、イソチアゾリン系防腐剤（例えば２－メチル－４－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）、パラオキシ安息香酸エステル類、フェノキシエタノールがあげられる。これらの防カビ剤、防腐剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0044] ６．研磨用組成物の製造方法について

本実施形態の研磨用組成物の製造方法は特に限定されるものではなく、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカと、過酸化水素と、硝酸アンモニウム及び硫酸アンモニウムの少なくとも一つである塩と、所望により各種添加剤とを、水等の液状媒体中で攪拌、混合することによって製造することができる。

混合時の温度は特に限定されるものではないが、１０℃以上４０℃以下が好ましく、溶解速度を向上させるために加熱してもよい。また、混合時間も特に限定されない。

[0045] ７．研磨対象物について

研磨対象物の種類は特に限定されるものではないが、単体シリコン、シリコン化合物、金属等があげられる。単体シリコン及びシリコン化合物は、シリコン含有材料を含む層を有する研磨対象物である。

金属としては、例えば、タングステン、銅、アルミニウム、ハフニウム、コバルト、ニッケル、チタン、タンタル、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム等があげられる。これらの金属は、合金又は金属化合物の形態で含まれていてもよい。これらの金属の中ではタングステンが好ましい。

[0046] また、単体シリコンとしては、例えば単結晶シリコン、多結晶シリコン（ポリシリコン）、アモルファスシリコン等があげられる。さらに、シリコン化合物としては、例えば窒化ケイ素、二酸化ケイ素、炭化ケイ素等があげられる。シリコン化合物膜には、比誘電率が３以下の低誘電率膜が含まれる。これらのシリコン化合物の中では、窒化ケイ素、二酸化ケイ素が好ましい。

[0047] ８．研磨方法について

研磨装置の構成は特に限定されるものではないが、例えば、研磨対象物を有する基板等を保持するホルダーと、回転速度を変更可能なモータ等の駆動部と、研磨パッド（研磨布）を貼り付け可能な研磨定盤と、を備える一般的な研磨装置を使用することができる。

研磨パッドとしては、一般的な不織布、ポリウレタン、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、液状の研磨用組成物が溜まるような溝加工が施されているものを使用することができる。

研磨条件は特に制限はなく、例えば、研磨定盤の回転速度は、１０ｍｉｎ$^{-1}$以上５００ｍｉｎ$^{-1}$以下とすることができる。また、研磨対象物を有する基板に負荷する圧力（研磨圧力）は、０．７ｋＰａ以上６９ｋＰａ以下とすることができる。

[0048] また、研磨パッドに研磨用組成物を供給する方法も特に限定されるものではなく、例えば、ポンプ等で連続的に供給する方法が採用される。研磨用組成物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い。なお、研磨対象物の研磨においては、本実施形態の研磨用組成物の原液をそのまま用いて研磨を行ってもよいが、原液を水等の希釈液で例えば１０倍以上に希釈した研磨用組成物の希釈物を用いて研磨を行ってもよい。

研磨終了後、基板を例えば流水で洗浄し、スピンドライヤ等により基板上に付着した水滴を払い落として乾燥させることにより、例えばタングステンを含む層を有する基板が得られる。

[0049] このように、本実施形態の研磨用組成物は、基板の研磨の用途に用いることができる。すなわち、本実施形態の研磨用組成物を用いて基板の表面を研磨することを含む方法により、基板の表面を高研磨速度で研磨して、基板を製造することができる。基板としては、例えば、単体シリコン、シリコン化合物、金属等を含む層を有するシリコンウェーハがあげられる。

[0050] 〔実施例〕

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

表面にスルホン酸を固定化したコロイダルシリカと、過酸化水素と、硝酸アンモニウム又は酢酸アンモニウムである塩と、ｐＨ調整剤である硝酸と、液状媒体である水とを混合して、実施例１及び比較例１，２の研磨用組成物を製造した。

この際、表１に示されるように、実施例１においては、塩として硝酸アンモニウムを使用し、比較例１においては、塩として酢酸アンモニウムを使用し、比較例２においては、塩を添加しなかった。

[0051] また、表面にスルホン酸を固定化したコロイダルシリカの研磨用組成物全体における含有量は、表１に示されるように、実施例１及び比較例１においては４質量％であり、比較例２においては６質量％である。

表面にスルホン酸を固定化したコロイダルシリカの平均一次粒子径は、実施例１及び比較例１，２のいずれにおいても３２ｎｍであり、平均二次粒子径はいずれにおいても７０ｎｍである。

さらに、ｐＨ調整剤により調整した研磨用組成物のｐＨの値は、実施例１及び比較例１，２のいずれにおいても２．１である。さらに、研磨用組成物全体における過酸化水素の含有量は、実施例１及び比較例１，２のいずれにおいても４．６５ｇ／ｋｇ（０．４６５質量％）である。

[0052] 実施例１及び比較例１，２のうちいずれかの研磨用組成物を用いて、下記の研磨条件１又は研磨条件２で直径２００ｍｍのウェーハの研磨を行った（表１の研磨試験例１～６を参照）。研磨に供したウェーハは、タングステン膜付きシリコンウェーハ及び二酸化ケイ素膜（テトラエトキシシラン膜）付シリコンウェーハである。なお、下記の表１においては、タングステン膜付きシリコンウェーハを「Ｗ」、二酸化ケイ素膜（テトラエトキシシラン膜）付シリコンウェーハを「ＴＥＯＳ」と示した。

[0053] （研磨条件１）

研磨装置：２００ｍｍウェーハ用片面ＣＭＰ研磨機

研磨パッド：ポリウレタン製研磨パッド

研磨圧力：１２．４ｋＰａ

研磨定盤の回転速度：９７ｍｉｎ$^{-1}$

キャリアの回転速度：１００ｍｉｎ$^{-1}$

研磨用組成物の供給量：２００ｍＬ／ｍｉｎ

研磨時間：６０秒

[0054] （研磨条件２）

研磨装置：２００ｍｍウェーハ用片面ＣＭＰ研磨機

研磨パッド：ポリウレタン製研磨パッド

研磨圧力：２０．７ｋＰａ

研磨定盤の回転速度：９７ｍｉｎ$^{-1}$

キャリアの回転速度：１００ｍｉｎ$^{-1}$

研磨用組成物の供給量：２００ｍＬ／ｍｉｎ

研磨時間：６０秒

[0055] タングステン膜付きシリコンウェーハについては、直流４探針法を原理とするシート抵抗測定器を用いて、研磨前と研磨後のタングステン膜の厚さを測定した。そして、膜厚差と研磨時間から、タングステンの研磨速度を算出した。二酸化ケイ素膜（テトラエトキシシラン膜）付シリコンウェーハについては、光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前と研磨後の二酸化ケイ素膜の厚さを測定した。そして、膜厚差と研磨時間から、二酸化ケイ素の研磨速度を算出した。結果を表１に示す。

[0056]

[表1]

	研磨用組成物	コロイダルシリカの濃度[質量%]	塩		pH調整剤[質量%]	pH	研磨条件	研磨速度[nm/min]	
			種類	濃度[質量%]				W	TEOS
研磨試験例1	実施例1	4	硝酸アンモニウム	2	0.1	2.1	1	25.6	56.2
研磨試験例2	実施例1	4	硝酸アンモニウム	2	0.1	2.1	2	48.2	112.2
研磨試験例3	比較例1	4	酢酸アンモニウム	2	1.6	2.1	1	19.0	56.7
研磨試験例4	比較例1	4	酢酸アンモニウム	2	1.6	2.1	2	42.3	105.0
研磨試験例5	比較例2	6	なし	-	0.1	2.1	1	24.3	39.7
研磨試験例6	比較例2	6	なし	-	0.1	2.1	2	44.4	72.6

[0057] 表１に示す研磨試験例１～６の結果から、実施例１の研磨用組成物を用いて研磨を行うと、いずれのウェーハにおいても、比較例１，２の研磨用組成物を用いた場合よりも高研磨速度で研磨を行うことができることが分かる。

また、実施例１の研磨用組成物は、比較例１及び２に比べて、タングステンの研磨速度が大きいことが分かる。

[0058] 次に、別の研磨用組成物を製造した。すなわち、表面にスルホン酸を固定化したコロイダルシリカと、過酸化水素と、硝酸アンモニウムである塩と、ｐＨ調整剤であるマレイン酸と、液状媒体である水とを混合して、実施例１１～１４及び比較例１１，１２の研磨用組成物を製造した。

この際、表２に示されるように、実施例１１～１３においては、塩として硝酸アンモニウムを使用し、実施例１４においては、塩として硫酸アンモニウムを使用し、比較例１１，１２においては、塩を使用しなかった。

[0059] また、表面にスルホン酸を固定化したコロイダルシリカの研磨用組成物全体における含有量は、表２に示されるように、実施例１１～１４及び比較例１１，１２のいずれにおいても６質量％である。

表面にスルホン酸を固定化したコロイダルシリカの平均一次粒子径は、実施例１１～１４及び比較例１１，１２のいずれにおいても３２ｎｍであり、平均二次粒子径はいずれにおいても７０ｎｍである。

さらに、ｐＨ調整剤により調整した研磨用組成物のｐＨの値は、表２に示す通りである。さらに、研磨用組成物全体における過酸化水素の含有量は、実施例１１～１４及び比較例１１，１２のいずれにおいても２．１７ｇ／Ｌ（０．２１３質量％）である。

[0060] 実施例１１～１４及び比較例１１，１２の研磨用組成物を用いて、下記の研磨条件３で直径３００ｍｍのウェーハの研磨を行った（表２の研磨試験例１１～１６を参照）。研磨に供したウェーハは、タングステン膜付きシリコンウェーハ、二酸化ケイ素膜（テトラエトキシシラン膜）付シリコンウェーハ、及び窒化ケイ素膜付きシリコンウェーハである。なお、下記の表２においては、タングステン膜付きシリコンウェーハを「Ｗ」、二酸化ケイ素膜（テトラエトキシシラン膜）付シリコンウェーハを「ＴＥＯＳ」、窒化ケイ素膜付きシリコンウェーハを「ＳｉＮ」と示した。

[0061] （研磨条件３）

研磨装置：３００ｍｍウェーハ用片面ＣＭＰ研磨機

研磨パッド：ポリウレタン製研磨パッド

研磨圧力：１０．３ｋＰａ

研磨定盤の回転速度：９３ｍｉｎ$^{-1}$

キャリアの回転速度：８７ｍｉｎ$^{-1}$

研磨用組成物の供給量：２００ｍＬ／ｍｉｎ

研磨時間：６０秒

[0062] タングステン膜付きシリコンウェーハについては、直流４探針法を原理とするシート抵抗測定器を用いて、研磨前と研磨後のタングステン膜の厚さを測定した。そして、膜厚差と研磨時間から、タングステンの研磨速度を算出した。二酸化ケイ素膜（テトラエトキシシラン膜）付シリコンウェーハ及び窒化ケイ素膜付きシリコンウェーハについては、光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前と研磨後の各膜の厚さを測定した。そして、膜厚差と研磨時間から、二酸化ケイ素及び窒化ケイ素の研磨速度をそれぞれ算出した。結果を表２に示す。

[0063]

[表2]

	研磨用組成物	コロイダルシリカの濃度[質量%]	塩		pH	研磨条件	研磨速度[nm/min]		
			種類	濃度[質量%]			W	TEOS	SiN
研磨試験例11	実施例11	6	硝酸アンモニウム	0.5	4.3	3	18.3	32.5	23.4
研磨試験例12	実施例12	6	硝酸アンモニウム	0.5	3.1	3	20.1	39.5	31.0
研磨試験例13	実施例13	6	硝酸アンモニウム	1	4.3	3	21.6	39.7	23.7
研磨試験例14	実施例14	6	硫酸アンモニウム	1	5.0	3	15.4	35.6	27.1
研磨試験例15	比較例11	6	なし	-	4.3	3	3.1	6.3	19.7
研磨試験例16	比較例12	6	なし	-	5.0	3	2.0	4.2	2.5

[0064] 表２に示す研磨試験例１１～１６の結果から、実施例１１～１４の研磨用組成物を用いて研磨を行うと、いずれのシリコンウェーハにおいても、比較例１１，１２の研磨用組成物を用いた場合よりも高研磨速度で研磨を行うこ

とができることが分かる。また、実施例１１～１４の研磨用組成物は、比較例１１，１２の研磨用組成物に比べて、タングステンの研磨速度が大きいことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカと、過酸化水素と、塩とを含有し、前記塩が硝酸アンモニウム及び硫酸アンモニウムの少なくとも一つである研磨用組成物。

[請求項2] 前記有機酸がスルホン酸である請求項１に記載の研磨用組成物。

[請求項3] ｐＨが５以下である請求項１又は請求項２に記載の研磨用組成物。

[請求項4] 前記塩の含有量が０．０１質量％以上５．０質量％以下である請求項１～３のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

[請求項5] 前記過酸化水素の含有量が０．０１質量％以上１０質量％以下である請求項１～４のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

[請求項6] タングステンの研磨用である請求項１～５のいずれか一項に記載の研磨用組成物。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨する研磨方法。

[請求項8] 前記研磨対象物がタングステンである請求項７に記載の研磨方法。

[請求項9] 請求項１～６のいずれか一項に記載の研磨用組成物を製造する方法であって、前記コロイダルシリカと前記過酸化水素と前記塩と液状媒体とを混合することを含む研磨用組成物の製造方法。

[請求項10] 請求項１～６のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて表面が研磨された基板。

[請求項11] 請求項１～６のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて基板の表面を研磨することを含む基板製造方法。