



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111511870 B

(45) 授权公告日 2022.05.06

(21) 申请号 201880083779.4

(22) 申请日 2018.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111511870 A

(43) 申请公布日 2020.08.07

(30) 优先权数据
2017-253993 2017.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/047344 2018.12.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/131545 JA 2019.07.04

(73) 专利权人 花王株式会社
地址 日本国东京都

(72) 发明人 内田洋平

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 王永红

(51) Int.Cl.

G09K 3/14 (2006.01)

H01L 21/3105 (2006.01)

B24B 37/00 (2012.01)

B24B 37/04 (2012.01)

(56) 对比文件

JP 2007103485 A, 2007.04.19

JP 2017190381 A, 2017.10.19

CN 101375376 A, 2009.02.25

JP 2009260236 A, 2009.11.05

JP 2017190381 A, 2017.10.19

CN 101375376 A, 2009.02.25

JP 2009260236 A, 2009.11.05

JP 2010272733 A, 2010.12.02

JP 2016127268 A, 2016.07.11

CN 102585765 A, 2012.07.18

CN 101437912 A, 2009.05.20

审查员 范海滨

权利要求书3页 说明书23页

(54) 发明名称

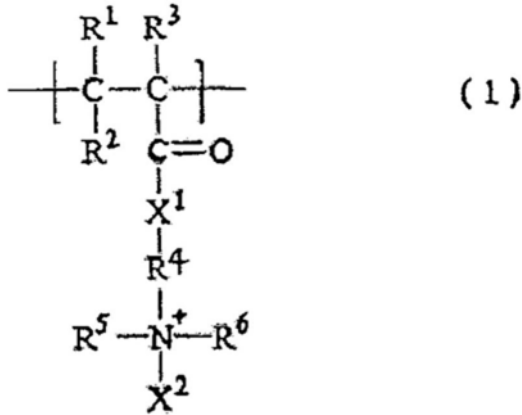
氧化硅膜用研磨液组合物

(57) 摘要

本发明的氧化硅膜用研磨液组合物含有氧化铈粒子、水溶性高分子化合物及水系介质，上述水溶性高分子化合物是包含甜菜碱结构的水溶性高分子化合物(其中，羧基甜菜碱均聚物、磺基甜菜碱均聚物除外)。上述水溶性高分子化合物优选为含有结构单元A和结构单元B的水溶性高分子化合物，所述结构单元A包含甜菜碱结构，所述结构单元B是上述结构单元A以外的结构单元，且含有伯氨基、仲氨基、叔氨基、季铵基及它们的盐中的至少1种基团。

1. 一种氧化硅膜用研磨液组合物,其含有氧化铈粒子、水溶性高分子化合物及水系介质,所述水溶性高分子化合物的含量为0.0005质量%以上且1.0质量%以下,所述氧化铈粒子与所述水溶性高分子化合物的质量比、即氧化铈粒子/水溶性高分子化合物为0.1以上且500以下,

所述水溶性高分子化合物是包含下述式(1)所表示的结构单元a的均聚物,其重均分子量为1000以上且3000000以下,



所述式(1)中,

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 相同或不同,表示氢原子、甲基或乙基,

R^4 表示 $-\text{Y}^1-\text{OPO}_3^--\text{Y}^2-$,

Y^1 、 Y^2 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的亚烷基,

R^5 、 R^6 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的烃基,

X^1 表示O或 NR^7 ,

R^7 表示氢原子或碳数1以上且4以下的烃基,

X^2 表示碳数1以上且4以下的烃基。

2. 根据权利要求1所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述水溶性高分子化合物的重均分子量为10000以上且1000000以下。

3. 根据权利要求1或2所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述研磨液组合物中的所述水溶性高分子化合物的含量为0.0005质量%以上且为0.7质量%以下。

4. 根据权利要求1或2所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述研磨液组合物中的所述氧化铈粒子与所述水溶性高分子化合物的质量比、即氧化铈粒子/水溶性高分子化合物为1.0以上且200以下。

5. 根据权利要求1或2所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述研磨液组合物所含有的所述氧化铈粒子的含量为0.01质量%以上且10质量%以下。

6. 根据权利要求1或2所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述研磨液组合物所含有的所述氧化铈粒子的含量为0.1质量%以上且5质量%以下。

7. 根据权利要求1或2所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其还含有阴离子性高分子化合物。

8. 根据权利要求7所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述阴离子性高分子化合物含有选自羧基、磺酸基、磷酸基、膦酸基及它们的盐的阴离子性基团。

9. 根据权利要求7所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述阴离子性高分子化合物

为选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯膦酸、聚乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸与单甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯的共聚物、具有阴离子基团的(甲基)丙烯酸酯与单甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯的共聚物、(甲基)丙烯酸烷基酯与(甲基)丙烯酸及单甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯的共聚物、(甲基)丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸即AMPS的共聚物、它们的碱金属盐及它们的铵盐的至少1种。

10. 根据权利要求7所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述阴离子性高分子化合物为选自聚乙烯膦酸、聚乙烯磺酸、聚丙烯酸、(甲基)丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸即AMPS的共聚物及它们的铵盐的至少1种。

11. 根据权利要求7所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述阴离子性高分子化合物的重均分子量为1000以上且550万以下。

12. 根据权利要求7所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述阴离子性高分子化合物的重均分子量为5000以上且100万以下。

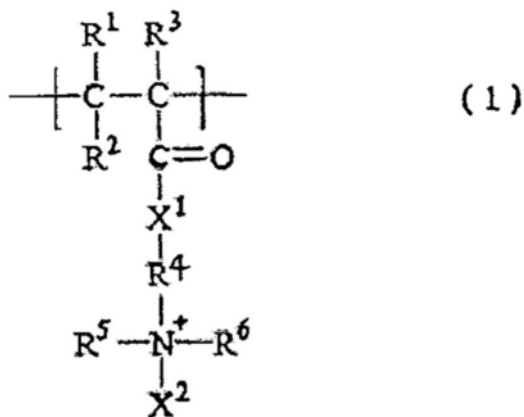
13. 根据权利要求7所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述研磨液组合物所含有的所述阴离子性高分子化合物的含量为0.001质量%以上且5质量%以下。

14. 根据权利要求7所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述研磨液组合物所含有的所述阴离子性高分子化合物的含量为0.0025质量%以上且2质量%以下。

15. 根据权利要求7所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述研磨液组合物所含有的所述阴离子性高分子化合物的含量相对于所述氧化铈粒子的含量的比、即氧化铈粒子/阴离子性高分子化合物为0.05以上且500以下。

16. 根据权利要求7所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中,所述研磨液组合物所含有的所述阴离子性高分子化合物的含量相对于所述氧化铈粒子的含量的比、即氧化铈粒子/阴离子性高分子化合物为0.12以上且150以下。

17. 一种研磨液套组,其是用于制备氧化硅膜用研磨液组合物的研磨液套组,其含有:
第一液,其是使氧化铈粒子分散于水系介质而成的;以及
第二液,其收纳于与收纳所述第一液的容器不同的容器,且含有水系介质,
所述第一液及所述第二液中的任一者或两者还含有水溶性高分子化合物,
所述水溶性高分子化合物是包含下述式(1)所表示的结构单元a的均聚物,其重均分子量为1000以上且3000000以下,



所述式(1)中,

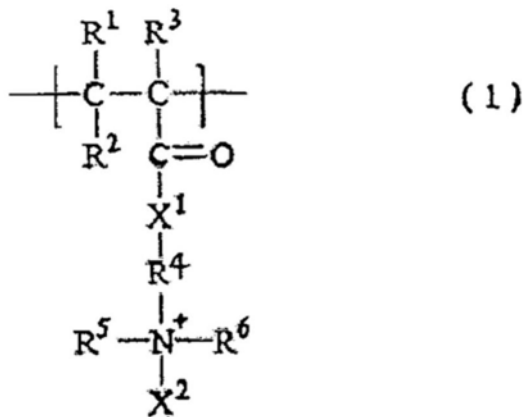
R¹~R³相同或不同,表示氢原子、甲基或乙基,

R^4 表示 $-Y^1-OP(O)_3^-Y^2-$,
 Y^1 、 Y^2 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的亚烷基,
 R^5 、 R^6 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的烃基,
 X^1 表示O或 NR^7 ,
 R^7 表示氢原子或碳数1以上且4以下的烃基,
 X^2 表示碳数1以上且4以下的烃基。

18. 一种氧化硅膜研磨用添加剂组合物,其与使氧化铈粒子分散于水系介质而成的分散液一起使用,

所述氧化硅膜研磨用添加剂组合物含有水系介质及溶解于所述水系介质中的水溶性高分子化合物,

所述水溶性高分子化合物是包含下述式(1)所表示的结构单元a的均聚物,其重均分子量为1000以上且3000000以下,



所述式(1)中,
 $R^1 \sim R^3$ 相同或不同,表示氢原子、甲基或乙基,
 R^4 表示 $-Y^1-OP(O)_3^-Y^2-$,
 Y^1 、 Y^2 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的亚烷基,
 R^5 、 R^6 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的烃基,
 X^1 表示O或 NR^7 ,
 R^7 表示氢原子或碳数1以上且4以下的烃基,
 X^2 表示碳数1以上且4以下的烃基。

19. 一种半导体装置的制造方法,其包括:使用权利要求1~16中任一项所述的氧化硅膜用研磨液组合物研磨氧化硅膜的步骤。

20. 一种氧化硅膜的研磨方法,其包括:使用权利要求1~16中任一项所述的氧化硅膜用研磨液组合物研磨氧化硅膜的步骤,所述氧化硅膜是在半导体装置的制造过程中形成的绝缘膜。

21. 根据权利要求20所述的氧化硅膜的研磨方法,其中,所述步骤为对氮化硅膜上的氧化硅膜进行研磨的步骤。

氧化硅膜用研磨液组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化硅膜用研磨液组合物、用于制备其的研磨套组及氧化硅膜研磨用添加剂组合物、以及使用该氧化硅膜用研磨液组合物的半导体装置的制造方法及凹凸阶差面的研磨方法。

背景技术

[0002] 化学机械研磨 (CMP) 技术是指如下技术:在使要加工的被研磨基板的表面与研磨垫接触的状态下,一面将研磨液组合物供给至它们的接触部位,一面使被研磨基板及研磨垫相对地移动,由此使被研磨基板的表面凹凸部分产生化学反应,并且机械性地去除而平坦化。

[0003] 目前,在半导体元件的制造步骤中,在进行层间绝缘膜的平坦化、浅沟槽元件分离结构(以下也称为“元件分离结构”)的形成、以及插塞及嵌入金属配线的形成等时,该CMP技术成为必需的技术。近年来,半导体元件的多层化、高精细化飞快发展,期望平坦性更良好、且能够高速研磨。

[0004] 专利文献1中,以确保氧化硅膜的高研磨速度与减少刮痕为目的,公开有一种CMP用的研磨剂,其含有特定的甜菜碱结构化合物或该甜菜碱结构化合物的聚合物。专利文献2中公开有一种组合物,其是适合于钨等金属成分的研磨的CMP组合物,且含有季铵化合物(例如季铵取代聚合物)等氨基化合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2009-260236号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2015-195391号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 但是,期望提供一种研磨剂组合物,其较使用专利文献1等所公开的现有的氧化硅膜用的研磨液组合物的情形能更高速地研磨氧化硅膜。

[0011] 本发明提供一种能高速研磨氧化硅膜的氧化硅膜用研磨液组合物、用于制备其的研磨套组及氧化硅膜研磨用添加剂组合物、以及使用该氧化硅膜用研磨液组合物的半导体装置的制造方法及凹凸阶差面的研磨方法。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明的氧化硅膜用研磨液组合物涉及如下氧化硅膜用研磨液组合物,其含有氧化铈粒子、水溶性高分子化合物及水系介质,且上述水溶性高分子化合物是包含甜菜碱结构的水溶性高分子化合物(但羧基甜菜碱均聚物、磺基甜菜碱均聚物除外)。

[0014] 本发明的用于制备氧化硅膜用研磨液组合物的研磨液套组涉及如下研磨套组,其含有:

- [0015] 第一液,其是使氧化铈粒子分散于水系介质而成的;以及
- [0016] 第二液,其收纳于与收纳上述第一液的容器不同的容器,且含有水系介质,
- [0017] 上述第一液及上述第二液中的任一者或两者还含有水溶性高分子化合物,
- [0018] 上述水溶性高分子化合物是包含甜菜碱结构的水溶性高分子化合物(但羧基甜菜碱均聚物、磺基甜菜碱均聚物除外)。
- [0019] 本发明的氧化硅膜研磨用添加剂组合物涉及如下氧化硅膜研磨用添加剂组合物,其是与使氧化铈粒子分散于水系介质而成的分散液一起使用者,
- [0020] 含有水系介质及溶解于上述水系介质中的水溶性高分子化合物,且
- [0021] 上述水溶性高分子化合物是包含甜菜碱结构的水溶性高分子化合物(但羧基甜菜碱均聚物、磺基甜菜碱均聚物除外)。
- [0022] 本发明的半导体装置的制造方法包括使用本发明的氧化硅膜用研磨液组合物研磨氧化硅膜的步骤。
- [0023] 本发明的氧化硅膜的研磨方法包括使用本发明的氧化硅膜用研磨液组合物研磨氧化硅膜的步骤,且上述氧化硅膜是于半导体装置的制造过程中形成的绝缘膜。
- [0024] 发明的效果
- [0025] 若将使用本发明的氧化硅膜用研磨液组合物、研磨套组或氧化硅膜研磨用添加剂组合物而制备的本发明的氧化硅膜用研磨液组合物用于氧化硅膜的研磨,则能够高速研磨氧化硅膜。因此,使用本发明的氧化硅膜用研磨液组合物的半导体装置的制造方法及氧化硅膜的研磨方法能有助于提高半导体装置的生产性。

具体实施方式

- [0026] 本发明在一个方案中涉及一种氧化硅膜用研磨液组合物,其含有氧化铈粒子、水溶性高分子化合物及水系介质,且上述水溶性高分子化合物是包含甜菜碱结构的水溶性高分子化合物(其中,羧基甜菜碱均聚物、磺基甜菜碱均聚物除外)。若将本发明的氧化硅膜用研磨液组合物(以下,也有时简称为“本发明的研磨液组合物”)用于氧化硅膜的研磨,则能够高速研磨氧化硅膜。
- [0027] 本案中,所谓甜菜碱结构是表示于同一分子内具有正电荷与负电荷而电荷被中和的结构。上述甜菜碱结构优选为于不相邻的位置具有上述正电荷与负电荷,并且,优选为在间隔1个以上的原子的位置具有上述正电荷与负电荷。另外,所谓羧基甜菜碱均聚物是指含有包含羧基甜菜碱结构的结构单元的均聚物,所谓羧基甜菜碱结构是指甜菜碱结构的负电荷由解离的羧基产生。所谓磺基甜菜碱均聚物是指含有包含磺基甜菜碱结构的结构单元的均聚物,所谓磺基甜菜碱结构是指甜菜碱结构的负电荷由解离的磺酸基产生。
- [0028] [氧化铈粒子]
- [0029] 本发明的研磨液组合物含有氧化铈粒子(CeO_2 粒子)作为研磨粒。关于上述氧化铈粒子的制法,无特别限定,可使用将通过湿式合成所获得的铈化合物进行烧成、粉碎而获得的粉碎氧化铈及通过溶胶凝胶法等积层(build-up)过程所获得的胶体氧化铈等作为上述氧化铈粒子。本发明中,氧化铈粒子也可为以氧化铈为主成分的复合氧化物粒子等。
- [0030] 就提高氧化硅膜的研磨速度的观点而言,本发明的研磨液组合物所含有的上述氧化铈粒子的含量优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质

量%以上,更进一步优选为0.15质量%以上,更进一步优选为0.2质量%以上,并且,就抑制研磨损伤发生的观点而言,优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为7质量%以下,更进一步优选为6质量%以下,更进一步优选为5质量%以下。

[0031] 就提高氧化硅膜的研磨速度的观点而言,氧化铈粒子的平均一次粒径优选为5nm以上,更优选为10nm以上,进一步优选为15nm以上,并且,就抑制研磨损伤发生的观点而言,优选为300nm以下,更优选为250nm以下,进一步优选为200nm以下。

[0032] 此处,平均一次粒径(nm)是指使用通过BET(氮吸附)法所算出的比表面积 $S(m^2/g)$ 利用下述式所算出的粒径(真球换算)。

[0033] 平均一次粒径(nm) = $820/S$

[0034] 就确保氧化硅膜的研磨速度的观点而言,本发明的研磨液组合物所含有的上述氧化铈粒子的平均微晶直径优选为5nm以上,更优选为10nm以上,进一步优选为15nm以上,并且,就抑制研磨损伤发生的观点而言,优选为100nm以下,更优选为80nm以下,进一步优选为50nm以下。

[0035] 就提高研磨速度的观点而言,本发明的研磨液组合物所含有的上述氧化铈粒子的体积平均粒径(D50)优选为10nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为30nm以上,更进一步优选为50nm以上,并且,就抑制研磨损伤发生的观点而言,优选为500nm以下,更优选为400nm以下,进一步优选为300nm以下。

[0036] 此处,体积平均粒径(D50)是指利用体积分率所计算的累积体积频度从粒径较小者起计算而成为50%的粒径。体积平均粒径(D50)分别是由激光衍射/散射式粒度分布计(例如,商品名LA-920,堀场制作所制造)所测得。

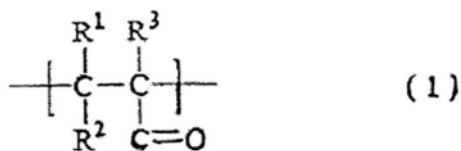
[0037] [包含甜菜碱结构的水溶性高分子化合物]

[0038] 就提高研磨速度的观点而言,本发明的研磨液组合物含有包含甜菜碱结构的水溶性高分子化合物(但羧基甜菜碱均聚物、磺基甜菜碱均聚物除外)(以下,也有时简称为“高分子X”)。此处,所谓“水溶性”是指对水(20℃)具有2g/100mL以上的溶解度。作为高分子X,就提高研磨速度的观点而言,可列举含有包含甜菜碱结构的结构单元的均聚物(但羧基甜菜碱均聚物、磺基甜菜碱均聚物除外)、含有包含甜菜碱结构的结构单元的共聚物,优选为含有下述结构单元A的均聚物或共聚物。

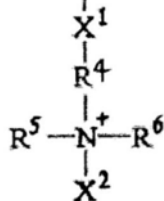
[0039] (结构单元A)

[0040] 就提高研磨速度的观点而言,高分子X优选含有下述式(1)所表示的结构单元作为结构单元A。结构单元A例如为源自含有甜菜碱基的不饱和单体的结构单元。

[0041] [化学式1]



[0042]



[0043] 上述式(1)中,

[0044] $R^1 \sim R^3$ 相同或不同,表示氢原子、甲基或乙基,

[0045] R^4 表示碳数1以上且4以下的亚烷基或 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$,

[0046] Y^1, Y^2 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的亚烷基,

[0047] R^5, R^6 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的烃基,

[0048] X^1 表示O或 NR^7 ,

[0049] R^7 表示氢原子或碳数1以上且4以下的烃基,

[0050] X^2 表示碳数1以上且4以下的烃基、 $-R^{17}SO_3^-$ 或 $-R^{18}COO^-$,

[0051] R^{17}, R^{18} 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的亚烷基。

[0052] 其中,当 R^4 为碳数1以上且4以下的亚烷基时, X^2 为 $-R^{17}SO_3^-$ 或 $-R^{18}COO^-$,当 R^4 为 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ 时, X^2 为碳数1以上且4以下的烃基。

[0053] 就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, R^1 及 R^2 分别优选为氢原子。

[0054] 就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, R^3 优选为氢原子或甲基,更优选为甲基。

[0055] 就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, X^1 优选为O(氧原子)。

[0056] 就提高研磨速度的观点而言, R^4 优选为碳数2或3的亚烷基或 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$,更优选为碳数2的亚烷基或 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$,进一步优选为 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$,并且,就不饱和单体的获取容易性及单体的聚合性的观点而言,优选为碳数2的亚烷基。

[0057] 就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, Y^1, Y^2 分别优选为碳数2或3的亚烷基,更优选为碳数2的亚烷基。

[0058] 就不饱和单体的获取性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, R^5, R^6 分别优选为甲基或乙基,更优选为甲基。

[0059] 当 R^4 为碳数1以上且4以下的亚烷基时, X^2 为 $-R^{17}SO_3^-$ 或 $-R^{18}COO^-$,就提高研磨速度的观点而言,优选为 $-R^{18}COO^-$ 。当 R^4 为 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ 时, X^2 为碳数1以上且4以下的烃基,就提高研磨速度的观点而言,更优选为甲基。

[0060] 就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, R^{17} 的碳数优选为1以上且3以下,更优选为2以上且3以下。就不饱和单体的获取容易性的观点、单体的聚合性的观点及提高研磨速度的观点而言, R^{18} 的碳数优选为1以上且3以下,更优选为1以上且2以下。

[0061] 就提高研磨速度的观点而言,结构单元A的甜菜碱结构优选为磺基甜菜碱结构、羧基甜菜碱结构或磷酸酯甜菜碱结构,更优选为羧基甜菜碱结构或磷酸酯甜菜碱结构,进一步优选为磷酸酯甜菜碱结构。再者,所谓磷酸酯甜菜碱结构是指甜菜碱结构的负电荷由解离的磷酸基产生,关于磺基甜菜碱结构及羧基甜菜碱结构如上所述。

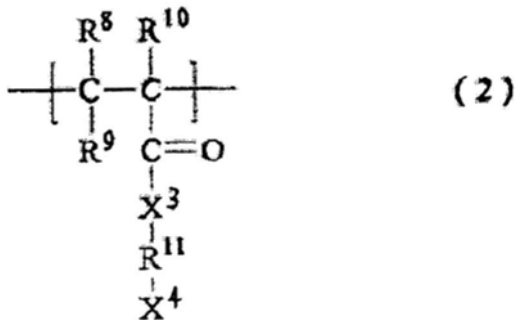
[0062] 作为结构单元A,就提高研磨速度的观点而言,优选为源自选自磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱及羧基甜菜碱甲基丙烯酸酯的至少1种单体的结构单元,更优选为源自选自甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱及羧基甜菜碱甲基丙烯酸酯的至少1种单体的结构单元,进一步优选为源自甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱的结构单元。

[0063] (结构单元B)

[0064] 当高分子X为还含有结构单元A以外的结构单元B的共聚物的情形时,就提高研磨速度的观点而言,结构单元B优选为研磨液组合中呈阳离子性的含有伯氨基、仲氨基、叔氨基、季铵基及它们的盐中的至少1种基团的结构单元。构成这些基团的氮原子优选为与亚烷基(其中,上述亚烷基的氢原子任选被取代为羟基)的碳原子相邻,更优选为与碳数2以上的亚烷基(其中,上述亚烷基的氢原子任选被取代为羟基)的碳原子相邻。就提高研磨速度的观点而言,结构单元B优选含有仲氨基、叔氨基、季铵基及它们的盐中的至少1种基团,更优选含有季铵基及其盐中的至少1种基团。推测若上述高分子X为含有包含甜菜碱结构的结构单元A及于研磨液组合中呈阳离子性的结构单元B的共聚物,则由于结构单元A有助于氧化硅膜的亲水化而将氧化铈粒子高效地向氧化硅膜表面供给,并且结构单元B促进上述高分子X向带负电荷的氧化硅膜的吸附,进而促进氧化硅膜的亲水化,从而使氧化硅膜的研磨速度提高。

[0065] 作为结构单元B,就提高研磨速度的观点而言,例如优选为下述式(2)所表示的结构单元。

[0066] [化学式2]



[0067]

[0068] 其中,式(2)中,

[0069] $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 相同或不同,表示氢原子、甲基或乙基,

[0070] X^3 表示O或 NR^{19} ,

[0071] R^{19} 表示氢原子或碳数1以上且4以下的烃基,

[0072] R^{11} 表示碳数1以上且22以下的亚烷基(其中,上述亚烷基的氢原子任选被取代为羟基),

[0073] X^4 表示 $\text{N}^+\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 或 $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$,

[0074] $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的烃基,

[0075] $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{16}$ 相同或不同,表示氢原子或碳数1以上且4以下的烃基。

[0076] 就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, R^8 及 R^9 分别优选为氢原子。

[0077] 就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, R^{10} 优选为氢原子或甲基,更优选为甲基。

[0078] 就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, X^3 优选为O。

[0079] 就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, X^4 优选为 $\text{N}^+\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$,就相同观点而言, $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ 分别相同或不同,优选为甲基或乙基,更优选为甲

基。结构单元B可为经中和的盐的形态。作为抗衡离子,可列举氯化物离子等卤素离子、甲基硫酸根离子、乙基硫酸根离子等,就获取性的观点而言优选为氯化物离子。

[0080] 就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言, R^{11} 优选为碳数1以上且22以下的亚烷基(其中,上述烷基的氢原子任选被取代为羟基),就相同观点而言,上述亚烷基的碳数优选为2以上,优选为3以下,并且更优选为3。

[0081] 作为结构单元B,就不饱和单体的获取容易性、单体的聚合性及提高研磨速度的观点而言,更优选为源自选自结构中具有伯胺、仲胺、叔胺的甲基丙烯酸酯等具有氨基的不饱和单体、结构中具有季铵阳离子的甲基丙烯酸酯等具有阳离子基的不饱和单体、甲基丙烯酰氧基乙基二甲基乙基铵(MOEDS)、甲基丙烯酸2-羟基-3-(三甲基铵)丙酯(THMPA)、甲基丙烯酰基乙基三甲基铵(MOETMA)、甲基丙烯酸2-氨基乙酯(MOEA)及甲基丙烯酸2-(二乙氨基)乙酯(MOEDA)的至少1种单体的结构单元,进一步优选为源自选自THMPA、MOEA及MOEDA的至少1种单体的结构单元,更进一步优选为源自THMPA的结构单元。

[0082] (结构单元B与结构单元A的摩尔比)

[0083] 就提高研磨速度的观点而言,高分子X中的结构单元B与结构单元A的摩尔比(结构单元B/结构单元A)优选为90/10以下,更优选为70/30以下,进一步优选为40/60以下,就相同观点而言,优选为5/95以上,更优选为15/85以上。

[0084] (结构单元A及结构单元B以外的结构单元)

[0085] 于无损本发明的效果的范围内,高分子X也可含有结构单元A及结构单元B以外的结构单元。作为结构单元A及结构单元B以外的结构单元,优选为源自苯乙烯等疏水性不饱和单体的结构单元。

[0086] 高分子X中的结构单元A及结构单元B的合计含量优选为99质量%以上,更优选为99.5质量%以上,进一步优选为99.9质量%以上,更进一步优选为99.95质量%以上,也可为100质量%。

[0087] (高分子X的重均分子量)

[0088] 就提高研磨速度的观点而言,高分子X的重均分子量优选为1,000以上,更优选为5,000以上,进一步优选为10,000以上,并且,就相同观点而言,优选为3,000,000以下,更优选为2,000,000以下,进一步优选为1,000,000以下。再者,高分子X的重均分子量可利用实施例所记载的方法测定。

[0089] (高分子X的含量)

[0090] 就提高研磨速度的观点而言,研磨液组合物中的高分子X的含量优选为0.0005质量%以上,更优选为0.001质量%以上,进一步优选为0.002质量%以上,更进一步优选为0.003质量%以上,更进一步优选为0.005质量%以上,并且,就相同观点而言,优选为1.0质量%以下,更优选为0.7质量%以下,进一步优选为0.4质量%以下,更进一步优选为0.2质量%以下,更进一步优选为0.08质量%以下。

[0091] 就提高研磨速度的观点而言,研磨液组合物中的氧化铈粒子与高分子X的质量比(氧化铈粒子/高分子X)优选为0.1以上,更优选为1.0以上,进一步优选为5.0以上,并且,就相同观点而言,优选为500以下,更优选为200以下,进一步优选为80以下。

[0092] [水系介质]

[0093] 本发明的研磨液组合物含有水系介质作为介质。作为水系介质,可列举水以及水

与可溶于水的溶剂的混合物。作为上述可溶于水的溶剂,可列举甲醇、乙醇、异丙醇等醇,就提高氧化硅膜的研磨时的安全性的观点而言,优选为乙醇。另外,作为上述水系介质,就提高半导体装置的品质及通过挥发性较低而提高研磨液组合物的操作性以及提高氧化硅膜的研磨时的安全性的观点而言,更优选为离子交换水、蒸馏水、超纯水等水。

[0094] 本发明的研磨液组合物中的水系介质的含量可设为除氧化铈粒子、高分子X及下述任意成分的外的残余。

[0095] [任意成分]

[0096] 本发明的研磨液组合物于无损提高研磨速度的效果的范围内可含有其他成分。作为其他成分,可列举pH值调节剂、高分子X以外的研磨助剂、氮化硅研磨抑制剂、增稠剂、分散剂、防锈剂、碱性物质、表面活性剂等。这些任意成分的含量优选为0.001质量%以上,更优选为0.0025质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上,并且,就确保研磨速度的观点而言,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下。

[0097] 作为上述pH值调节剂,例如可列举酸性化合物、碱化合物及它们的盐等。作为上述酸性化合物的盐,优选为选自碱金属盐、铵盐及胺盐的至少1种,更优选为铵盐。作为碱化合物取盐的形态的情形时的抗衡离子,优选为选自氢氧化物离子、氯化物离子及碘化物离子的至少1种,更优选为选自氢氧离子及氯化物离子的至少1种。

[0098] 作为酸性化合物,例如可列举盐酸、硝酸、硫酸等无机酸;以及乙酸、草酸、柠檬酸及苹果酸等有机酸等。其中,就通用性的观点而言,优选为选自盐酸、硝酸及乙酸的至少1种,更优选为选自盐酸及乙酸的至少1种。

[0099] 作为碱化合物,例如可列举氨及氢氧化钾等无机碱化合物;以及烷基胺及烷醇胺等有机碱化合物等。其中,就提高半导体基板的品质的观点而言,优选为选自氨及烷基胺的至少1种,更优选为氨。

[0100] 作为上述高分子X以外的研磨助剂,可列举阴离子性表面活性剂及非离子性表面活性剂等。作为阴离子性表面活性剂,例如可列举烷基醚乙酸盐、烷基醚磷酸盐及烷基醚硫酸盐等。作为非离子性表面活性剂,例如可列举聚丙烯酰胺等非离子性聚合物及聚氧亚烷基烷基醚等。该研磨助剂虽也可为分支高分子或交联高分子,但就提高研磨速度的观点而言,本发明的研磨液组合物中优选为不含有分支高分子及交联高分子。

[0101] 当本发明的研磨液组合物用于氮化硅膜上的氧化硅膜的研磨的情形时,该研磨液组合物作为一个方案,优选为含有阴离子性高分子化合物Y(以下,也称为“高分子Y”)作为抑制氮化硅膜的研磨的研磨助剂。含有高分子Y的本发明的研磨液组合物的一例中,可实现能高速研磨氧化硅膜且抑制氮化硅膜的研磨的较高的研磨选择性。因此,使用该研磨液组合物的半导体装置的制造方法及氧化硅膜的研磨方法能有助于提高半导体装置的品质及提高生产性。

[0102] 作为高分子Y的阴离子性基团,可列举羧基、磺酸基、硫酸酯基、磷酸酯基及膦酸基等,优选为列举羧基、磺酸基、磷酸基及膦酸基。这些阴离子性基团也可取经中和的盐的形态。作为当阴离子性基取盐的形态的情形时的抗衡离子,可列举金属离子、铵离子、烷基铵离子等,就提高半导体装置的品质观点而言,优选为铵离子。

[0103] 作为高分子Y,可列举选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯膦酸、聚乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸与单甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯的共聚物、具有阴离子

基团的(甲基)丙烯酸酯与单甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯的共聚物、(甲基)丙烯酸烷基酯与(甲基)丙烯酸及单甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯的共聚物、(甲基)丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的共聚物、它们的碱金属盐及它们的铵盐的至少1种,就提高半导体基板的品质的观点而言,优选为选自聚乙烯膦酸、聚乙烯磺酸、聚丙烯酸、(甲基)丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的共聚物及它们的铵盐的至少1种,更优选为选自聚乙烯膦酸、聚丙烯酸、(甲基)丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的共聚物及它们的铵盐的至少1种。

[0104] 就确保研磨速度及提高氮化硅膜较氧化硅膜更不易被研磨的研磨的选择性(研磨选择性)的观点而言,高分子Y的重均分子量优选为1,000以上,更优选为3,000以上,进一步优选为5,000以上,并且,优选为550万以下,更优选为100万以下,进一步优选为10万以下。高分子Y的重均分子量可利用实施例所记载的方法测定。

[0105] 就确保研磨速度及提高研磨选择性的观点而言,本发明的研磨液组合物中的高分子Y的含量优选为0.001质量%以上,更优选为0.0015质量%以上,进一步优选为0.0025质量%以上,并且,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下。

[0106] 就确保氧化硅膜的研磨速度及提高研磨选择性的观点而言,本发明的研磨液组合物中的高分子Y的含量相对于氧化铈粒子的含量的比(氧化铈粒子/高分子Y)优选为0.05以上,更优选为0.08以上,进一步优选为0.12以上,并且,优选为500以下,更优选为250以下,进一步优选为150以下。

[0107] [研磨液组合物]

[0108] 本发明的研磨液组合物可通过如下制造方法制造:其包括将含有氧化铈粒子及水系介质的分散液(浆料)、高分子X、以及根据需要的其他任意成分以公知的方法调配的步骤。例如,本发明的研磨液组合物是将含有氧化铈粒子及水系介质的浆料、含有高分子X与水系介质的高分子水溶液、以及根据需要的其他任意成分调配而成者。本发明中,所谓“调配”包括同时或依序将氧化铈粒子、高分子X及水系介质、以及根据需要的其他任意成分混合。混合顺序无特别限定。上述调配例如可使用均质搅拌机、均质机、超声波分散机及湿式球磨机等混合器进行。本发明的研磨液组合物的制造方法中的各成分的调配量可设为与上述的本发明的研磨液组合物中的各成分的含量相同。

[0109] 本发明的研磨液组合物的实施方式可为在所有成分预先混合的状态下向市场供给的所谓的1液型,也可为使用时混合的所谓的2液型。

[0110] 就提高研磨速度的观点而言,本发明的研磨液组合物的pH值优选为2.5以上,更优选为3.0以上,进一步优选为3.5以上,更进一步优选为4.0以上,更进一步优选为5.5以上,就保存稳定性的观点而言,优选为12.0以下,更优选为11.5以下,进一步优选为11.0以下。当本发明的研磨液组合物用于氮化硅膜上的氧化硅膜的研磨的情形时,就确保氧化硅膜的研磨速度及提高研磨选择性的观点而言,本发明的研磨液组合物的pH值优选为2.5以上,更优选为3.0以上,进一步优选为3.5以上,更进一步优选为4.0以上,更进一步优选为5.5以上,并且,优选为9.5以下,更优选为8.0以下,进一步优选为7.5以下。本发明中,研磨液组合物的pH值为25℃下的值,是使用pH值计所测得的值。本发明的研磨液组合物的pH值具体而言可利用实施例所记载的方法测定。

[0111] 所谓本发明的“研磨液组合物中的各成分的含量”是指将研磨液组合物用于研磨

时的上述各成分的含量。本发明的研磨液组合物可于无损其稳定性的范围内以浓缩的状态保存及供给。于该情形时,就可降低制造、运输成本而言优选。并且,该浓缩液可根据需要经上述的水系介质适当稀释而用于研磨步骤。作为稀释比率,优选为5~100倍。

[0112] [被研磨膜]

[0113] 若使用本发明的研磨液组合物,则能高速研磨氧化硅膜,故可良好地用于构成三维地配置记录元件的三维NAND型快闪记忆体等的氧化硅膜的研磨或形成半导体装置等的元件分离结构的步骤中进行的氧化硅膜的研磨。

[0114] [研磨液套组]

[0115] 本发明在其他方案中是一种用于制造研磨液组合物的研磨液套组(2液型研磨液组合物)。该研磨液套组例如由使氧化铈粒子分散于水系介质而成的氧化铈粒子分散液(第一液)与其残余(第二液)所构成,各者分别收容于不同容器,在相互未混合的状态下保存,并在使用时混合。

[0116] 由氧化铈粒子分散液(第一液)与其残余(第二液)所构成,各者分别收容于不同容器,在相互未混合的状态下保存,并在使用时混合。高分子X可包含于第一液及第二液中的任一者或两者。上述第一液及第二液中也可分别根据需要含有上述的[任意成分]作为任意成分。第一液与第二液的混合可在向研磨对象的表面供给之前进行,它们也可分别供给并于被研磨基板的表面上混合。

[0117] 第一液及第二液中的各成分的含量可设定为混合了第一液与第二液时,成为将研磨液组合物用于研磨的时点的研磨液组合物中的优选含量,也可设定为混合过第一液、第二液及水时,成为将研磨液组合物用于研磨的时点的研磨液组合物中优选含量。

[0118] [氧化硅膜研磨用添加剂组合物]

[0119] 本发明在其他方案中涉及一种氧化硅膜研磨用添加剂组合物(以下,简称为“添加剂组合物”),其与使氧化铈粒子分散于水系介质而成的分散液(第一液)共同使用,且含有水系介质及溶解于水系介质中的高分子X。添加剂组合物中也可根据需要含有上述的[任意成分]作为任意成分。通过将添加剂组合物及与添加剂组合物分开供给的氧化铈粒子的水分散液于使用时混合,并根据需要混合水系介质或任意成分,从而获得能提高氧化硅膜的研磨速度的研磨液组合物。

[0120] 就添加剂组合物的浓缩化的观点而言,添加剂组合物中的高分子X的含量优选为0.005质量%以上,更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.03质量%以上,并且,就与氧化铈粒子的水分散液的混合时的操作容易性的观点而言,优选为30质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0121] [半导体装置的制造方法]

[0122] 本发明于其他方案中涉及一种半导体装置的制造方法(以下,也称为“本发明的半导体基板的制造方法”),其包括使用本发明的研磨液组合物研磨氧化硅膜的与氮化硅膜接触的面的相反面、例如氧化硅膜的凹凸阶差面的步骤(以下,也称为“使用本发明的研磨液组合物的研磨步骤”)。根据本发明的半导体装置的制造方法,能高速研磨氧化硅膜,故能发挥可高效地制造半导体装置的效果。

[0123] 氧化硅膜的凹凸阶差面例如可利用化学气相生长法等方法形成氧化硅膜时,对应于氧化硅膜的下层的凹凸阶差而自然形成,也可通过利用微影法等形成凹凸图案而获得。

[0124] 作为本发明的半导体基板的制造方法的具体例,首先,通过将硅基板于氧化炉内暴露于氧气下,从而于其表面生长二氧化硅层,继而,在该二氧化硅层上利用例如CVD法(化学气相生长法)形成氮化硅(Si_3N_4)膜或多晶硅膜等研磨阻挡膜。其次,在包含硅基板与配置于上述硅基板的一主面侧的研磨阻挡膜的基板、例如硅基板的二氧化硅层上形成有研磨阻挡膜的基板上,利用光微影技术形成沟槽。继而,例如通过使用硅烷气体与氧气的CVD法形成作为沟槽填埋用的被研磨膜的氧化硅(SiO_2)膜,获得研磨阻挡膜经被研磨膜(氧化硅膜)覆盖的被研磨基板。通过氧化硅膜的形成,上述沟槽被氧化硅膜的氧化硅填满,研磨阻挡膜的上述硅基板侧的面的相反面经氧化硅膜包覆。如此形成的氧化硅膜的硅基板侧的面的相反面具有对应于下层的凹凸而形成的阶差。继而,利用CMP法,研磨氧化硅膜直至至少研磨阻挡膜的硅基板侧的面的相反面露出,更优选研磨氧化硅膜直至氧化硅膜的表面与研磨阻挡膜的表面变为同一平面。本发明的研磨液组合物可用于该利用CMP法进行研磨的步骤。

[0125] 使用本发明的研磨液组合物的研磨步骤中,可将研磨垫的转数例如设为30~200r/分钟,将被研磨基板的转数例如设为30~200r/分钟,将对具备研磨垫的研磨装置设定的研磨负荷例如设为20~500g重/ cm^2 ,将研磨液组合物的供给速度例如设为10~500mL/分钟以下。

[0126] 使用本发明的研磨液组合物的研磨步骤中,关于所使用的研磨垫的材质等,可使用现有公知的物质。作为研磨垫的材质,例如可列举硬质发泡聚氨基甲酸酯等有机高分子发泡体或无发泡体等,但其中优选为硬质发泡聚氨基甲酸酯。

[0127] [氧化硅膜的研磨方法]

[0128] 本发明在其他方案中涉及一种氧化硅膜的研磨方法(以下,也称为本发明的研磨方法),其包括使用本发明的氧化硅膜用研磨液组合物研磨氧化硅膜的步骤,且上述氧化硅膜是于半导体装置的制造过程中形成的绝缘膜。上述步骤中,例如包括研磨氮化硅膜上的氧化硅膜的步骤。

[0129] 通过使用本发明的研磨方法,可提高研磨速度,故能发挥可提高半导体装置的生产性的效果。具体的研磨方法及条件可与上述的本发明的半导体装置的制造方法相同。

[0130] 本案进而公开下述发明。

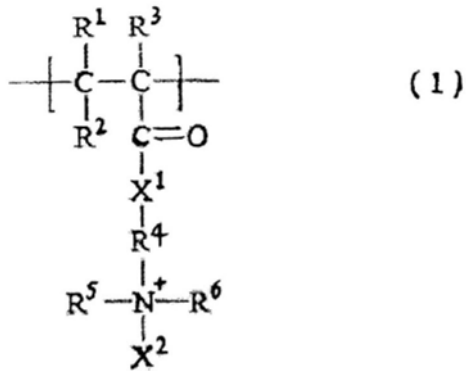
[0131] [1]一种氧化硅膜用研磨液组合物,其含有氧化铈粒子、水溶性高分子化合物及水系介质,且

[0132] 上述水溶性高分子化合物是包含甜菜碱结构的水溶性高分子化合物(但羧基甜菜碱均聚物、磺基甜菜碱均聚物除外)。

[0133] [2]根据上述[1]所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述水溶性高分子化合物含有:结构单元A,其包含甜菜碱结构;及结构单元B,其是上述结构单元A以外的结构单元,且含有伯氨基、仲氨基、叔氨基、季铵基及它们的盐中的至少1种基团。

[0134] [3]根据上述[1]或[2]所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述水溶性高分子化合物是包含下述式(1)所表示的结构单元a的水溶性高分子化合物。

[0135] [化学式3]



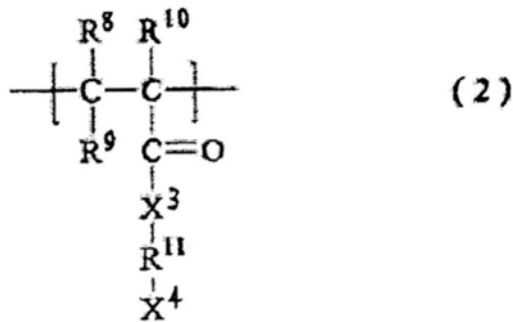
[0136]

[0137] 上述式(1)中,

[0138] $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 相同或不同,表示氢原子、甲基或乙基,[0139] R^4 表示碳数1以上且4以下的亚烷基或 $-\text{Y}^1-\text{OPO}_3^- - \text{Y}^2-$,[0140] Y^1, Y^2 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的亚烷基,[0141] R^5, R^6 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的烃基,[0142] X^1 表示O或 NR^7 ,[0143] R^7 表示氢原子或碳数1以上且4以下的烃基,[0144] X^2 表示碳数1以上且4以下的烃基、 $-\text{R}^{17}\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{R}^{18}\text{COO}^-$,[0145] $\text{R}^{17}, \text{R}^{18}$ 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的亚烷基。[0146] 其中,当 R^4 为碳数1以上且4以下的亚烷基时, X^2 为 $-\text{R}^{17}\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{R}^{18}\text{COO}^-$,当 R^4 为 $-\text{Y}^1-\text{OPO}_3^- - \text{Y}^2-$ 时, X^2 为碳数1以上且4以下的烃基。

[0147] [4]根据上述[2]或[3]所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述水溶性高分子化合物是包含下述式(2)所表示的结构单元b的水溶性高分子化合物。

[0148] [化学式4]



[0149]

[0150] 其中,式(2)中,

[0151] $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 相同或不同,表示氢原子、甲基或乙基,[0152] X^3 表示O或 NR^{19} ,[0153] R^{19} 表示氢原子或碳数1以上且4以下的烃基,[0154] R^{11} 表示碳数1以上且22以下的亚烷基(其中,上述亚烷基的氢原子任选被取代为羟基),[0155] X^4 表示 $\text{N}^+ \text{R}^{12} \text{R}^{13} \text{R}^{14}$ 或 $\text{NR}^{15} \text{R}^{16}$,[0156] $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ 相同或不同,表示碳数1以上且4以下的烃基,[0157] $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{16}$ 相同或不同,表示氢原子或碳数1以上且4以下的烃基。

[0158] [5]根据上述[1]至[4]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述水

溶性高分子化合物优选为包含磺基甜菜碱结构、羧基甜菜碱结构或磷酸酯甜菜碱结构的水溶性高分子化合物,更优选为包含羧基甜菜碱结构或磷酸酯甜菜碱结构的水溶性高分子化合物,进一步优选为包含磷酸酯甜菜碱结构的水溶性高分子化合物。

[0159] [6]根据上述[2]所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述结构单元A优选为源自选自磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱及羧基甜菜碱甲基丙烯酸酯的至少1种单体的结构单元,更优选为源自选自甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱及羧基甜菜碱甲基丙烯酸酯的至少1种单体的结构单元,进一步优选为源自甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱的结构单元。

[0160] [7]根据上述[2]所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述结构单元B优选为含有仲氨基、叔氨基、季铵基及它们的盐中的至少1种基团,更优选为含有季铵基及其盐中的至少1种基团,进一步优选为含有季铵基。

[0161] [8]根据上述[2]所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述结构单元B优选为源自选自结构中具有伯胺、仲胺、叔胺的甲基丙烯酸酯等具有氨基的不饱和单体、结构中具有季铵阳离子的甲基丙烯酸酯等具有阳离子基的不饱和单体、甲基丙烯酰氧基乙基二甲基乙基铵(MOEDS)、甲基丙烯酸2-羟基-3-(三甲基铵)丙酯(THMPA)、甲基丙烯酰基乙基三甲基铵(MOETMA)、甲基丙烯酸2-氨基乙酯(MOEA)及甲基丙烯酸2-(二乙氨基)乙酯(MOEDEA)的至少1种单体的结构单元,更优选为源自选自THMPA、MOEA及MOEDEA的至少1种单体的结构单元,进一步优选为源自THMPA的结构单元。

[0162] [9]根据上述[2]所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述水溶性高分子化合物中的结构单元B与结构单元A的摩尔比(结构单元B/结构单元A)优选为90/10以下,更优选为70/30以下,进一步优选为40/60以下,且优选为5/95以上,更优选为15/85以上。

[0163] [10]根据上述[1]至[9]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述水溶性高分子化合物的重均分子量优选为1,000以上,更优选为5,000以上,进一步优选为10,000以上,并且,优选为3,000,000以下,更优选为2,000,000以下,进一步优选为1,000,000以下。

[0164] [11]根据上述[1]至[10]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述研磨液组合物中的上述水溶性高分子化合物的含量优选为0.0005质量%以上,更优选为0.001质量%以上,进一步优选为0.002质量%以上,更进一步优选为0.003质量%以上,更进一步优选为0.005质量%以上,并且,优选为1.0质量%以下,更优选为0.7质量%以下,进一步优选为0.4质量%以下,更进一步优选为0.2质量%以下,更进一步优选为0.08质量%以下。

[0165] [12]根据上述[1]至[11]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述研磨液组合物中的上述氧化铈粒子与上述水溶性高分子化合物的质量比(氧化铈粒子/水溶性高分子化合物)优选为0.1以上,更优选为1.0以上,进一步优选为5.0以上,并且,优选为500以下,更优选为200以下,进一步优选为80以下。

[0166] [13]根据上述[1]至[12]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述研磨液组合物所含有的上述氧化铈粒子的含量优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,更进一步优选为0.15质量%以上,更进一步优选为0.2质量%以上,并且,优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为7质

量%以下,更进一步优选为6质量%以下,更进一步优选为5质量%以下。

[0167] [14]根据上述[1]至[13]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物,其还含有阴离子性高分子化合物。

[0168] [15]根据上述[14]所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述阴离子性高分子化合物含有选自羧基、磺酸基、磷酸基、膦酸基及它们的盐的阴离子性基。

[0169] [16]根据上述[14]或[15]所述的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述阴离子性高分子化合物优选为选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯膦酸、聚乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸与单甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯的共聚物、具有阴离子基团的(甲基)丙烯酸酯与单甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯的共聚物、(甲基)丙烯酸烷基酯与(甲基)丙烯酸及单甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯的共聚物、(甲基)丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的共聚物、它们的碱金属盐及它们的铵盐的至少1种,更优选为选自聚乙烯膦酸、聚乙烯磺酸、聚丙烯酸、(甲基)丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的共聚物及它们的铵盐的至少1种,进一步优选为选自聚乙烯膦酸、聚丙烯酸、(甲基)丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的共聚物及它们的铵盐的至少1种。

[0170] [17]根据上述[14]至[16]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述阴离子性高分子化合物的重均分子量优选为1,000以上,更优选为3,000以上,进一步优选为5,000以上,并且,优选为550万以下,更优选为100万以下,进一步优选为10万以下。

[0171] [18]根据上述[14]至[17]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述研磨液组合物所含有的上述阴离子性高分子化合物的含量优选为0.001质量%以上,更优选为0.0015质量%以上,进一步优选为0.0025质量%以上,并且,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下。

[0172] [19]根据上述[14]至[18]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物,其中上述研磨液组合物所含有的上述阴离子性高分子化合物的含量相对于上述氧化铈粒子的含量的比(氧化铈粒子/阴离子性高分子化合物)优选为0.05以上,更优选为0.08以上,进一步优选为0.12以上,并且,优选为500以下,更优选为250以下,进一步优选为150以下。

[0173] [20]一种半导体装置的制造方法,其包括使用如上述[1]至[19]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物研磨氧化硅膜的步骤。

[0174] [21]根据上述[20]所述的半导体装置的制造方法,其中上述步骤是研磨氮化硅膜上的氧化硅膜的步骤。

[0175] [22]一种氧化硅膜的研磨方法,其包括使用如上述[1]至[19]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物研磨氧化硅膜的步骤,且上述氧化硅膜是于半导体装置的制造过程中形成的绝缘膜。

[0176] [23]根据上述[22]所述的氧化硅膜的研磨方法,其中上述步骤是研磨氮化硅膜上的氧化硅膜的步骤。

[0177] [24]一种如上述[1]至[19]中任一项所记载的氧化硅膜用研磨液组合物的用途,其用于氧化硅膜的研磨。

[0178] [25]一种研磨液套组,其用于制备氧化硅膜用研磨液组合物,且含有:

[0179] 第一液,其是使氧化铈粒子分散于水系介质而成;及

[0180] 第二液,其收纳于与收纳上述第一液的容器不同的容器,且含有水系介质;

[0181] 上述第一液及上述第二液中的任一者或两者还含有水溶性高分子化合物;且

[0182] 上述水溶性高分子化合物是包含甜菜碱结构的水溶性高分子化合物(其中,羧基甜菜碱均聚物、磺基甜菜碱均聚物除外)。

[0183] [26]一种氧化硅膜研磨用添加剂组合物,其与使氧化铈粒子分散于水系介质而成的分散液一起使用,

[0184] 含有水系介质及溶解于上述水系介质中的水溶性高分子化合物,且

[0185] 上述水溶性高分子化合物是包含甜菜碱结构的水溶性高分子化合物(其中,羧基甜菜碱均聚物、磺基甜菜碱均聚物除外)。

[0186] 实施例

[0187] 1. 研磨液组合物的制备

[0188] [实施例1~12及比较例1~8的研磨液组合物的制备]

[0189] 将使氧化铈粒子分散于水系介质而成的氧化铈粒子浆料及使高分子X或其比较对象物溶解于水系介质并根据需要添加pH值调节剂而成的高分子溶液混合,从而制备实施例1~12及比较例1~8的研磨液组合物。但是,对于比较例1~2的研磨液组合物未添加高分子X的比较对象物。将1N盐酸水溶液或1N铵水溶液用于pH值调节剂。实施例1~12及比较例1~8的研磨液组合物于25℃下的pH值如表2所示。各研磨液组合物中的氧化铈粒子、高分子X及其比较对象物的含量分别如表2所记载。

[0190] [实施例13~29及比较例9~16的研磨液组合物的制备]

[0191] 将使氧化铈粒子分散于水系介质而成的氧化铈粒子浆料及使高分子X或其比较对象物与阴离子性高分子化合物(高分子Y)溶解于水系介质并根据需要添加pH值调节剂而成的高分子溶液(添加剂组合物)混合,从而制备实施例13~29及比较例9~16的研磨液组合物。但是,对于比较例9、11的研磨液组合物未添加高分子X的比较对象物,对于比较例10的研磨液组合物未添加高分子X的比较对象物及高分子Y。将1N盐酸水溶液或1N铵水溶液用于pH值调节剂。实施例13~29及比较例9~16的研磨液组合物于25℃下的pH值如表3所示。各研磨液组合物中的氧化铈粒子、高分子X或其比较对象物及高分子Y的含量分别如表3所记载。

[0192] 用于实施例1~29及比较例1~16的研磨液组合物的制备的氧化铈粒子的详情如下所述。

[0193] 粉碎氧化铈A(粉碎氧化铈,平均一次粒径=37.9nm,D50=165nm、平均微晶直径=23.2nm)

[0194] HC-60(胶体氧化铈,Solvay Special Chem Japan公司制造,制品名ZENUS HC-60,平均一次粒径67.7nm,D50=137nm,平均微晶直径=37.6nm)

[0195] 用于实施例1~29的研磨液组合物的制备的高分子X及其比较对象物的构成单体的详情如下述及表1所示。

[0196] • MPC:2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱

[0197] • SBMA:[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵

[0198] • CBMA:N-(2-羧基乙基)-N-甲基丙烯酰氧基乙基-N,N-二甲基铵甜菜碱

[0199] • THMPA:N,N,N-三甲基-N-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)氯化铵

[0200] • MOEA:甲基丙烯酸2-氨基乙酯盐酸盐

[0201] • MOEDEA: 甲基丙烯酸2-(二乙氨基)乙酯

[0202] [表1]

构成单体	式(1)中的结构	式(2)中的结构
SBMA	$R^1=R^2=H$ 、 $R^3=CH_3$ 、 $R^4=C_2H_4$ 、 $R^5=R^6=CH_3$ 、 $X^1=O$ 、 $X^2=-R^{17}SO_3^-$ 、 $R^{17}=C_3H_6$	-
MPC	$R^1=R^2=H$ 、 $R^3=CH_3$ 、 $R^4=-Y^1-OPO_3^-Y^2-$ 、 $Y^1=Y^2=C_2H_4$ 、 $R^5=R^6=CH_3$ 、 $X^1=O$ 、 $X^2=CH_3$	-
THMPA	-	$R^8=R^9=H$ 、 $R^{10}=CH_3$ 、 $X_3=O$ $R^{11}=CH_2CH(OH)CH_2$ $X^4=N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ $R^{12}=R^{13}=R^{14}=CH_3$
CBMA	$R^1=R^2=H$ 、 $R^3=CH_3$ 、 $R^4=C_2H_4$ 、 $R^5=R^6=CH_3$ 、 $X^1=O$ 、 $X^2=-R^{18}COO^-$ 、 $R^{18}=CH_2$	-
MOEA	-	$R^8=R^9=H$ 、 $R^{10}=CH_3$ 、 $X_3=O$ $R^{11}=C_2H_4$ $X^4=NR^{15}R^{16}$ $R^{15}=R^{16}=H$
MOEDEA	-	$R^8=R^9=H$ 、 $R^{10}=CH_3$ 、 $X_3=O$ $R^{11}=C_2H_4$ $X^4=NR^{15}R^{16}$ $R^{15}=R^{16}=CH_2CH_3$

[0203] [高分子X1的制造]

[0205] 向内容量500mL的四口烧瓶放入超纯水60g,升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(东京化成工业公司制造)5.0g、Blemmer QA(日油公司制造)2.0g及超纯水40g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造)0.057g及超纯水20g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温,获得含有高分子X1的聚合物水溶液。高分子X1中的结构单元的摩尔比(THMPA/MPC)为20/80,高分子X1的重均分子量为500,000。

[0206] [高分子X2的制造]

[0207] 向内容量500mL的四口烧瓶放入超纯水52g,升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(东京化成工业公司制造)5.0g、Blemmer QA(日油公司制造)0.42g及超纯水35g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造)0.048g及超纯水17g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温,获得含有高分子X2的聚合物水溶液。高分子X2中的结构单元的摩尔比(THMPA/MPC)为5/95,高分子X2的重均分子量为300,000。

[0208] [高分子X3的制造]

[0209] 向内容量500mL的四口烧瓶放入超纯水90g,升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(东京化成工业公司制造)5.0g、Blemmer QA(日油公司制造)8.1g及超纯水60g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造)0.092g及超纯水30g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温,获得含有高分子X3的聚

合物水溶液。高分子X3中的结构单元的摩尔比 (THMPA/MPC) 为50/50, 高分子X3的重均分子量为520,000。

[0210] [高分子X4的制造]

[0211] 向内容量1000mL的四口烧瓶放入超纯水210g, 升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(东京化成工业公司制造) 5.0g、Blemmer QA(日油公司制造) 32.2g及超纯水140g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造) 0.23g及超纯水70g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温, 获得含有高分子X4的聚合物水溶液。高分子X4中的结构单元的摩尔比 (THMPA/MPC) 为80/20, 高分子X4的重均分子量为150,000。

[0212] [高分子X5的制造]

[0213] 向内容量500mL的四口烧瓶放入超纯水64g, 升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将N-(2-羧基乙基)-N-甲基丙烯酰氧基乙基-N,N-二甲基铵甜菜碱(大阪有机化学工业公司制造) 5.0g、Blemmer QA(日油公司制造) 2.76g及超纯水43g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造) 0.079g及超纯水21g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温, 获得含有高分子X5的聚合物水溶液。高分子X5中的结构单元的摩尔比 (THMPA/CBMA) 为20/80, 高分子X5的重均分子量为310,000。

[0214] [高分子X6的制造]

[0215] 向内容量500mL的四口烧瓶放入超纯水61g, 升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵(SIGMA-ALDRICH制造) 5.0g、Blemmer QA(日油公司制造) 2.12g及超纯水40g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造) 0.061g及超纯水20g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温, 获得含有高分子X6的聚合物水溶液。高分子X6中的结构单元的摩尔比 (THMPA/SBMA) 为20/80, 高分子X6的重均分子量为460,000。

[0216] [高分子X7的制造]

[0217] 向内容量500mL的四口烧瓶放入超纯水57g, 升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(东京化成工业公司制造) 5.0g、甲基丙烯酸2-氨基乙酯盐酸盐(SIGMA-ALDRICH制造) 0.70g及超纯水38g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造) 0.057g及超纯水19g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温, 获得含有高分子X7的聚合物水溶液。高分子X7中的结构单元的摩尔比 (MOEA/MPC) 为20/80, 高分子X7的重均分子量为330,000。

[0218] [高分子X8的制造]

[0219] 向内容量500mL的四口烧瓶放入超纯水58g, 升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(东京化成工业公司制造) 5.0g、甲基丙烯酸2-(二氨基)乙酯(东京化成工业公司制造) 0.78g及超纯水39g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造) 0.057g及超纯水19g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温, 获得含有高分子X8的聚合物水溶液。高分子X8中的结构单元的摩尔比 (MOEDEA/MPC) 为20/80, 高分子X8的重均分子量为250,000。

[0220] [高分子X9]

[0221] MPC(2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱)均聚物(Lipidure-HM, 日油公司制造)

[0222] 用于比较例1~16的研磨剂组合物的制备的高分子X的比较对象物的详情如下所述。

[0223] [比较对象物X11]

[0224] 羧基甜菜碱单体(N-(2-羧基乙基)-N-甲基丙烯酰氧基乙基-N,N-二甲基铵甜菜碱,大阪有机化学工业公司制造)

[0225] [比较对象物X12的制造]

[0226] 向容量500mL的四口烧瓶放入超纯水50g,升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将N-(2-羧基乙基)-N-甲基丙烯酰氧基乙基-N,N-二甲基铵甜菜碱(大阪有机化学工业公司制造)5.0g及超纯水33g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造)0.063g及超纯水17g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温,获得含有比较对象物X12(CBMA均聚物)的聚合物水溶液。比较对象物X12的重均分子量为360,000。

[0227] [比较对象物X13的制造]

[0228] 向容量500mL的四口烧瓶放入超纯水50g,升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵(SIGMA-ALDRICH制造)5.0g及超纯水33g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造)0.049g及超纯水17g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温,获得含有比较对象物X13(SBMA均聚物)的聚合物水溶液。比较对象物X13的重均分子量为440,000。

[0229] [比较对象物X14]

[0230] 甜菜碱(三甲基甘氨酸,和光纯药工业公司制造)

[0231] [比较对象物X15的制造]

[0232] 向容量500mL的四口烧瓶放入超纯水50g,升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将Blemmer QA(日油公司制造)10.0g及超纯水33g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造)0.057g及超纯水17g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温,获得含有比较对象物X15(THMPA均聚物)的聚合物水溶液。比较对象物X15的重均分子量为220,000。

[0233] [比较对象物X16的制造]

[0234] 向容量500mL的四口烧瓶放入超纯水75g,升温至65℃。花费2小时向其中分开滴加将甲基丙烯酸(MAA,东京化成工业公司制造)2.0g、Blemmer QA(日油公司制造)11.0g及超纯水50g混合而成的溶液、以及将V-50(和光纯药工业公司制造)0.13g及超纯水25g混合而成的溶液并加以聚合。熟化6小时后恢复至室温,获得含有比较对象物X16的聚合物水溶液。比较对象物X16中的结构单元的摩尔比(THMPA/MAA)为50/50,比较对象物X16的重均分子量为280,000。

[0235] 用于实施例14~29及比较例9、11、12~16的研磨剂组合物的制备的高分子Y的详情如下所述。

[0236] [PAA的制备]

[0237] 向安装有回流管、搅拌装置、温度计及氮气导入管的分离式烧瓶添加去离子交换水796.75g,升温至98℃。继而花费2小时滴加溶解丙烯酸(和光纯药工业公司制造,特级试剂,纯度98%)875.3g与作为引发剂的过硫酸铵(和光纯药工业公司制造,特级试剂,纯度98%)116g而成的溶液,保持98℃加以聚合,并保持98℃而实施1小时熟化,获得重均分子量

23000的聚丙烯酸。使其冷却至40℃,保持该温度并花费1小时滴加28质量%氨水(和光纯药工业公司制造,特级试剂)721.2g,制备中和度100%的聚丙烯酸铵。

[0238] • 聚乙烯膦酸,丸善石油化学公司製造,重均分子量9100

[0239] • 聚乙烯磺酸(聚(乙烯磺酸、钠盐)溶液,和光纯药工业公司制造,重均分子量4000-6000)

[0240] • P(AA/AMPS):(摩尔比(AA/AMPS)=80/20,丙烯酸/丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物,东亚合成公司制造,重均分子量24000)

[0241] 2.各种参数的测定方法

[0242] [高分子X及其比较对象物的重均分子量]

[0243] 用于研磨液组合物的制备的高分子X及其比较对象物的重均分子量是根据在下述的条件下应用凝胶渗透层析(GPC)法所获得的色谱图中的波峰而算出。

[0244] 装置:HLC-8320GPC(东曹公司,检测器一体型)

[0245] 管柱:串联地连结2根TSKgel α -M(东曹公司制造)

[0246] 洗脱液:0.15molNa₂SO₄/1%CH₃COOH/水

[0247] 流量:1.0mL/min

[0248] 管柱温度:40℃

[0249] 检测器:RI检测器

[0250] 标准物质:普鲁兰糖

[0251] [高分子Y等的重均分子量]

[0252] 用于研磨液组合物的制备的高分子Y的重均分子量是根据在下述的条件应用凝胶渗透色谱(GPC)法所获得的色谱图中的波峰而算出。

[0253] 装置:HLC-8320GPC(东曹公司,检测器一体型)

[0254] 管柱:串联地连结G4000PWXL与G2500PWXL(东曹公司制造)

[0255] 洗脱液:0.2MMPB/CH₃CN=90/10

[0256] 流量:1.0mL/min

[0257] 管柱温度:40℃

[0258] 检测器:RI、UV检测器

[0259] 标准物质:聚乙二醇

[0260] [研磨液组合物的pH值]

[0261] 研磨液组合物于25℃下的pH值是使用pH值计(东亚电波工业公司,HM-30G)所测得的值,是电极浸渍于研磨液组合物后1分钟后的数值。

[0262] [氧化铈粒子的平均一次粒径]

[0263] 氧化铈粒子的平均一次粒径(nm)是指使用通过BET(氮气吸附)法所算出的比表面积S(m²/g)利用下述式所算出的粒径(真球换算),是通过下述式所算出。

[0264] 下述式中,比表面积S是通过如下方式求出:将氧化铈粒子的浆料10g于110℃下减压干燥并除去水分后于玛瑙研钵内压碎,并将所获得的粉末使用流动式比表面积自动测定装置Flowsorb 2300(岛津制作所制造)测定。

[0265] 平均一次粒径(nm)=820/S

[0266] [氧化铈粒子的平均微晶直径]

[0267] 平均微晶直径是通过粉末X射线衍射所求出。即,将氧化铈粒子的浆料于120℃的干燥机内加以干燥后,在研钵内粉碎而获得CeO₂粉末。对于该粉末,使用X射线衍射装置(Rigaku制造,RINT2500,CuK α 射线, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)以测定角度10°~70°进行测定,并使用在28°~30°附近所观测到的CeO₂的主峰(1,1,1)面的峰值,根据谢乐式(下述式)而算出平均微晶直径。

[0268] 平均微晶直径=C $\times\lambda/\beta/\cos\theta$

[0269] λ :CuK α 射线的波长(1.5418 \AA)

[0270] β :半值宽(°)

[0271] θ :衍射角度(°)

[0272] C:常数=0.9

[0273] [氧化铈粒子的体积平均粒径(D50)]

[0274] 氧化铈粒子的体积平均粒径(D50)是在以下的条件下测定。将离子交换水作为分散介质注入至测定槽,搅拌分散介质,使其成为循环状态,将研磨液组合物滴加至分散介质中,以研磨液组合物与分散介质的混合液的激光透射率成为80~90%的方式慢慢地添加研磨液组合物。达到上述透射率后,不进行利用超声波的分散处理而测定粒度分布,求出体积平均粒径(D50)。

[0275] 测定机器:堀场制作所制造激光衍射/散射式粒度分布测定装置LA-920

[0276] 搅拌速度:4

[0277] 循环速度:4

[0278] 分散介质:离子交换水

[0279] 相对折射率:1.65

[0280] 3.研磨液组合物(实施例1~29、比较例1~16)的评价

[0281] [评价用样品]

[0282] 从在硅晶圆的单面利用TEOS-等离子体CVD法形成了厚度2000nm的氧化硅膜者切下40mm \times 40mm的正方形片,获得氧化硅膜试验片。

[0283] [研磨条件]

[0284] 研磨试验机:单面研磨机(Techno Rise制造的TR15M-TRK1,压盘径38cm)研磨垫:商品编号IC-1000/Suba400(NITTA HAAS公司制造)

[0285] 压盘转数:100rpm

[0286] 压头转数:110rpm(旋转方向与压盘相同)

[0287] 研磨负荷:300g重/cm²

[0288] 研磨液供给量:50mL/min(3.125g/(cm²·min))

[0289] 研磨时间:1分钟

[0290] [氧化硅膜的研磨速度的测定]

[0291] 使用表1所示的研磨液组合物,以上述研磨条件研磨评价用样品。研磨后,使用超纯水加以清洗并干燥,将氧化硅膜试验片作为利用下述的光干涉式膜厚测定装置测定的对象。对研磨后的评价用样品使用光干涉式膜厚计(商品名:VM-1230,公司SCREEN Semiconductor Solutions制造)测定凸部的残存膜厚。

[0292] 于研磨前及研磨后,使用光干涉式膜厚测定装置(商品名:VM-1230,公司SCREEN

Semiconductor Solutions制造)测定氧化硅膜的膜厚。氧化硅膜的研磨速度是通过下述式而算出。

[0293] 氧化硅膜的研磨速度 (nm/分钟)

[0294] = [研磨前的氧化硅膜厚度 (nm) - 研磨后的氧化硅膜厚度 (nm)] / 研磨时间 (分钟)

[0295] [氮化硅膜 (氧化阻挡膜) 的研磨速度的测定]

[0296] 使用氮化硅膜试验片代替氧化硅膜试验片作为试验片,将压盘及底座的旋转时间(研磨时间)设为20秒,除此以外,与上述[氧化硅膜的研磨速度的测定]相同地进行氮化硅膜的研磨、膜厚的测定及研磨速度的算出。将氮化硅膜的研磨速度示于下述表3。

[0297] [研磨速度比]

[0298] 将氧化硅膜的研磨速度相对于氮化硅膜的研磨速度的比作为研磨速度比,通过下述式而算出,并示于下述表2。研磨速度比的值越大,表示研磨选择性越高。

[0299] 研磨速度比 = 氧化硅膜的研磨速度 (nm/分钟) / 氮化硅膜的研磨速度 (nm/分钟)

[0300] [表2]

[0301]

表2	研磨液组合物							评价 氧化硅膜研 磨速度 (nm/min)
	氧化铈粒子		高分子X及其比较对象物				pH值 (25℃)	
	种类	含量 (质量%)	种类	构成单体的聚 合比率	重均 分子量	含量 (质量%)		
比较例1	粉碎氧化铈A	0.3		未添加			6.5	162
实施例1	粉碎氧化铈A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.001	201
实施例2	粉碎氧化铈A	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	572
实施例3	粉碎氧化铈A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.1	253
实施例4	粉碎氧化铈A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.5	187
实施例5	粉碎氧化铈A	0.3	X2	THMPA/MPC	5/95	300,000	0.01	524
实施例6	粉碎氧化铈A	0.3	X3	THMPA/MPC	50/50	520,000	0.01	411
实施例7	粉碎氧化铈A	0.3	X4	THMPA/MPC	80/20	150,000	0.01	243
实施例8	粉碎氧化铈A	0.3	X5	THMPA/CBMA	20/80	310,000	0.01	361
实施例9	粉碎氧化铈A	0.3	X6	THMPA/SBMA	20/80	460,000	0.01	250
实施例10	粉碎氧化铈A	0.3	X7	MOEA/MPC	20/80	330,000	0.01	428
实施例11	粉碎氧化铈A	0.3	X8	MOE/EA/MPC	20/80	250,000	0.01	455
比较例2	HC-60	0.3		未添加				291
实施例12	HC-60	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	412
比较例3	粉碎氧化铈A	0.3	X11	CBMA单体	-	-	0.05	165
比较例4	粉碎氧化铈A	0.3	X12	CBMA均聚物	0/100	360,000	0.05	163
比较例5	粉碎氧化铈A	0.3	X13	SBMA均聚物	0/100	440,000	0.01	157
比较例6	粉碎氧化铈A	0.3	X14	甜菜碱	-	-	0.01	169
比较例7	粉碎氧化铈A	0.3	X15 + X12 ¹⁾	THMPA均聚物与CBMA均聚物的混合物	-	-	0.01	131
比较例8	粉碎氧化铈A	0.3	X16	具有阴离子基的单体与具有阳离子基的单体的共聚物	-	280,000	0.01	164

1)X15与X12的混合比(质量比)为2: 8。

[0302] 如表2所示,实施例1~12的研磨液组合物相较于比较例1~8的研磨液组合物,氧化硅膜的研磨速度更快。

[0303] [表3]

表3	研磨液组合物										评价			
	氧化铈粒子		高分子X或其比较对象物				高分子Y		pH值 (25℃)	氧化硅膜研 磨速度 (nm/min)	氮化硅膜研 磨速度 (nm/min)	研磨选 择比		
	种类	含量 (质量%)	种类	构成单体种类	比率	重均 分子量	含量 (质量%)	种类					含量 (质量%)	
比较例1	粉碎氧化铈A	0.3			未添加				未添加		6.5	162	65	2.5
比较例9	粉碎氧化铈A	0.3			未添加				PAA	0.4	6.5	143	9.3	15.2
实施例13	粉碎氧化铈A	0.3	X9	MPC均聚物	-	100,000	0.01				6.5	189	61.3	3.1
实施例14	粉碎氧化铈A	0.3		MPC均聚物	-	100,000	0.01		PAA	0.4	6.5	181	9	20.1
实施例15	粉碎氧化铈A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01				6.5	572	144	4.0
实施例16	粉碎氧化铈A	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		PAA	0.4	6.5	740	11.2	66.1
实施例17	粉碎氧化铈A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.001		PAA	0.4	6.5	194	9.6	20.2
实施例18	粉碎氧化铈A	0.3	X2	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.1		PAA	0.4	6.5	312	14.3	21.8
实施例19	粉碎氧化铈A	0.3	X3	THMPA/MPC	5/95	300,000	0.01		PAA	0.4	6.5	702	12.3	57.0
实施例20	粉碎氧化铈A	0.3	X4	THMPA/MPC	50/50	520,000	0.01		PAA	0.4	6.5	534	10.1	52.9
实施例21	粉碎氧化铈A	0.3	X7	THMPA/MPC	80/20	150,000	0.01		PAA	0.4	6.5	277	13.1	21.1
实施例22	粉碎氧化铈A	0.3	X8	MOEA/MPC	20/80	330,000	0.01		PAA	0.4	6.5	592	10.4	56.9
实施例23	粉碎氧化铈A	0.3		MOEDA/MPC	20/80	250,000	0.01		PAA	0.4	6.5	640	10.9	58.7
实施例24	粉碎氧化铈A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		PAA	0.01	6.5	611	22.3	27.4
实施例25	粉碎氧化铈A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		PAA	0.1	6.5	629	12.8	49.1
实施例26	粉碎氧化铈A	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		PAA	0.7	6.5	195	8.2	23.8
实施例27	粉碎氧化铈A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		聚乙烯膦酸	0.4	6.5	688	10.3	66.8
实施例28	粉碎氧化铈A	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		聚乙烯膦酸	0.4	6.5	266	12.5	21.3
比较例10	HC-60	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		P(AA)/AMPS	0.4	6.5	735	9.9	74.2
比较例11	HC-60	0.3			未添加						6.5	291	170	1.7
实施例12	HC-60	0.3			未添加				PAA	0.4	6.5	63	4.8	13.1
实施例29	HC-60	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01				6.5	412	215	1.9
比较例12	粉碎氧化铈A	0.3	X11	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		PAA	0.4	6.5	373	6.5	57.4
比较例13	粉碎氧化铈A	0.3	X12	CBMA单体	-	-	0.01		PAA	0.4	5.1	87	8.4	10.4
比较例14	粉碎氧化铈A	0.3	X13	CBMA均聚物	-	360,000	0.01		PAA	0.4	5.1	79	9.2	8.6
比较例15	粉碎氧化铈A	0.3	X14	SBMA均聚物	-	440,000	0.01		PAA	0.4	6.5	142	10.3	13.8
比较例16	粉碎氧化铈A	0.3	X16	甜菜碱	-	-	0.01		PAA	0.4	6.5	138	9.3	14.8
				THMPA/MAA	50/50	280,000	0.01		PAA	0.4	6.5	131	11.3	11.6

[0305] 如表3所示,若使用含有高分子X与高分子Y两者的实施例13~29的研磨液组合物,

则可实现能抑制氮化硅膜的研磨且高速研磨氧化硅膜的较高的研磨选择性。

[0306] 产业上的可利用性

[0307] 如以上所说明,本发明的研磨液组合物对高密度化或高积体化用的半导体装置的制造方法有用。