

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6837958号
(P6837958)

(45) 発行日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(24) 登録日 令和3年2月15日(2021.2.15)

(51) Int.Cl.

H01L 21/304 (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
C09K 3/14 (2006.01)

F 1

H01L 21/304 622D
B24B 37/00 H
C09K 3/14 550Z
C09K 3/14 550D

請求項の数 7 (全 26 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2017-253993 (P2017-253993) | (73) 特許権者 | 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 O号 |
| (22) 出願日 | 平成29年12月28日(2017.12.28) | (74) 代理人 | 110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ |
| (65) 公開番号 | 特開2019-121641 (P2019-121641A) | (72) 発明者 | 内田 洋平 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 |
| (43) 公開日 | 令和1年7月22日(2019.7.22) | | |
| 審査請求日 | 令和2年9月10日(2020.9.10) | 審査官 | 李 哲次 |
| 早期審査対象出願 | | | |

最終頁に続く

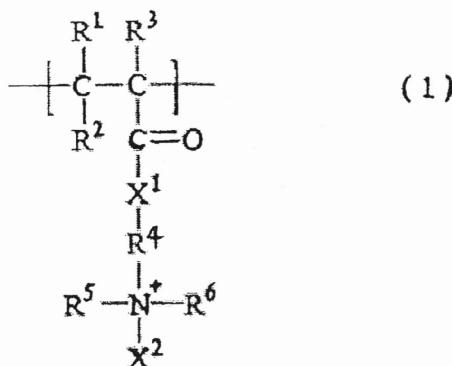
(54) 【発明の名称】酸化珪素膜用研磨液組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化セリウム粒子と、水溶性高分子化合物と、水系媒体と、を含み、前記水溶性高分子化合物が、下記式(1)で表される構成単位aを含むホモポリマーである、酸化珪素膜用研磨液組成物。

【化1】



10

前記式(1)中、

R¹ ~ R³ : 同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基

20

R⁴ : - Y¹ - O P O₃⁻ - Y² -

Y¹、Y² : 同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基

R⁵、R⁶ : 同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基

X¹ : O又はN R⁷

R⁷ : 水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基

X² : 炭素数1以上4以下の炭化水素基

を示す。

【請求項2】

前記水溶性高分子化合物が、
ホスホベタイン構造を含む水溶性高分子化合物である、請求項1に記載の酸化珪素膜用
研磨液組成物。 10

【請求項3】

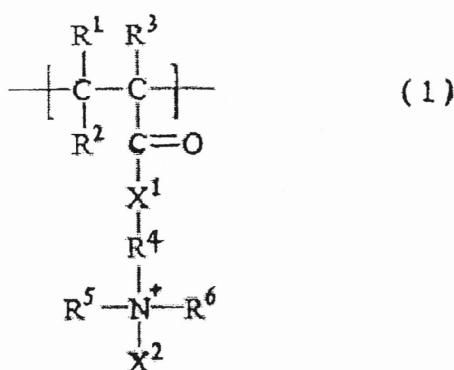
更に、アニオン性高分子化合物を含む、請求項1又は2に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

【請求項4】

酸化珪素膜用研磨液組成物を調製するための研磨液キットであって、
酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した第1液と、
前記第1液が収納された容器とは別の容器に収納され、水系媒体を含む第2液とを含み
、
前記第1液及び前記第2液のうちのいずれか一方又は双方が、水溶性高分子化合物を更
に含有し、 20

前記水溶性高分子化合物が、下記式(1)で表される構成単位aを含むホモポリマーで
ある、研磨液キット。

【化2】



前記式(1)中、

R¹ ~ R³ : 同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基

R⁴ : - Y¹ - O P O₃⁻ - Y² -

Y¹、Y² : 同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基

R⁵、R⁶ : 同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基

X¹ : O又はN R⁷

R⁷ : 水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基

X² : 炭素数1以上4以下の炭化水素基

を示す。

【請求項5】

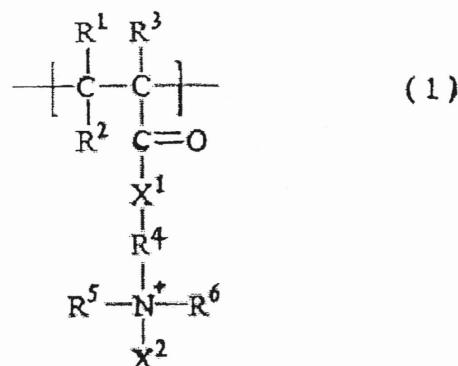
酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した分散液とともに使用される、酸化珪素膜研磨用
添加剤組成物であって、

水系媒体と、前記水系媒体に溶解された水溶性高分子化合物とを含み、

前記水溶性高分子化合物が、下記式(1)で表される構成単位aを含むホモポリマーで 50

ある、酸化珪素膜研磨用添加剤組成物。

【化3】



10

前記式(1)中、

R¹～R³：同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基

R⁴：-Y¹-OPO₃⁻-Y²-

Y¹、Y²：同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基

R⁵、R⁶：同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基

X¹：O又はN R⁷

20

R⁷：水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基

X²：炭素数1以上4以下の炭化水素基

を示す。

【請求項6】

請求項1から3のいずれかの項に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含む、半導体装置の製造方法。

【請求項7】

請求項1から3のいずれかの項に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含み、前記酸化珪素膜は、半導体装置の製造過程で形成される絶縁膜である、酸化珪素膜の研磨方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化珪素膜用研磨液組成物、これを調製するための研磨キット及び酸化珪素膜研磨用添加剤組成物、並びに当該酸化珪素膜用研磨液組成物を用いた半導体装置の製造方法及び凹凸段差面の研磨方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ケミカルメカニカルポリッシング(CMP)技術とは、加工しようとする被研磨基板の表面と研磨パッドとを接触させた状態で研磨液組成物をこれらの接触部位に供給しつつ被研磨基板及び研磨パッドを相対的に移動させることにより、被研磨基板の表面凹凸部分を化学的に反応させると共に機械的に除去して平坦化させる技術である。

40

【0003】

現在では、半導体素子の製造工程における、層間絶縁膜の平坦化、シャロートレンチ素子分離構造(以下「素子分離構造」ともいう)の形成、プラグ及び埋め込み金属配線の形成等を行う際には、このCMP技術が必須の技術となっている。近年、半導体素子の多層化、高精細化が飛躍的に進み、より平坦性が良好でありながら、高速で研磨できることが望まれるようになってきている。

【0004】

特許文献1には、酸化珪素膜の高研磨速度の確保とスクラッチ低減を目的として、特定

50

のベタイン構造化合物又は当該ベタイン構造化合物の重合体を含む C M P 用の研磨剤が開示されている。特許文献 2 には、タンゲステン等の金属成分の研磨に適した C M P 組成物であって、第 4 級アンモニウム化合物（例えば第 4 級アンモニウム置換ポリマー）等のアミノ化合物を含む組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2009-260236 号公報

【特許文献 2】特開 2015-195391 号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献 1 等に開示された従来の酸化珪素膜用の研磨液組成物を用いる場合よりも、より高速で酸化珪素膜を研磨可能とする研磨剤組成物の提供が望まれている。

【0007】

本発明は、酸化珪素膜を高速で研磨可能な酸化珪素膜用研磨液組成物、これを調製するための研磨キット及び酸化珪素膜研磨用添加剤組成物、並びに当該酸化珪素膜用研磨液組成物を用いた半導体装置の製造方法及び凹凸段差面の研磨方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

20

本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物は、酸化セリウム粒子と、水溶性高分子化合物と、水系媒体と、を含み、前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、酸化珪素膜用研磨液組成物に関する。

【0009】

本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を調製するための研磨液キットは、酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した第 1 液と、前記第 1 液が収納された容器とは別の容器に収納され、水系媒体を含む第 2 液とを含み、

前記第 1 液及び前記第 2 液のうちのいずれか一方又は双方が、水溶性高分子化合物を更に含有し、

30

前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、研磨液キットに関する。

【0010】

本発明の酸化珪素膜研磨用添加剤組成物は、酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した分散液とともに使用される、酸化珪素膜研磨用添加剤組成物であって、

水系媒体と、前記水系媒体に溶解された水溶性高分子化合物とを含み、

前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、酸化珪素膜研磨用添加剤組成物に関する。

40

【0011】

本発明の半導体装置の製造方法は、本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含む。

【0012】

本発明の酸化珪素膜の研磨方法は、本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含み、前記酸化珪素膜は、半導体装置の製造過程で形成される絶縁膜である。

【発明の効果】

【0013】

50

本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物、研磨キット、又は酸化珪素膜研磨用添加剤組成物を用いて調製される本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を、酸化珪素膜の研磨に使用すれば、酸化珪素膜を高速研磨できる。したがって、本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いる、半導体装置の製造方法及び酸化珪素膜の研磨方法は、半導体装置の生産性の向上に寄与し得る。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、一様において、酸化セリウム粒子と、水溶性高分子化合物と、水系媒体と、を含み、前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、酸化珪素膜用研磨液組成物である。本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物（以下、「本発明の研磨液組成物」と略称する場合もある。）を、酸化珪素膜の研磨に使用すれば、酸化珪素膜を高速で研磨できる。10

【0015】

本願において、ベタイン構造とは、正電荷と負電荷とを同一分子内に持ち、電荷が中和されている構造を示す。前記ベタイン構造は、前記正電荷と負電荷とを、好ましくは隣り合わない位置に持ち、そして、好ましくは1つ以上の原子を介する位置を持つ。また、カルボベタインホモポリマーとは、カルボベタイン構造を含む構成単位を含むホモポリマーであり、カルボベタイン構造とは、ベタイン構造の負電荷が、解離したカルボキシ基によるものである。スルホベタインホモポリマーとは、スルホベタイン構造を含む構成単位を含むホモポリマーであり、スルホベタイン構造とは、ベタイン構造の負電荷が、解離したスルホン酸基によるものである。20

【0016】

[酸化セリウム粒子]

本発明の研磨液組成物は、研磨砥粒として酸化セリウム粒子（CeO₂粒子）を含有する。前記酸化セリウム粒子の製法については、特に制限はなく、湿式合成にて得られたセリウム化合物を焼成、粉碎して得られる粉碎酸化セリウム、ゾルゲル法などのビルトアッププロセスで得られるコロイダル酸化セリウム等が、上記酸化セリウム粒子として使用できる。本発明において、酸化セリウム粒子は、酸化セリウムを主成分とする複合酸化物粒子等であってもよい。30

【0017】

本発明の研磨液組成物に含まれる前記酸化セリウム粒子の含有量は、酸化珪素膜の研磨速度向上の観点から、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、0.15質量%以上が更により好ましく、0.2質量%以上が更により好ましく、そして、研磨傷発生抑制の観点から、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、7質量%以下が更に好ましく、6質量%以下が更により好ましく、5質量%以下が更により好ましい。

【0018】

酸化セリウム粒子の平均一次粒子径は、酸化珪素膜の研磨速度向上の観点から、5nm以上が好ましく、10nm以上がより好ましく、15nm以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生抑制の観点から、300nm以下が好ましく、250nm以下がより好ましく、200nm以下が更に好ましい。40

【0019】

ここで、平均一次粒子径(nm)は、BET(窒素吸着)法によって算出される比表面積S(m²/g)を用いて下記式で算出される粒径(真球換算)を意味する。

$$\text{平均一次粒子径(nm)} = 820 / S$$

【0020】

本発明の研磨液組成物に含まれる前記酸化セリウム粒子の平均結晶子径は、酸化珪素膜の研磨速度確保の観点から、5nm以上が好ましく、10nm以上がより好ましく、15nm以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生抑制の観点から、100nm以下が好まし50

く、80nm以下がより好ましく、50nm以下が更に好ましい。

【0021】

本発明の研磨液組成物に含まれる前記酸化セリウム粒子の体積平均粒子径(D50)は、研磨速度向上の観点から、10nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましく、30nm以上が更に好ましく、50nm以上が更により好ましく、そして、研磨傷発生抑制の観点から、500nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましく、300nm以下が更に好ましい。

【0022】

ここで、体積平均粒子径(D50)は、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して50%になる粒径を意味する。体積平均粒子径(D50)は、各々、レーザー回折/散乱式粒度分布計(例えば、商品名LA-920、堀場製作所製)で測定して得られる。

【0023】

[ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物]

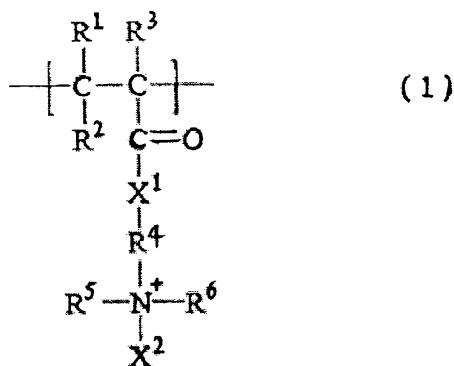
本発明の研磨液組成物は、研磨速度向上の観点から、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物(但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く)(以下、「高分子X」と略称する場合もある。)を含む。ここで、「水溶性」とは、水(20)に対して2g/100mL以上の溶解度を有することをいう。高分子Xとしては、研磨速度向上の観点から、ベタイン構造を含む構成単位を含むホモポリマー(但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く)、ベタイン構造を含む構成単位を含むコポリマーが挙げられるが、好ましくは、下記構成単位Aを含むホモポリマー又はコポリマーである。

【0024】

(構成単位A)

高分子Xは、研磨速度向上の観点から、構成単位Aとして、好ましくは下記式(1)で表される構成単位を含む。構成単位Aは、例えば、ベタイン基を含む不飽和単量体を由来とする構成単位である。

【化1】



【0025】

前記式(1)中、

R¹ ~ R³: 同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基

R⁴: 炭素数1以上4以下のアルキレン基、又は-Y¹-OP(O₃⁻)-Y²-

Y¹、Y²: 同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基

R⁵、R⁶: 同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基

X¹: O又はNR⁷

R⁷: 水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基

X²: 炭素数1以上4以下の炭化水素基、-R¹⁷SO₃⁻、又は-R¹⁸COO⁻

R¹⁷、R¹⁸: 同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基、を示す。

ただし、X²は、R⁴が炭素数1以上4以下のアルキレン基のとき、-R¹⁷SO₃⁻、又は

10

20

30

40

50

- R¹⁸COO⁻であり、R⁴が-Y¹-OP(O₃)⁻-Y²-のとき、炭素数1以上4以下の炭化水素基である。

【0026】

R¹及びR²は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、それぞれ、水素原子が好ましい。

【0027】

R³は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【0028】

X¹は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、O¹⁰(酸素原子)が好ましい。

【0029】

R⁴は、研磨速度向上の観点から、炭素数2又は3のアルキレン基、又は-Y¹-OP(O₃)⁻-Y²-が好ましく、炭素数2のアルキレン基、又は-Y¹-OP(O₃)⁻-Y²-がより好ましく、-Y¹-OP(O₃)⁻-Y²-が更に好ましく、そして、不飽和単量体の入手容易性及び単量体の重合性の観点からは、炭素数2のアルキレン基が好ましい。

【0030】

Y¹、Y²は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、それぞれ、炭素数2又は3のアルキレン基が好ましく、炭素数2のアルキレン基がより好ましい。²⁰

【0031】

R⁵、R⁶は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、それぞれ、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【0032】

X²は、R⁴が炭素数1以上4以下のアルキレン基のとき、-R¹⁷SO₃⁻、又は-R¹⁸COO⁻であり、研磨速度向上の観点から、-R¹⁸COO⁻が好ましい。X²は、R⁴が-Y¹-OP(O₃)⁻-Y²-のとき、炭素数1以上4以下の炭化水素基であり、研磨速度向上の観点から、メチル基がより好ましい。

【0033】

R¹⁷の炭素数は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、1以上3以下が好ましく、2以上3以下がより好ましい。R¹⁸の炭素数は、不飽和単量体の入手容易性の観点、単量体の重合性の観点及び研磨速度向上の観点から、1以上3以下が好ましく、1以上2以下がより好ましい。³⁰

【0034】

構成単位Aのベタイン構造は、研磨速度向上の観点から、好ましくは、スルホベタイン構造、カルボベタイン構造、又はホスホベタイン構造であり、より好ましくはカルボベタイン構造、又はホスホベタイン構造であり、更に好ましくはホスホベタイン構造である。尚、ホスホベタイン構造とはベタイン構造の負電荷が解離したリン酸基によるものであり、スルホベタイン構造及びカルボベタイン構造については上記の通りである。

【0035】

構成単位Aとしては、研磨速度向上の観点から、好ましくは、スルホベタインメタクリート、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、及びカルボキシベタインメタクリリートから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位が好ましく、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン及びカルボキシベタインメタクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位がより好ましく、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンに由来する構成単位が更に好ましい。⁴⁰

【0036】

(構成単位B)

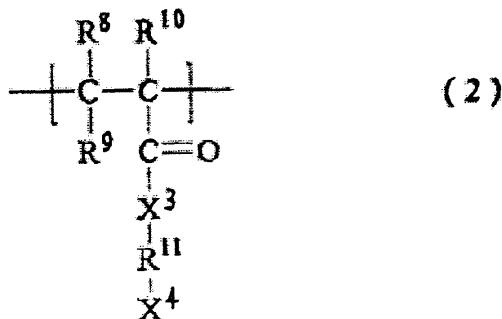
高分子Xが、構成単位A以外の構成単位Bを更に含むコポリマーである場合、研磨速度向上の観点から、構成単位Bは、好ましくは、研磨液組成物中において、カチオン性を呈⁵⁰

する、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、及びこれらの塩のうちの少なくとも1つの基を含む構成単位である。これらの基を構成する窒素原子は、好ましくはアルキレン基（但し、前記アルキレン基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）の炭素原子に隣接し、より好ましくは炭素が2以上のアルキレン基（但し、前記アルキレン基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）の炭素原子に隣接している。構成単位Bは、研磨速度向上の観点から、好ましくは第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、及びこれらの塩のうちの少なくとも1つの基を含み、より好ましくは、第4級アンモニウム基、及びその塩うちの少なくとも1つの基を含む。前記高分子Xが、ベタイン構造を含む構成単位Aと研磨液組成物中でカチオン性を呈する構成単位Bとを含む共重合体であると、構成単位Aが、酸化珪素膜の親水化に寄与して酸化セリウム粒子が酸化珪素膜表面に効率良く供給されるとともに、構成単位Bが、負電荷を帯びた酸化珪素膜への前記高分子Xへの吸着、延いては、酸化珪素膜の親水化を促すことにより、酸化珪素膜の研磨速度が向上するものと推察される。

【0037】

構成単位Bとしては、研磨速度向上の観点から、例えば、下記式(2)で表される構成単位が好ましい。

【化2】



【0038】

ただし、式(2)中、

R⁸～R¹⁰：同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基

X³：O又はN R¹⁹

R¹⁹：水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基

R¹¹：炭素数1以上22以下のアルキレン基（ただし、前記アルキレン基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）

X⁴：N⁺ R¹² R¹³ R¹⁴又はN R¹⁵ R¹⁶

R¹²～R¹⁴：同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基

R¹⁵～R¹⁶：同一又は異なって、水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基を示す。

【0039】

R⁸及びR⁹は、不飽和单量体の入手容易性、单量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、それぞれ、水素原子が好ましい。

【0040】

R¹⁰は、不饱和单量体の入手容易性、单量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

【0041】

X³は、不饱和单量体の入手容易性、单量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、Oが好ましい。

【0042】

X⁴は、不饱和单量体の入手容易性、单量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、N⁺ R¹² R¹³ R¹⁴が好ましく、R¹²～R¹⁴は、同様の観点から、それぞれ、同一又は異なって

10

20

30

40

50

、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。構成単位Bは、中和された塩の形態を取ってもよい。対イオンとしては、塩化物イオン等のハロゲンイオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン等が挙げられ、入手性の観点から塩化物イオンが好ましい。

【0043】

R¹¹は、不飽和单量体の入手容易性、单量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、炭素数1以上22以下のアルキレン基（ただし、前記炭化水素基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）が好ましく、前記アルキレン基の炭素数は、同様の観点から、2以上が好ましく、3以下が好ましく、そして、3がより好ましい。

【0044】

構成単位Bとしては、不飽和单量体の入手容易性、单量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、構造中に1級アミン、2級アミン、3級アミンを有するメタクリレート等のアミノ基を有する不飽和单量体、構造中に4級アンモニウムカチオンを有するメタクリレート等のカチオン基を有する不飽和单量体、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアミニウム(MOEDES)、メタクリル酸2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアミニオ)プロピル(THMPA)、メタクリロイルエチルトリメチルアミニウム(MOETMA)、メタクリル酸2-アミノエチル(MOEA)及びメタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル(MOEDA)から選ばれる少なくとも1種の单量体に由来する構成単位がより好ましく、THMPA、MOEA及びMOEDAから選ばれる少なくとも1種の单量体に由来する構成単位が更に好ましく、THMPAに由来する構成単位が更により好ましい。

【0045】

（構成単位Bと構成単位Aのモル比）

高分子Xにおける構成単位Bと構成単位Aのモル比（構成単位B / 構成単位A）は、研磨速度向上の観点から、好ましくは90 / 10以下、より好ましくは70 / 30以下、更に好ましくは40 / 60以下であり、同様の観点から、好ましくは5 / 95以上、より好ましくは15 / 85以上である。

【0046】

（構成単位A及び構成単位B以外の構成単位）

高分子Xは、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位A及び構成単位B以外の構成単位を含有してもよい。構成単位A及び構成単位B以外の構成単位としては、スチレン等の疎水性不飽和单量体に由来する構成単位が好ましい。

【0047】

高分子X中の構成単位A及び構成単位Bの合計の含有量は、好ましくは99質量%以上、より好ましくは99.5質量%以上、更に好ましくは99.9質量%以上、より更に好ましくは99.95質量%以上であり、100質量%であってもよい。

【0048】

（高分子Xの重量平均分子量）

高分子Xの重量平均分子量は、研磨速度向上の観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは3,000,000以下、より好ましくは2,000,000以下、更に好ましくは1,000,000以下である。尚、高分子Xの重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定できる。

【0049】

（高分子Xの含有量）

研磨液組成物における高分子Xの含有量は、研磨速度向上の観点から、好ましくは0.0005質量%以上、より好ましくは0.001質量%以上、更に好ましくは0.002質量%以上、更により好ましくは0.003質量%以上、更により好ましくは0.005質量%以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.7質量%以下、更に好ましくは0.4質量%以下、更により好ましくは0.2質量%以下、更により好ましくは0.08質量%以下である。

【0050】

研磨液組成物における酸化セリウム粒子と高分子Xの質量比（酸化セリウム粒子/高分子X）は、研磨速度向上の観点から、好ましくは0.1以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは5.0以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは500以下、より好ましくは200以下、更に好ましくは80以下である。

【0051】

[水系媒体]

本発明の研磨液組成物は、媒体として、水系媒体を含有する。水系媒体としては、水、及び水と水に可溶な溶媒との混合物が挙げられる。前記水に可溶な溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられ、酸化珪素膜の研磨の際の安全性向上の観点からエタノールが好ましい。また、前記水系媒体としては、半導体装置の品質向上、及び揮発性が低いことによる研磨液組成物のハンドリング性の向上並びに酸化珪素膜の研磨の際の安全性向上の観点から、イオン交換水、蒸留水、超純水等の水がより好ましい。10

【0052】

本発明の研磨液組成物における水系媒体の含有量は、酸化セリウム粒子、高分子X及び下記任意成分を除いた残余とすることができる。

【0053】

[任意成分]

本発明の研磨液組成物は、研磨速度向上の効果を損なわない範囲で、その他の成分を含有することができる。その他の成分としては、pH調整剤、高分子X以外の研磨助剤、窒化珪素研磨抑制剤、増粘剤、分散剤、防錆剤、塩基性物質、界面活性剤等が挙げられる。これらの任意成分の含有量は、0.001質量%以上が好ましく、0.0025質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、そして、研磨速度の確保の観点から、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。20

【0054】

前記pH調整剤としては、例えば、酸性化合物、アルカリ化合物及びこれらの塩等が挙げられる。前記酸性化合物の塩としては、好ましくは、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、アンモニウム塩である。塩基性化合物が塩の形態を取る場合の対イオンとしては、好ましくは水酸化物イオン、塩化物イオン及びヨウ化物イオンから選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは水酸化物イオン及び塩化物イオンから選ばれる少なくとも1種である。30

【0055】

酸性化合物としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸；酢酸、シュウ酸、クエン酸、及びリンゴ酸等の有機酸；等が挙げられる。なかでも、汎用性の観点から、塩酸、硝酸及び酢酸から選ばれる少なくとも1種が好ましく、塩酸及び酢酸から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

【0056】

アルカリ化合物としては、例えば、アンモニア、及び水酸化カリウム等の無機アルカリ化合物；アルキルアミン、及びアルカノールアミン等の有機アルカリ化合物；等が挙げられる。なかでも、半導体基板の品質向上の観点から、アンモニア及びアルキルアミンから選ばれる少なくとも1種が好ましく、アンモニアがより好ましい。40

【0057】

前記高分子X以外の研磨助剤としては、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤等が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルエーテル酢酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、及びアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリアクリルアミド等のノニオン性ポリマー、及びポリオキシアルキレンアルキルエーテル等が挙げられる。当該研磨助剤は、分岐高分子、又は架橋高分子であってもよいが、本発明の研磨液組成物には、研磨速度向上の観点から、分岐高50

分子及び架橋高分子を含まないことが好ましい。

【0058】

本発明の研磨液組成物が、窒化珪素膜上の酸化珪素膜の研磨に使用される場合、当該研磨液組成物は、一態様として、窒化珪素膜の研磨を抑制する研磨助剤として、アニオン性高分子化合物Y（以下、「高分子Y」ともいう）を含有することが好ましい。高分子Yを含む本発明の研磨液組成物の一例では、酸化珪素膜を高速研磨し且つ窒化珪素膜の研磨を抑制可能として高い研磨選択性を実現できる。したがって、当該研磨液組成物を用いる、半導体装置の製造方法及び酸化珪素膜の研磨方法は、半導体装置の品質向上及び生産性の向上に寄与し得る。

【0059】

高分子Yのアニオン性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エ斯特ル基、ホスホン酸基等が挙げられ、好ましくは、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基が挙げられる。これらのアニオン性基は中和された塩の形態を取ってもよい。アニオン性基が塩の形態を取る場合の対イオンとしては、金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン等が挙げられ、半導体装置の品質向上の観点から、アンモニウムイオンが好ましい。

【0060】

高分子Yとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、（メタ）アクリル酸とモノメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体、アニオン基を有する（メタ）アクリレートとモノメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体、アルキル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸とモノメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体、（メタ）アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）との共重合体、これらのアルカリ金属塩、及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、半導体基板の品質向上の観点から、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリル酸、（メタ）アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）との共重合体及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、（メタ）アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）との共重合体及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

【0061】

高分子Yの重量平均分子量は、研磨速度の確保及び窒化珪素膜の方が酸化珪素膜よりも研磨されにくいという研磨の選択性（研磨選択性）の向上の観点から、1,000以上が好ましく、3,000以上がより好ましく、5,000以上が更に好ましく、そして、550万以下が好ましく、100万以下がより好ましく、10万以下が更に好ましい。高分子Yの重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定できる。

【0062】

本発明の研磨液組成物中の高分子Yの含有量は、研磨速度の確保及び研磨選択性の向上の観点から、0.001質量%以上が好ましく、0.0015質量%以上がより好ましく、0.0025質量%以上が更に好ましく、そして、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。

【0063】

本発明の研磨液組成物中の酸化セリウム粒子の含有量に対する高分子Yの含有量の比（酸化セリウム粒子／高分子Y）は、酸化珪素膜の研磨速度の確保及び研磨選択性の向上の観点から、0.05以上が好ましく、0.08以上がより好ましく、0.12以上が更に好ましく、そして、500以下が好ましく、250以下がより好ましく、150以下が更に好ましい。

【0064】

[研磨液組成物]

10

20

30

40

50

本発明の研磨液組成物は、酸化セリウム粒子及び水系媒体を含む分散液（スラリー）と、高分子Xと、必要に応じてその他の任意成分を公知の方法で配合する工程を含む製造方法によって製造できる。例えば、本発明の研磨液組成物は、酸化セリウム粒子及び水系媒体を含むスラリー、高分子Xと水系媒体とを含む高分子水溶液と、必要に応じてその他の任意成分を配合してなるものである。本発明において「配合する」とは、酸化セリウム粒子、高分子X及び水系媒体、並びに必要に応じてその他の任意成分を同時に又は順に混合することを含む。混合する順序は特に限定されない。前記配合は、例えば、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機及び湿式ボールミル等の混合器を用いて行うことができる。本発明の研磨液組成物の製造方法における各成分の配合量は、上述した本発明の研磨液組成物中の各成分の含有量と同じとすることができる。

10

【0065】

本発明の研磨液組成物の実施形態は、全ての成分が予め混合された状態で市場に供給される、いわゆる1液型であってもよいし、使用時に混合される、いわゆる2液型であってもよい。

【0066】

本発明の研磨液組成物のpHは、研磨速度向上の観点から、好ましくは2.5以上、より好ましくは3.0以上、更に好ましくは3.5以上、更により好ましくは4.0以上、更により好ましくは5.5以上であり、保存安定性の観点から好ましくは12.0以下、より好ましくは11.5以下、更に好ましくは11.0以下である。本発明の研磨液組成物が、窒化珪素膜上の酸化珪素膜の研磨に使用される場合、本発明の研磨液組成物のpHは、酸化珪素膜の研磨速度の確保及び研磨選択性の向上の観点から、好ましくは2.5以上、より好ましくは3.0以上、更に好ましくは3.5以上、更により好ましくは4.0以上、更により好ましくは5.5以上であり、そして、好ましくは9.5以下、より好ましくは8.0以下、更に好ましくは7.5以下である。本発明において、研磨液組成物のpHは、2.5における値であって、pHメータを用いて測定した値である。本発明の研磨液組成物のpHは、具体的には、実施例に記載の方法で測定できる。

20

【0067】

本発明の「研磨液組成物中の各成分の含有量」とは、研磨液組成物を研磨に使用する時点での前記各成分の含有量をいう。本発明の研磨液組成物は、その安定性が損なわれない範囲で濃縮された状態で保存および供給されてもよい。この場合、製造・輸送コストを低くできる点で好ましい。そしてこの濃縮液は、必要に応じて前述の水系媒体で適宜希釈して研磨工程で使用することができる。希釈割合としては5~100倍が好ましい。

30

【0068】

[被研磨膜]

本発明の研磨液組成物を用いれば、酸化珪素膜の高速研磨が可能であるので、3次元的に記録素子が配置された3次元NAND型フラッシュメモリ等を構成する酸化珪素膜の研磨や、半導体装置等の素子分離構造を形成する工程で行われる酸化珪素膜の研磨に好適に使用できる。

【0069】

[研磨液キット]

40

本発明は、他の態様において、研磨液組成物を製造するための研磨液キット（2液型研磨液組成物）である。当該研磨液キットは、例えば、酸化セリウム粒子が水系媒体に分散された酸化セリウム粒子分散液（第1液）と、その残余（第2液）とから構成され、各々が別の容器に収容され、相互に混合されていない状態で保存されており、使用時に混合される。

【0070】

酸化セリウム粒子分散液（第1液）と、その残余（第2液）とから構成され、各々が別の容器に収容され、相互に混合されていない状態で保存されており、使用時に混合される。高分子Xは、第1液及び第2液のうちのいずれか一方又は双方に含まれていてもよい。前記第1液及び第2液には、各々、必要に応じて任意成分として、上記した[任意成分]

50

が含まれていても良い。第1液と第2液との混合は、研磨対象の表面への供給前に行われてもよいし、これらは別々に供給されて被研磨基板の表面上で混合されてもよい。

【0071】

第1液及び第2液における各成分の含有量は、第1液と第2液とを混合した際に、研磨液組成物を研磨に使用する時点での研磨液組成物における好ましい含有量となるように設定してもよいし、第1液と第2液と水とを混合した際に、研磨液組成物を研磨に使用する時点での研磨液組成物における好ましい含有量となるように設定してもよい。

【0072】

[酸化珪素膜研磨用添加剤組成物]

本発明は、他の態様において、酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した分散液（第1液）と共に使用され、水系媒体と、水系媒体に溶解された高分子Xを含む酸化珪素膜研磨用添加剤組成物（以下、「添加剤組成物」と略称する。）に関する。添加剤組成物には、必要に応じて任意成分として、上記した〔任意成分〕が含まれていても良い。添加剤組成物は、添加剤組成物とは別に供給される酸化セリウム粒子の水分散液と、使用時に混合され、必要に応じて水系媒体や任意成分が混合されることにより、酸化珪素膜の研磨速度の向上が可能な研磨液組成物が得られる。

10

【0073】

添加剤組成物における、高分子Xの含有量は、添加剤組成物の濃縮化の観点から、好ましくは0.005質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.03質量%以上であり、そして、酸化セリウム粒子の水分散液との混合時の取り扱い容易性の観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

20

【0074】

[半導体装置の製造方法]

本発明は、他の態様において、本発明の研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜の窒化珪素膜と接する面の反対面、例えば、酸化珪素膜の凹凸段差面を研磨する工程（以下、「本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程」ともいう）を含む、半導体装置の製造方法（以下、「本発明の半導体基板の製造方法」ともいう。）に関する。本発明の半導体装置の製造方法によれば、酸化珪素膜の高速研磨が可能であるので、半導体装置を効率よく製造できるという効果が奏されうる。

30

【0075】

酸化珪素膜の凹凸段差面は、例えば、酸化珪素膜を化学気相成長法等の方法で形成した際に酸化珪素膜の下層の凹凸段差に対応して自然に形成されものであってもよいし、リソグラフィー法等を用いて凹凸パターンを形成することにより得られたものであってもよい。

【0076】

本開示の半導体基板の製造方法の具体例としては、まず、シリコン基板を酸化炉内で酸素に晒すことによりその表面に二酸化シリコン層を成長させ、次いで、当該二酸化シリコン層上に窒化珪素（ Si_3N_4 ）膜又はポリシリコン膜等の研磨ストップ膜を、例えばCVD法（化学気相成長法）にて形成する。次に、シリコン基板と前記シリコン基板の一方の正面側に配置された研磨ストップ膜とを含む基板、例えば、シリコン基板の二酸化シリコン層上に研磨ストップ膜が形成された基板に、フォトリソグラフィー技術を用いてトレンチを形成する。次いで、例えば、シランガスと酸素ガスを用いたCVD法により、トレンチ埋め込み用の被研磨膜である酸化珪素（ SiO_2 ）膜を形成し、研磨ストップ膜が被研磨膜（酸化珪素膜）で覆われた被研磨基板を得る。酸化珪素膜の形成により、前記トレンチは酸化珪素膜の酸化珪素で満たされ、研磨ストップ膜の前記シリコン基板側の面の反対面は酸化珪素膜によって被覆される。このようにして形成された酸化珪素膜のシリコン基板側の面の反対面は、下層の凸凹に対応して形成された段差を有する。次いで、CMP法により、酸化珪素膜を、少なくとも研磨ストップ膜のシリコン基板側の面の反対面が露出するまで研磨し、より好ましくは、酸化珪素膜の表面と研磨ストップ膜の表面とが面一にな

40

50

るまで酸化珪素膜を研磨する。本開示の研磨液組成物は、このC M P法による研磨を行う工程に用いることができる。

【0077】

本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程において、研磨パッドの回転数は、例えば、30~200r/min、被研磨基板の回転数は、例えば、30~200r/min、研磨パッドを備えた研磨装置に設定される研磨荷重は、例えば、20~500g重/cm²、研磨液組成物の供給速度は、例えば、10~500mL/min以下に設定できる。

【0078】

本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程において、用いられる研磨パッドの材質等については、従来公知のものが使用できる。研磨パッドの材質としては、例えば、硬質発泡ポリウレタン等の有機高分子発泡体や無発泡体等が挙げられるが、なかでも、硬質発泡ポリウレタンが好ましい。

【0079】

[酸化珪素膜の研磨方法]

本発明は、他の態様において、本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含み、前記酸化珪素膜は、半導体装置の製造過程で形成される絶縁膜である、酸化珪素膜の研磨方法（以下、本発明の研磨方法ともいう）に関する。前記工程において、例えば、窒化珪素膜上の酸化珪素膜を研磨する工程を含む。

【0080】

本発明の研磨方法を使用することにより、研磨速度を向上できるため、半導体装置の生産性を向上できるという効果が奏されうる。具体的な研磨の方法及び条件は、上述した本発明の半導体装置の製造方法と同じようにすることができる。

【0081】

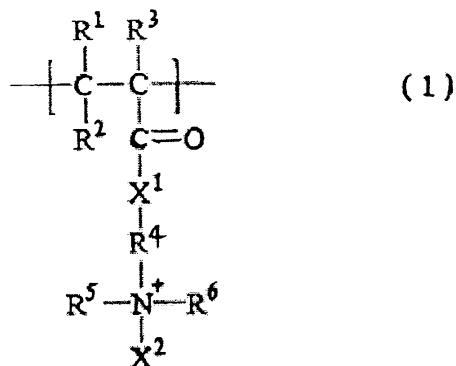
本願は、さらに下記発明を開示する。

[1] 酸化セリウム粒子と、水溶性高分子化合物と、水系媒体と、を含み、前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、酸化珪素膜用研磨液組成物。

[2] 前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む構成単位Aと前記構成単位A以外の構成単位であって第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、及びこれらの塩のうちの少なくとも1つの基を含む構成単位Bとを含んだ水溶性高分子化合物である、前記[1]に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[3] 前記水溶性高分子化合物が、下記式(1)で表される構成単位aを含んだ水溶性高分子化合物である前記[1]又は[2]に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

【化3】



前記式(1)中、

R¹~R³：同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基

R⁴：炭素数1以上4以下のアルキレン基、又は-Y¹-OPO₃⁻-Y²-

Y¹、Y²：同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基

10

20

30

40

50

R⁵、R⁶：同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基

X¹：O又はN R⁷

R⁷：水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基

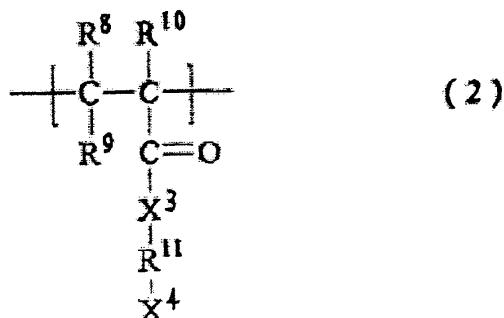
X²：炭素数1以上4以下の炭化水素基、-R¹⁷S O₃⁻、又は-R¹⁸C O O⁻

R¹⁷、R¹⁸：同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基
を示す。

ただし、X²は、R⁴が炭素数1以上4以下のアルキレン基のとき、-R¹⁷S O₃⁻、又は-R¹⁸C O O⁻であり、R⁴が-Y¹-O P O₃⁻-Y²-のとき、炭素数1以上4以下の炭化水素基である。

[4] 前記水溶性高分子化合物が、下記式(2)で表される構成単位bを含んだ水溶性高分子化合物である、前記[2]又は[3]に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。 10

【化4】



10

20

ただし、式(2)中、

R⁸～R¹⁰：同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基

X³：O又はN R¹⁹

R¹⁹：水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基

R¹¹：炭素数1以上2以下のアルキレン基（ただし、前記アルキレン基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）

X⁴：N⁺ R¹² R¹³ R¹⁴又はN R¹⁵ R¹⁶

30

R¹²～R¹⁴：同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基

R¹⁵～R¹⁶：同一又は異なって、水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基
を示す。

—[5] 前記水溶性高分子化合物が、好ましくは、スルホベタイン構造、カルボベタイン構造、又はホスホベタイン構造を含む水溶性高分子化合物であり、より好ましくはカルボベタイン構造、又はホスホベタイン構造を含む水溶性高分子化合物であり、更に好ましくはホスホベタイン構造を含む水溶性高分子化合物である、前記[1]から[4]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[6] 前記構成単位Aは、好ましくは、スルホベタインメタクリレート、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、及びカルボキシベタインメタクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位であり、より好ましくは、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン及びカルボキシベタインメタクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位であり、更に好ましくはメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンに由来する構成単位である、前記[2]に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。 40

[7] 前記構成単位Bが、好ましくは、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、及びこれらの塩のうちの少なくとも1つの基を含み、より好ましくは、第4級アンモニウム基、及びその塩うちの少なくとも1つの基を含み、更に好ましくは、第4級アンモニウム基を含む、前記[2]に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[8] 前記構成単位Bは、好ましくは、構造中に1級アミン、2級アミン、3級アミ 50

ンを有するメタクリレート等のアミノ基を有する不飽和单量体、構造中に4級アンモニウムカチオンを有するメタクリレート等のカチオン基を有する不飽和单量体、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアミニウム(MOEDES)、メタクリル酸2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアミニオ)プロピル(THMPA)、メタクリロイルエチルトリメチルアミニウム(MOETMA)、メタクリル酸2-アミノエチル(MOEA)及びメタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル(MODEEA)から選ばれる少なくとも1種の单量体に由来する構成単位であり、より好ましくは、THMPA、MOEA及びMODEEAから選ばれる少なくとも1種の单量体に由来する構成単位であり、更に好ましくは、THMPAに由来する構成単位である、前記[2]に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[9] 前記水溶性高分子化合物における構成単位Bと構成単位Aのモル比(構成単位B/構成単位A)が、好ましくは90/10以下、より好ましくは70/30以下、更に好ましくは40/60以下であり、好ましくは5/95以上、より好ましくは15/85以上である、前記[2]に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。 10

[10] 前記水溶性高分子化合物の重量平均分子量が、好ましくは1,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上であり、そして、好ましくは3,000,000以下、より好ましくは2,000,000以下、更に好ましくは1,000,000以下である、前記[1]から[9]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[11] 前記研磨液組成物における前記水溶性高分子化合物の含有量が、好ましくは0.0005質量%以上、より好ましくは0.001質量%以上、更に好ましくは0.002質量%以上、更により好ましくは0.003質量%以上、更により好ましくは0.005質量%以上であり、そして、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.7質量%以下、更に好ましくは0.4質量%以下、更により好ましくは0.2質量%以下、更により好ましくは0.08質量%以下である、前記[1]から[10]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。 20

[12] 前記研磨液組成物における前記酸化セリウム粒子と前記水溶性高分子化合物の質量比(酸化セリウム粒子/水溶性高分子化合物)は、好ましくは0.1以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは5.0以上であり、そして、好ましくは500以下、より好ましくは200以下、更に好ましくは80以下である、前記[1]から[11]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。 30

[13] 前記研磨液組成物に含まれる前記酸化セリウム粒子の含有量は、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、0.15質量%以上が更により好ましく、0.2質量%以上が更により好ましく、そして、1.0質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、7質量%以下が更に好ましく、6質量%以下が更により好ましく、5質量%以下が更により好ましい、前記[1]から[12]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[14] 更に、アニオン性高分子化合物を含む、前記[1]から[13]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[15] 前記アニオン性高分子化合物が、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、及びこれらの塩から選ばれるアニオン性基を含む、前記[14]に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。 40

[16] 前記アニオン性高分子化合物は、好ましくは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸とモノメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの共重合体、アニオン基を有する(メタ)アクリレートとモノメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの共重合体、アルキル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸とモノメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの共重合体、(メタ)アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)との共重合体、これらのアルカリ金属塩、及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルスルホン酸、ボ

リアクリル酸、(メタ)アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)との共重合体、及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくは、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、(メタ)アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)との共重合体、及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種である、前記[14]又は[15]に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[17] 前記アニオン性高分子化合物の重量平均分子量は、1,000以上が好ましく、3,000以上がより好ましく、5,000以上が更に好ましく、そして、550万以下が好ましく、100万以下がより好ましく、10万以下が更に好ましい、前記[14]から[16]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。 10

[18] 前記研磨液組成物に含まれる前記アニオン性高分子化合物の含有量が、0.001質量%以上が好ましく、0.0015質量%以上がより好ましく、0.0025質量%以上が更に好ましく、そして、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい、前記[14]から[17]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[19] 前記研磨液組成物に含まれる前記酸化セリウム粒子の含有量に対する前記アニオン性高分子化合物の含有量の比(酸化セリウム粒子/アニオン性高分子化合物)は、0.05以上が好ましく、0.08以上がより好ましく、0.12以上が更に好ましく、そして、500以下が好ましく、250以下がより好ましく、150以下が更に好ましい、前記[14]から[18]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。 20

[20] 前記[1]から[19]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含む、半導体装置の製造方法。

[21] 前記工程は、窒化珪素膜上の酸化珪素膜を研磨する工程である、前記[20]に記載の半導体装置の製造方法。

[22] 前記[1]から[19]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含み、前記酸化珪素膜は、半導体装置の製造過程で形成される絶縁膜である、酸化珪素膜の研磨方法。

[23] 前記工程は、窒化珪素膜上の酸化珪素膜を研磨する工程である、前記[22]に記載の酸化珪素膜の研磨方法。

[24] 前記[1]から[19]のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物の、酸化珪素膜の研磨のための使用。 30

【実施例】

【0082】

1. 研磨液組成物の調製

[実施例1~12及び比較例1~8の研磨液組成物の調製]

酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した酸化セリウム粒子スラリーと、高分子X又はその比較対象物が水系媒体に溶解し、必要に応じてpH調整剤が添加された高分子溶液とを混合して、実施例1~12及び比較例1~8の研磨液組成物を調製した。但し、比較例1~2の研磨液組成物については、高分子Xの比較対象物は未添加である。pH調整剤には、1N塩酸水溶液又は1Nアンモニウム水溶液を用いた。実施例1~12及び比較例1~8の研磨液組成物の25におけるpHは表2に示した通りである。各研磨液組成物における、酸化セリウム粒子、高分子X及びその比較対象物の含有量は、各々、表2に記載の通りとした。 40

【0083】

[実施例13~29及び比較例9~16の研磨液組成物の調製]

酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した酸化セリウム粒子スラリーと、高分子X又はその比較対象物とアニオン性高分子化合物(高分子Y)とが水系媒体に溶解し、必要に応じてpH調整剤が添加された高分子溶液(添加剤組成物)とを混合して、実施例13~29及び比較例9~16の研磨液組成物を調製した。但し、比較例9、11の研磨液組成物については、高分子Xの比較対象物は未添加、比較例10の研磨液組成物については、高分 50

子Xの比較対象物及び高分子Yは未添加である。pH調整剤には、1N塩酸水溶液又は1Nアンモニウム水溶液を用いた。実施例13～29及び比較例9～16の研磨液組成物の25におけるpHは表3に示した通りである。各研磨液組成物における、酸化セリウム粒子、高分子X又はその比較対象物、高分子Yの含有量は、各々、表3に記載の通りとした。

【0084】

実施例1～29及び比較例1～16の研磨液組成物の調製に用いた酸化セリウム粒子の詳細は下記の通りである。

粉碎セリアA(粉碎セリア、平均一次粒子径=37.9nm, D50=165nm、平均結晶子径=23.2nm) 10

H C - 6 0 (コロイダルセリア、ソルベイ・スペシャルケム・ジャパン社製、製品名Z E N U S H C - 6 0 、平均一次粒子径67.7nm, D50=137nm、平均結晶子径=37.6nm)

【0085】

実施例1～29の研磨液組成物の調製に用いた、高分子X及びその比較対象物の構成モノマーの詳細は下記及び表1に示した通りである。

- M P C : 2 - メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン
- S B M A : N , N - ジメチル - N - (3 - スルホナトプロピル) - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタン - 1 - アミニウム
- C B M A : メタクリロイルエチルベタイン 20
- T H M P A : メタクリル酸 2 - ヒドロキシ - 3 - (トリメチルアミニオ) プロピル
- M O E A : メタクリル酸 2 - アミノエチル
- M O E D E A : メタクリル酸 2 - (ジエチルアミノ) エチル

【0086】

【表1】

表1

| 構成モノマー | 式(1)中の構造 | 式(2)中の構造 |
|--------|--|--|
| 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 | $R^1=R^2=H$ 、 $R^3=CH_3$ 、 $R^4=-Y^1-OPO_3^-$ 、 $Y^1=Y^2=C_2H_4$ 、 $R^5=R^6=CH_3$ 、 $X^1=O$ 、 $X^2=CH_3$ | - |
| 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 | - | $R^8=R^9=H$ 、 $R^{10}=CH_3$ 、 $X_3=O$ $R^{11}=C_2H_4$ $X^4=NR^{15}R^{16}$ $R^{15}=R^{16}=CH_2CH_3$ |

10

20

30

40

50

【0087】

[高分子X1の製造]

内容量500mLの4つ口フラスコに超純水を60g入れ、65まで昇温させた。そこに2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(東京化成工業(株)製)5.0g、ブレンマーQA(日油(株)製)2.0g、超純水40gを混合させた溶液と、V-50(和光純薬工業(株)製)0.057g、超純水20gを混合させた溶液を別々に2時間かけて滴下して重合した。6時間熟成させた後に室温に戻し、高分子X1を含有するポリマー水溶液を得た。高分子X1における構成単位のモル比(THMPA/MPC)は20/80であり、高分子X1の重量平均分子量は500,000であった。

【0088】

10

[高分子X2の製造]

内容量500mLの4つ口フラスコに超純水を52g入れ、65まで昇温させた。そこに2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(東京化成工業(株)製)5.0g、ブレンマーQA(日油(株)製)0.42g、超純水35gを混合させた溶液と、V-50(和光純薬工業(株)製)0.048g、超純水17gを混合させた溶液を別々に2時間かけて滴下して重合した。6時間熟成させた後に室温に戻し、高分子X2を含有するポリマー水溶液を得た。高分子X2における構成単位のモル比(THMPA/MPC)は5/95であり、高分子X2の重量平均分子量は300,000であった。

【0089】

20

[高分子X3の製造]

内容量500mLの4つ口フラスコに超純水を90g入れ、65まで昇温させた。そこに2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(東京化成工業(株)製)5.0g、ブレンマーQA(日油(株)製)8.1g、超純水60gを混合させた溶液と、V-50(和光純薬工業(株)製)0.092g、超純水30gを混合させた溶液を別々に2時間かけて滴下して重合した。6時間熟成させた後に室温に戻し、高分子X3を含有するポリマー水溶液を得た。高分子X3における構成単位のモル比(THMPA/MPC)は50/50であり、高分子X3の重量平均分子量は520,000であった。

【0090】

[高分子X4の製造]

30

内容量1000mLの4つ口フラスコに超純水を210g入れ、65まで昇温させた。そこに2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(東京化成工業(株)製)5.0g、ブレンマーQA(日油(株)製)32.2g、超純水140gを混合させた溶液と、V-50(和光純薬工業(株)製)0.23g、超純水70gを混合させた溶液を別々に2時間かけて滴下して重合した。6時間熟成させた後に室温に戻し、高分子X4を含有するポリマー水溶液を得た。高分子X4における構成単位のモル比(THMPA/MPC)は80/20であり、高分子X4の重量平均分子量は150,000であった。

【0091】

[高分子X5の製造]

40

内容量500mLの4つ口フラスコに超純水を64g入れ、65まで昇温させた。そこにN-(2-カルボキシエチル)-N-メタクリロキシエチル-N,Nジメチルアンモニウムベタイン(大阪有機化学工業(株)製)5.0g、ブレンマーQA(日油(株)製)2.76g、超純水43gを混合させた溶液と、V-50(和光純薬工業(株)製)0.079g、超純水21gを混合させた溶液を別々に2時間かけて滴下して重合した。6時間熟成させた後に室温に戻し、高分子X5を含有するポリマー水溶液を得た。高分子X5における構成単位のモル比(THMPA/CBMA)は20/80であり、高分子X5の重量平均分子量は310,000であった。

【0092】

[高分子X6の製造]

50

内容量500mLの4つ口フラスコに超純水を61g入れ、65まで昇温させた。そこに[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチル-(3-スルホプロピル)アンモニウ

ムヒドロキシド(SIGMA - A L D R I C H 製) 5 . 0 g 、ブレンマー Q A (日油 (株) 製) 2 . 1 2 g 、超純水 4 0 g を混合させた溶液と、 V - 5 0 (和光純薬工業 (株) 製) 0 . 0 6 1 g 、超純水 2 0 g を混合させた溶液を別々に 2 時間かけて滴下して重合した。 6 時間熟成させた後に室温に戻し、高分子 X 6 を含有するポリマー水溶液を得た。高分子 X 6 における構成単位のモル比 (THMPA / SBMA) は 2 0 / 8 0 であり、高分子 X 6 の重量平均分子量 4 6 0 , 0 0 0 であった。

【 0 0 9 3 】

[高分子 X 7 の製造]

内容量 5 0 0 mL の 4 つ口フラスコに超純水を 5 7 g 入れ、 6 5 まで昇温させた。そこに 2 - メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (東京化成工業 (株) 製) 5 . 0 g 、メタクリル酸 2 - アミノエチル塩酸塩 (SIGMA - A L D R I C H 製) 0 . 7 0 g 、超純水 3 8 g を混合させた溶液と、 V - 5 0 (和光純薬工業 (株) 製) 0 . 0 5 7 g 、超純水 1 9 g を混合させた溶液を別々に 2 時間かけて滴下して重合した。 6 時間熟成させた後に室温に戻し、高分子 X 7 を含有するポリマー水溶液を得た。高分子 X 7 における構成単位のモル比 (MOEA / MPC) は 2 0 / 8 0 であり、高分子 X 7 の重量平均分子量は 3 3 0 , 0 0 0 であった。

【 0 0 9 4 】

[高分子 X 8 の製造]

内容量 5 0 0 mL の 4 つ口フラスコに超純水を 5 8 g 入れ、 6 5 まで昇温させた。そこに 2 - メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (東京化成工業 (株) 製) 5 . 0 g 、メタクリル酸 2 - (ジエチルアミノ) エチル (東京化成工業 (株) 製) 0 . 7 8 g 、超純水 3 9 g を混合させた溶液と、 V - 5 0 (和光純薬工業 (株) 製) 0 . 0 5 7 g 、超純水 1 9 g を混合させた溶液を別々に 2 時間かけて滴下して重合した。 6 時間熟成させた後に室温に戻し、高分子 X 8 を含有するポリマー水溶液を得た。高分子 X 8 における構成単位のモル比 (MOEDA / MPC) は 2 0 / 8 0 であり、高分子 X 8 の重量平均分子量は 2 5 0 , 0 0 0 であった。

【 0 0 9 5 】

[高分子 X 9]

MPC (2 - メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン) ホモポリマー (Lipid ure - HM 、日油 (株) 製)

【 0 0 9 6 】

比較例 1 ~ 1 6 の研磨剤組成物の調製に用いた高分子 X の比較対象物の詳細は下記の通りである。

[比較対象物 X 1 1]

カルボベタインモノマー (N - (2 - カルボキシエチル) - N - メタクリロキシエチル - N , N - ジメチルアンモニウムベタイン、大阪有機化学工業 (株) 製)

【 0 0 9 7 】

[比較対象物 X 1 2 の製造]

内容量 5 0 0 mL の 4 つ口フラスコに超純水を 5 0 g 入れ、 6 5 まで昇温させた。そこに N - (2 - カルボキシエチル) - N - メタクリロキシエチル - N , N - ジメチルアンモニウムベタイン (大阪有機化学工業 (株) 製) 5 . 0 g 、超純水 3 3 g を混合させた溶液と、 V - 5 0 (和光純薬工業 (株) 製) 0 . 0 6 3 g 、超純水 1 7 g を混合させた溶液を別々に 2 時間かけて滴下して重合した。 6 時間熟成させた後に室温に戻し、比較対象物 X 1 2 (CBMA ホモポリマー) を含有するポリマー水溶液を得た。比較対象物 X 1 2 の重量平均分子量は 3 6 0 , 0 0 0 であった。

【 0 0 9 8 】

[比較対象物 X 1 3 の製造]

内容量 5 0 0 mL の 4 つ口フラスコに超純水を 5 0 g 入れ、 6 5 まで昇温させた。そこに [2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] ジメチル - (3 - スルホプロピル) アンモニウムヒドロキシド (SIGMA - A L D R I C H 製) 5 . 0 g 、超純水 3 3 g を混合させた

10

20

30

40

50

溶液と、V-50（和光純薬工業（株）製）0.049g、超純水17gを混合させた溶液を別々に2時間かけて滴下して重合した。6時間熟成させた後に室温に戻し、比較対象物X13（SBMAホモポリマー）を含有するポリマー水溶液を得た。比較対象物X13の重量平均分子量は440,000であった。

【0099】

[比較対象物 X 14]

ベタイン（トリメチルグリシン、和光純薬工業（株）製）

【0100】

[比較対象物 X 15 の製造]

内容量500mLの4つ口フラスコに超純水を50g入れ、65まで昇温させた。そこにブレンマーQA（日油（株）製）10.0g、超純水33gを混合させた溶液と、V-50（和光純薬工業（株）製）0.057g、超純水17gを混合させた溶液を別々に2時間かけて滴下して重合した。6時間熟成させた後に室温に戻し、比較対象物X15（THMPAホモポリマー）を含有するポリマー水溶液を得た。比較対象物X15の重量平均分子量は220,000であった。

【0101】

[比較対象物 X 16 の製造]

内容量500mLの4つ口フラスコに超純水を75g入れ、65まで昇温させた。そこにメタクリル酸（M A A、東京化成工業（株）製）2.0g、ブレンマーQA（日油（株）製）11.0g、超純水50gを混合させた溶液と、V-50（和光純薬工業（株）製）0.13g、超純水25gを混合させた溶液を別々に2時間かけて滴下して重合した。6時間熟成させた後に室温に戻し、比較対象物X16を含有するポリマー水溶液を得た。比較対象物X16における構成単位のモル比（THMPA/M A A）は50/50であり、比較対象物X16の重量平均分子量は280,000であった。

【0102】

実施例13～28、比較例9、13、15～19の研磨剤組成物の調製に用いた高分子Yの詳細は下記の通りである。

【0103】

[PAA の調製]

還流管、攪拌装置、温度計、窒素導入管を取り付けた、セパラブルフラスコに、脱イオン交換水796.75gを仕込み、98に昇温した。ここにアクリル酸（和光純薬工業（株）製、特級試薬、純度98%）875.3gと、開始剤としての過硫酸アンモニウム（和光純薬工業（株）製、特級試薬、純度98%）116gを溶解した溶液を2時間かけて滴下し、98を保持したまま重合し、98を保ったまま熟成を1時間実施して重量平均分子量23000のポリアクリル酸を得た。これを40まで冷却し、この温度を保持したまま28質量%アンモニア水（和光純薬工業（株）製、特級試薬）721.2gを1時間かけて滴下し、中和度100%のポリアクリル酸アンモニウムを調製した。

【0104】

- ・ポリビニルホスホン酸、丸善石油化学（株）製、重量平均分子量9100

- ・ポリビニルスルホン酸（ポリ（ビニルスルホン酸、ナトリウム塩）溶液、和光純薬工業（株）製、重量平均分子量40000-60000）

- ・P(AA/AMPS)：（モル比（AA/AMPS）=80/20、アクリル酸/アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体、東亜合成（株）製、重量平均分子量24000）

【0105】

2. 各種パラメーターの測定方法

[高分子X及びその比較対象物の重量平均分子量]

研磨液組成物の調製に用いた高分子X及びその比較対象物の重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー（G P C）法を下記の条件で適用して得たクロマトグラム中のピークに基づき算出した。

10

20

30

40

50

装置 : H L C - 8 3 2 0 G P C (東ソー株式会社、検出器一体型)

カラム : T S K g e l - M (東ソー(株)製) を 2 本直列に連結

溶離液 : 0 . 1 5 m o l N a _ 2 S O _ 4 / 1 % C H _ 3 C O O H / 水

流量 : 1 . 0 m L / m i n

カラム温度 : 4 0

検出器 : R I 検出器

標準物質 : プルラン

【 0 1 0 6 】

[高分子 Y 等の重量平均分子量]

研磨液組成物の調製に用いた高分子 Y の重量平均分子量は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー (G P C) 法を下記の条件で適用して得たクロマトグラム中のピークに基づき算出した。 10

装置 : H L C - 8 3 2 0 G P C (東ソー株式会社、検出器一体型)

カラム : G 4 0 0 0 P W X L と G 2 5 0 0 P W X L (東ソー(株)製) を直列に連結

溶離液 : 0 . 2 M M P B / C H _ 3 C N = 9 0 / 1 0

流量 : 1 . 0 m L / m i n

カラム温度 : 4 0

検出器 : R I 、 U V 検出器

標準物質 : ポリエチレングリコール

【 0 1 0 7 】

[研磨液組成物の pH]

研磨液組成物の 2 5 における pH 値は、 pH メータ (東亜電波工業株式会社、 H M - 3 0 G) を用いて測定した値であり、電極の研磨液組成物への浸漬後 1 分後の数値である。 20

【 0 1 0 8 】

[酸化セリウム粒子の平均一次粒子径]

酸化セリウム粒子の平均一次粒子径 (n m) は、 B E T (窒素吸着) 法によって算出される比表面積 S (m ^ 2 / g) を用いて下記式で算出される粒径 (真球換算) を意味し、下記式により算出される。

下記式中、比表面積 S は、酸化セリウム粒子のスラリー 1 0 g を 1 1 0 で減圧乾燥して水分を除去したものをメノウ乳鉢で解碎し、得られた粉末を流動式比表面積自動測定装置フローソーブ 2 3 0 0 (島津製作所製) を用いて測定することにより求めた。 30

平均一次粒子径 (n m) = 8 2 0 / S

【 0 1 0 9 】

[酸化セリウム粒子の平均結晶子径]

平均結晶子径は、粉末 X 線回折によって求めた。即ち、酸化セリウム粒子のスラリーを 1 2 0 の乾燥機にて乾燥した後、乳鉢で粉碎して C e O _ 2 粉末を得た。この粉末について X 線回折装置 (リガク製、 R I N T 2 5 0 0 、 C u K 線、 = 1 . 5 4 1 8) を用いて測定角度 1 0 ° ~ 7 0 ° で測定し、 2 8 ° ~ 3 0 ° 付近に観測される C e O _ 2 の主ピーク (1 , 1 , 1) 面のピーク値を用い、シェラー式 (下記式) に従って平均結晶子径を算出した。 40

$$\text{平均結晶子径} = C \times / / \cos$$

: C u K 線の波長 (1 . 5 4 1 8)

: 半値幅 (°)

: 回折角度 (°)

C : 定数 = 0 . 9

【 0 1 1 0 】

[酸化セリウム粒子の体積平均粒子径 (D 5 0)]

酸化セリウム粒子の体積平均粒子径 (D 5 0) は、以下の条件で測定した。分散媒としてイオン交換水を測定槽に注入し、分散媒を攪拌、循環状態にして、研磨液組成物を分散

媒中に滴下し、研磨液組成物と分散媒の混合液のレーザー光透過率が80～90%となるように徐々に研磨液組成物を加えた。上記透過率に到達後、超音波による分散処理を行わずに粒度分布を測定し、体積平均粒子径(D50)を求めた。

測定機器：堀場製作所製 レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920

攪拌速度：4

循環速度：4

分散媒：イオン交換水

相対屈折率：1.65

【0111】

3. 研磨液組成物(実施例1～29、比較例1～16)の評価

10

[評価用サンプル]

シリコンウェーハの片面に、TEOS-プラズマCVD法で厚さ2000nmの酸化珪素膜を形成したものから、40mm×40mmの正方形片を切り出し、酸化珪素膜試験片を得た。

【0112】

[研磨条件]

研磨試験機：片面研磨機(テクノライズ製TR15M-TRK1、定盤径38cm)

研磨パッド：品番IC-1000/Suba400(ニッタ・ハース(株)製)

定盤回転数：100rpm

ヘッド回転数：110rpm(回転方向は定盤と同じ)

20

研磨荷重：300g重/cm²

研磨液供給量：50mL/min(3.125g/(cm²·min))

研磨時間：1分

【0113】

[酸化珪素膜の研磨速度の測定]

表1に示した研磨液組成物を用いて、上記研磨条件で評価用サンプルを研磨した。研磨後、超純水を用いて洗浄し、乾燥して、酸化珪素膜試験片を後述の光干渉式膜厚測定装置による測定対象とした。研磨後の評価用サンプルについて、凸部の残存膜厚を光干渉式膜厚計(商品名：VM-1230、(株)SCREENセミコンダクターソリューションズ製)を用いて測定した。

30

【0114】

研磨前及び研磨後において、光干渉式膜厚測定装置(商品名：VM-1230、(株)SCREENセミコンダクターソリューションズ製)を用いて、酸化珪素膜の膜厚を測定した。酸化珪素膜の研磨速度は下記式により算出した。

酸化珪素膜の研磨速度(nm/分)

$$= [\text{研磨前の酸化珪素膜厚さ}(nm) - \text{研磨後の酸化珪素膜厚さ}(nm)] / \text{研磨時間}(分)$$

【0115】

[窒化珪素膜(酸化ストッパ膜)の研磨速度の測定]

試験片として酸化珪素膜試験片の代わりに窒化珪素膜試験片を用い、定盤及びホルダーの回転時間を20秒としたこと以外は、前記[酸化珪素膜の研磨速度の測定]と同様に、窒化珪素膜の研磨、膜厚の測定及び研磨速度の算出を行った。窒化珪素膜の研磨速度を下記表3に示した。

40

【0116】

[研磨速度比]

窒化珪素膜の研磨速度に対する酸化珪素膜の研磨速度の比を研磨速度比とし、下記式により算出し、下記表2に示した。研磨速度比の値が大きいほど、研磨選択性が高いことを示す。

$$\text{研磨速度比} = \text{酸化珪素膜の研磨速度}(nm/\text{分}) / \text{窒化珪素膜の研磨速度}(nm/\text{分})$$

【0117】

50

【表2】

| 表2 | 研磨液組成物 | | | | | | | 評価 |
|-------|----------|--------------|-----------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------|--------------|--------------|
| | 酸化セリウム粒子 | | 高分子X及びその比較対象物 | | | | | |
| | 種類 | 含有量 (質量%) | 種類 | 構成モーラ種類 | 構成モーラ/ モノマーの重合比率 | 重量平均 分子量 | 含有量 (質量%) | pH (25°C) |
| 比較例1 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X1 | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.001 | 6.5 |
| 実施例1 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X1 | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | 6.5 |
| 実施例2 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X1 | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.1 | 6.5 |
| 実施例3 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X1 | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.1 | 6.5 |
| 実施例4 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X1 | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.5 | 6.5 |
| 実施例5 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X2 | THMPA/MPC | 5/95 | 300,000 | 0.01 | 6.5 |
| 実施例6 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X3 | THMPA/MPC | 50/50 | 520,000 | 0.01 | 6.5 |
| 実施例7 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X4 | THMPA/MPC | 80/20 | 150,000 | 0.01 | 6.5 |
| 実施例8 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X5 | THMPA/CBMA | 20/80 | 310,000 | 0.01 | 6.5 |
| 実施例9 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X6 | THMPA/SBMA | 20/80 | 460,000 | 0.01 | 6.5 |
| 実施例10 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X7 | MOEA/MPC | 20/80 | 330,000 | 0.01 | 6.5 |
| 実施例11 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X8 | MOEDEA/MPC | 20/80 | 250,000 | 0.01 | 6.5 |
| 比較例2 | HC-60 | 0.3 | | 未添加 | | | | 455 |
| 実施例12 | HC-60 | 0.3 | X1 | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | 6.5 |
| 比較例3 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X11 | CBMAモノマー | - | - | 0.05 | 412 |
| 比較例4 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X12 | CBMAホモポリマー | 0/100 | 360,000 | 0.05 | 165 |
| 比較例5 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X13 | SBMAホモポリマー | 0/100 | 440,000 | 0.01 | 163 |
| 比較例6 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X14 | ペタイン | - | - | 0.01 | 157 |
| 比較例7 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X15+X12 ¹⁾ | THMPAホモポリマーと CBMAホモポリマーの混合物 | - | - | 0.01 | 169 |
| 比較例8 | 粉碎セリリアA | 0.3 | X16 | アニオン基を有する单量体と カチオン基を有する单量体のコポリマー | - | 280,000 | 0.01 | 131 |
| | | | | | | | | 164 |

1)X15とX12の混合比(質量比)は2:8である。

【表3】

| 表3 | 研磨液組成物 | | | | | | | | | | 評価 試験 選択性 | |
|-------|--------|--------------|---------------|------------|-------|-------------|---------------------------|------------|---------------------------|--------------|-----------------|--|
| | セリア粒子 | | 高分子X又はその比較対象物 | | 高分子Y | | 酸化珪素膜 研磨速度 (nm/min) | | 窒化珪素膜 研磨速度 (nm/min) | | | |
| | 種類 | 含有量 (質量%) | 種類 | 構成モル比-種類 | 比率 | 重量平均 分子量 | 含有量 (質量%) | 種類 | 含有量 (質量%) | pH (25°C) | | |
| 比較例1 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | | | 未添加 | | | 未添加 | | 6.5 | 162 | |
| 比較例9 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | | | 未添加 | | | PAA | 0.4 | 6.5 | 143 | |
| 実施例13 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X9 | MPOホモポリマー | - | 100,000 | 0.01 | 未添加 | 6.5 | 189 | 61.3 | |
| 実施例14 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X9 | MPOホモポリマー | - | 100,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 181 | |
| 実施例2 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | 未添加 | 6.5 | 572 | 144 | |
| 実施例15 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X1 | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 740 | |
| 実施例16 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 194 | |
| 実施例17 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.1 | PAA | 0.4 | 6.5 | 312 | |
| 実施例18 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X2 | THMPA/MPC | 5/95 | 300,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 702 | |
| 実施例19 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X3 | THMPA/MPC | 50/50 | 520,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 534 | |
| 実施例20 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X4 | THMPA/MPC | 80/20 | 150,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 277 | |
| 実施例21 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X7 | MOEA/MPC | 20/80 | 330,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 592 | |
| 実施例22 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X8 | MOEDA/MPC | 20/80 | 250,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 640 | |
| 実施例23 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | PAA | 0.01 | 6.5 | 611 | |
| 実施例24 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | PAA | 0.1 | 6.5 | 629 | |
| 実施例25 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X1 | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | PAA | 0.7 | 6.5 | 195 | |
| 実施例26 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | ポリビニルホスホン酸 | 0.4 | 6.5 | 688 | |
| 実施例27 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | ポリビニルスルホン酸 | 0.4 | 6.5 | 266 | |
| 実施例28 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | P(AA/AMPS) | 0.4 | 6.5 | 735 | |
| 比較例10 | HG-60 | 0.3 | | | 未添加 | | | 未添加 | 6.5 | 291 | 170 | |
| 比較例11 | HG-60 | 0.3 | | | 未添加 | | | PAA | 0.4 | 6.5 | 63 | |
| 実施例12 | HG-60 | 0.3 | X1 | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | 未添加 | 6.5 | 412 | 215 | |
| 実施例29 | HG-60 | 0.3 | | THMPA/MPC | 20/80 | 500,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 373 | |
| 比較例12 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X11 | CBMAモーマー | - | - | 0.01 | PAA | 0.4 | 5.1 | 87 | |
| 比較例13 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X12 | CBMAホモポリマー | - | 360,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 5.1 | 79 | |
| 比較例14 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X13 | SBMAホモポリマー | - | 440,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 142 | |
| 比較例15 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X14 | ベタイン | - | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 138 | 9.3 | |
| 比較例16 | 粉碎セリ亞A | 0.3 | X16 | THMPA/MAA | 50/50 | 280,000 | 0.01 | PAA | 0.4 | 6.5 | 131 | |

【0120】

表3に示されるように、高分子Xと高分子Yの両方を含む実施例13～29の研磨液組成物を用いれば、窒化珪素膜の研磨を抑制し且つ酸化珪素膜を高速研磨可能として高い研磨選択性を実現できる。

【産業上の利用可能性】

【0121】

以上説明したとおり、本開示に係る研磨液組成物は、高密度化又は高集積化用の半導体装置の製造方法において有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-103485(JP,A)
特開2017-190381(JP,A)
特開2016-127268(JP,A)
特開2010-272733(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14