

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-123567
(P2024-123567A)

(43)公開日 令和6年9月12日(2024.9.12)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/304 (2006.01)

H 0 1 L 21/304 6 2 2 D

5 F 0 5 7

C 0 9 K 3/14 (2006.01)

C 0 9 K 3/14 5 5 0 D

C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全12頁)

(21)出願番号	特願2023-31095(P2023-31095)	(71)出願人	000000918
(22)出願日	令和5年3月1日(2023.3.1)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
		(74)代理人	110000040
			弁理士法人池内アンドパートナーズ
		(72)発明者	井上 将来
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社
			研究所内
		(72)発明者	山口 哲史
			和歌山市湊1334番地 花王株式会社
			研究所内
		Fターム (参考)	5F057 AA14 AA28 AA34 BA15
			BB16 CA12 DA03 EA01
			EA09 EA16 EA29 EA32

(54)【発明の名称】 酸化珪素膜用研磨液組成物

(57)【要約】

【課題】一態様において、分散性に優れ、研磨後の基板の表面欠陥（D e f e c t）を低減できる酸化珪素膜用研磨液組成物を提供する。

【解決手段】本開示は、一態様において、酸化セリウム粒子（成分A）と、少なくとも1つ以上のアミド基を有するモノカルボン酸又はその塩（成分B）と、水系媒体と、を含有し、pHが3.5以上6以下である、酸化珪素膜用研磨液組成物に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化セリウム粒子（成分 A）と、少なくとも 1 つ以上のアミド基を有するモノカルボン酸又はその塩（ただし、N アセチルグリシンを除く）（成分 B）と、水系媒体と、を含有し、

p H が 3 . 5 以上 6 以下である、酸化珪素膜用研磨液組成物。

【請求項 2】

成分 B のアミド基は、N - アセチル基である、請求項 1 に記載の研磨液組成物。

【請求項 3】

成分 B の p K a は 2 . 5 以上 4 . 5 未満である、請求項 1 又は 2 に記載の研磨液組成物。 10

【請求項 4】

成分 B は、N - アセチルアラニン又はその塩、N - アセチルチロシン又はその塩、N - アセチルヒドロキシプロリン又はその塩、N - アセチルバリン又はその塩、及び、N - アセチルグルタミン又はその塩から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の研磨液組成物。

【請求項 5】

成分 B の含有量は、0 . 1 m M 以上 1 0 m M 以下である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の研磨液組成物。

【請求項 6】

成分 A は、正帯電性の酸化セリウム粒子である、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の研磨液組成物。 20

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の研磨液組成物を用いて被研磨膜を研磨する工程を含む、半導体基板の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の研磨液組成物を用いて被研磨膜を研磨する工程を含み、前記被研磨膜は、半導体基板の製造過程で形成される酸化珪素膜である、研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本開示は、酸化珪素膜用研磨液組成物、これを用いた半導体基板の製造方法及び研磨方法に関する。

【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。

【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、半導体素子の歩留まり及びスループット（収量）の更なる向上が要求されるようになってきている。それに伴い、CMP 工程に関しても、研磨傷フリーで且つより高速な研磨が望まれるようになってきている。 40

【0004】

例えば、特許文献 1 では、絶縁材料の少なくとも一部を CMP によって除去するための研磨液として、酸化セリウムを含む砥粒と、特定のグリシン系化合物と、カルボン酸基及びカルボン酸塩基から選ばれる少なくとも 1 種を有する高分子化合物と、水と、を含有す 50

る研磨液が提案されている。同文献の0033段落には、前記グリシン系化合物として、グリシン、N-アセチルグリシン等が記載されている。

特許文献2では、酸化セリウム粒子と、水と、特定のモノカルボン酸及び／又はその塩を含有し、pHが3.5以上7以下である研磨剤が提案されている。同文献の請求項3等には、前記モノカルボン酸として、レブリン酸、N-アセチルグリシン、アセチルグリコール酸等が記載されている。

特許文献3では、CMP工程後の洗浄に用いる洗浄液として、無機アルカリ、カルボキシル基を有するキレート剤、炭素数8～20のアルキル基で置換されたベンゼンスルホン酸及びその塩から選ばれるアニオン性界面活性剤、及び、水を含む半導体デバイス用洗浄液が提案されている。同文献の請求項6等には、前記キレート剤として、有機酸、アミノ酸、N-アセチルアミノ酸等が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2017-75226号公報

【特許文献2】特開2015-120846号公報

【特許文献3】特開2013-229569号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年の半導体分野においては高集積化が進んでおり、配線の複雑化や微細化が求められている。そのため、CMPでは、砥粒の粒径を小さくすることで欠陥の低減を図っているが、この場合、研磨速度が低下する問題があり、酸化珪素膜の研磨速度の向上が要求されている。

特に、3次元NAND型フラッシュメモリの層間絶縁膜のCMPによる平坦化工程においては、被研磨基板上に階段状にスタックされたフィルムのアレイ部とその周辺部とで酸化珪素膜の表面凹凸の段差が大きいため、CMPによる平坦化に時間がかかるという問題がある。例えば、参考文献International Conference on Planarization/CMP technology(ICPT), p106 (2016)には、図2に示されるようにCMP前にエキストラエッチング(extra-etching process)を行うことによって、凸部を微細化し、CMP効率を向上し、研磨時間を短縮する方法が提案されている。一方、記録容量の増大に伴い、アレイ部の厚みはさらに向上し、表面凹凸の段差がさらに大きくなる。したがって、このような微細な凸部を高速に除去することがより一層求められるようになってきている。

また、微細な凸部を除去した後、基板表面全体のさらなる削り込みを行うことで、基板表面の平坦化が行われている。近年、基板の表面品質に対する要求が厳しくなっており、研磨後の基板表面の欠陥(Defect)を低減できる研磨液組成物の開発が求められる。また、研磨液組成物中の砥粒が基板に付着すると、表面欠陥の原因となることから、研磨液組成物には分散性も要求される。

【0007】

そこで、本開示は、分散性に優れ、研磨後の基板の表面欠陥(Defect)を低減できる酸化珪素膜用研磨液組成物、これを用いた半導体基板の製造方法及び研磨方法等を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示は、一態様において、酸化セリウム粒子(成分A)と、少なくとも1つ以上のアミド基を有するモノカルボン酸又はその塩(ただし、Nアセチルグリシンを除く)(成分B)と、水系媒体と、を含有し、pHが3.5以上6以下である、酸化珪素膜用研磨液組成物に関する。

【0009】

本開示は、一態様において、本開示の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて被研磨膜を研

10

20

30

40

50

磨する工程を含む、半導体基板の製造方法に関する。

【0010】

本開示は、一態様において、本開示の研磨液組成物を用いて被研磨膜を研磨する工程を含み、前記被研磨膜は、半導体基板の製造過程で形成される酸化珪素膜である、研磨方法に関する。

【発明の効果】

【0011】

本開示によれば、一態様において、分散性に優れ、研磨後の基板の表面欠陥（Defect）を低減可能な酸化珪素膜用研磨液組成物を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、評価用ウエハを説明するための概略図である。

【図2】図2は、3次元NAND型フラッシュメモリの層間絶縁膜のCMP前にエキストラエッチングすることを説明するための概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明者らが鋭意検討した結果、酸化セリウム粒子（成分A）を含む研磨液組成物に特定のモノカルボン酸又はその塩（成分B）を含有させることで、分散性に優れ、研磨後の基板の表面欠陥（Defect）を低減できるという知見に基づく。

【0014】

すなわち、本開示は、一態様において、酸化セリウム粒子（成分A）と少なくとも1つ以上のアミド基を有するモノカルボン酸又はその塩（ただし、Nアセチルグリシンを除く）（成分B）と水系媒体とを含有し、pHが3.5以上6以下である、酸化珪素膜用研磨液組成物（以下、「本開示の研磨液組成物」ともいう）に関する。

【0015】

本開示の研磨液組成物によれば、一又は複数の実施形態において、分散性に優れ、研磨後の基板の表面欠陥（Defect）を低減できる。

【0016】

本開示の効果発現メカニズムの詳細については明らかではないが、以下のように推察される。

研磨後の基板の表面欠陥には研磨粒子（例えば、酸化セリウム粒子）の残留付着による欠陥（以下、「付着欠陥」ともいう）が多く存在することが知られている。研磨粒子の残留付着を低減するために研磨粒子の帯電を負帯電とすることが一般的だが、研磨速度の低下を招いてしまうという問題がある。一方で研磨粒子の帯電性を正帯電とすることで研磨速度を向上できるが、付着欠陥が増大してしまうという問題がある。

付着欠陥を低減させるには酸化セリウム表面の親水性を向上させることが有効であると考えられ、吸着性を向上させ、親水性を付与する官能基を有する化合物が有用である。吸着性の向上にはカルボン酸構造が有効であるが、親水基としてアミノ基を付与すると、親水性付与効果は期待できるものの、カルボン酸構造による吸着性の向上効果が阻害されてしまう。それに対し、本開示では、N-アセチル基のようなアミド基を有するモノカルボン酸又はその塩（成分B）を用いることで、アミド基に由来する親水性付与効果を発現し、カルボン酸構造の吸着を阻害することなく酸化セリウムへの吸着性を付与することができ、結果として、分散性に優れ、基板の表面欠陥を低減できると考えられる。

但し、本開示はこれらのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

【0017】

【被研磨膜】

本開示の研磨液組成物は、一又は複数の実施形態において、酸化珪素膜の研磨に用いられる研磨液組成物（酸化珪素膜用研磨液組成物）であり、酸化珪素膜の研磨を必要とする工程に使用できる。例えば、本開示の研磨液組成物は、一又は複数の実施形態において、半導体基板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、層間絶縁膜を形

10

20

30

40

50

成する工程で行われる酸化珪素膜の研磨、埋め込み金属配線を形成する工程で行われる酸化珪素膜の研磨、又は、埋め込みキャパシタを形成する工程で行われる酸化珪素膜の研磨に使用できる。また、本開示の研磨液組成物は、一又は複数の実施形態において、3次元NAND型フラッシュメモリ等の3次元半導体装置の製造に使用できる。

特に、本開示の研磨液組成物は、一又は複数の実施形態において、酸化珪素膜凸部を有する基板の研磨に好適に用いることができる。酸化珪素膜凸部は、一又は複数の実施形態において、基板表面上の酸化珪素膜の凸部であり、例えば、幅 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 、高さ $4\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の凸部が挙げられる。酸化珪素膜凸部は、一又は複数の実施形態において、3次元NAND型フラッシュメモリの層間絶縁膜のCMP前のエキストラエッチング(extra-etching process)によって形成されうる。酸化珪素膜凸部は、一又は複数の実施形態において、エキストラエッチング後の基板表面上の酸化珪素膜凸部である。酸化珪素膜凸部を有する基板は、一又は複数の実施形態において、3次元NAND型フラッシュメモリの層間絶縁膜のCMP前にエキストラエッチングされた後の基板である。本開示の研磨液組成物は、一又は複数の実施形態において、エキストラエッチング後の基板を研磨するためのものである。

10

【0018】

〔酸化セリウム粒子（成分A）〕

本開示の研磨液組成物は、研磨砥粒として酸化セリウム（以下、「セリア」ともいう）粒子（以下、単に「成分A」ともいう）を含有する。成分Aとしては、正帯電性の酸化セリウム粒子（以下、「正帯電セリア」ともいう）又は負帯電性の酸化セリウム粒子（以下、「負帯電セリア」ともいう）を用いることができる。成分Aの帯電性は、例えば、電気音響法（ESA法：Electrokinetic Sonic Amplitude）により求められる砥粒粒子表面における電位（表面電位）を測定することにより確認できる。表面電位は、例えば、「ゼータプローブ」（協和界面化学社製）を用いて測定でき、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。砥粒の帯電性は限定されないが、研磨速度向上の観点から、正帯電セリアが好ましい。成分Aは、1種類でもよいし、2種以上の組合せであってもよい。

20

【0019】

成分Aの製造方法、形状、及び表面状態については特に限定されなくてもよい。成分Aとしては、例えば、コロイダルセリア、不定形セリア、セリアコートシリカ等が挙げられる。

30

コロイダルセリアは、例えば、特表2010-505735号公報の実施例1～4に記載の方法で、ビルドアッププロセスにより得ることができる。

不定形セリアとしては、例えば、粉碎セリアが挙げられる。粉碎セリアの一実施形態としては、例えば、炭酸セリウムや硝酸セリウムなどのセリウム化合物を焼成、粉碎して得られる焼成粉碎セリアが挙げられる。粉碎セリアのその他の実施形態としては、例えば、無機酸や有機酸の存在下でセリア粒子を湿式粉碎することにより得られる単結晶粉碎セリアが挙げられる。湿式粉碎時に使用される無機酸としては、例えば硝酸が挙げられ、有機酸としては、例えば、カルボキシル基を有する有機酸が挙げられ、具体的には、ポリアクリル酸アンモニウム等のポリカルボン酸塩、ピコリン酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、アミノ安息香酸及びp-ヒドロキシ安息香酸から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。例えば、湿式粉碎時にピコリン酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、アミノ安息香酸及びp-ヒドロキシ安息香酸から選ばれる少なくとも1種を使用した場合、正帯電セリアを得ることができ、湿式粉碎時にポリアクリル酸アンモニウム等のポリカルボン酸塩を使用した場合、負帯電セリアを得ることができる。湿式粉碎方法としては、例えば、遊星ビーズミル等による湿式粉碎が挙げられる。

40

セリアコートシリカとしては、例えば、特開2015-63451号公報の実施例1～14もしくは特開2013-119131号公報の実施例1～4に記載の方法で、シリカ粒子表面の少なくとも一部が粒状セリアで被覆された構造を有する複合粒子が挙げられ、該複合粒子は、例えば、シリカ粒子にセリアを沈着させることで得ることができる。

【0020】

50

成分 A の形状としては、例えば、略球状、多面体状、ラズベリー状が挙げられる。

【0021】

成分 A の平均一次粒子径は、研磨速度向上の観点から、5 nm 以上が好ましく、10 nm 以上がより好ましく、20 nm 以上が更に好ましく、25 nm 以上が更に好ましく、30 nm 以上が更に好ましく、35 nm 以上が更に好ましく、40 nm 以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生抑制及び表面欠陥低減の観点から、300 nm 以下が好ましく、200 nm 以下がより好ましく、150 nm 以下が更に好ましく、100 nm 以下が更に好ましく、75 nm 以下が更に好ましく、60 nm 以下が更に好ましい。本開示において成分 A の平均一次粒子径は、BET（窒素吸着）法によって算出される BET 比表面積 S (m^2/g) を用いて算出される。BET 比表面積は、実施例に記載の方法により測定できる。

10

【0022】

本開示の研磨液組成物中の成分 A の含有量は、研磨速度向上の観点から、0.1 質量% 以上が好ましく、0.15 質量% 以上がより好ましく、0.2 質量% 以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生抑制、表面欠陥低減及び分散性向上の観点から、10 質量% 以下が好ましく、5 質量% 以下がより好ましく、0.75 質量% 以下が更に好ましく、0.5 質量% 以下が更に好ましく、0.4 質量% 以下が更に好ましい。より具体的には、本開示の研磨液組成物中の成分 A の含有量は、0.1 質量% 以上 10 質量% 以下が好ましく、0.15 質量% 以上 5 質量% 以下がより好ましく、0.2 質量% 以上 1 質量% 以下が更に好ましく、0.2 質量% 以上 0.75 質量% 以下が更に好ましく、0.2 質量% 以上 0.5 質量% 以下が更に好ましい。成分 A が 2 種以上の組合せである場合、成分 A の含有量はそれらの合計の含有量をいう。

20

【0023】

[少なくとも 1 つ以上のアミド基を有するモノカルボン酸又はその塩（成分 B）]

本開示の研磨液組成物は、少なくとも 1 つ以上のアミド基を有するモノカルボン酸又はその塩（ただし、N アセチルグリシンを除く）（以下、単に「成分 B」ともいう）を含む。前記アミド基としては、例えば、N アセチル基 ($\text{CH}_3\text{CO}-$ 、Ac) が挙げられる。成分 B は、1 種であってもよいし、2 種以上の組合せであってもよい。

【0024】

成分 B としては、例えば、N アセチルアラニン又はその塩、N アセチルチロシン又はその塩、N アセチルヒドロキシプロリン又はその塩、N アセチルバリン又はその塩、及び、N アセチルグルタミン又はその塩から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。これらの中でも、分散性向上の観点から、成分 B としては、N アセチルアラニン又はその塩、N アセチルチロシン又はその塩、及び、N アセチルヒドロキシプロリン又はその塩から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、N アセチルアラニン又はその塩、及び、N アセチルヒドロキシプロリン又はその塩から選ばれる少なくとも 1 種がより好ましい。

30

【0025】

成分 B の pK_a は、分散性向上及び表面欠陥低減の観点から、好ましくは 2.5 以上、より好ましくは 3 以上、更に好ましくは 3.2 以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは 4.5 未満、より好ましくは 4.2 以下、更に好ましくは 4 以下である。より具体的には、成分 B の pK_a は、好ましくは 2.5 以上 4.5 未満、より好ましくは 3 以上 4.2 以下、更に好ましくは 3.2 以上 4 以下である。成分 B の pK_a は、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

40

【0026】

本開示の研磨液組成物中の成分 B の含有量は、分散性向上及び表面欠陥低減の観点から、好ましくは 0.1 mM 以上、より好ましくは 0.2 mM 以上、更に好ましくは 0.3 mM 以上であり、そして、製剤安定性の観点から、好ましくは 10 mM 以下、より好ましくは 7.5 mM 以下、更に好ましくは 6 mM 以下である。より具体的には、本開示の研磨液組成物中の成分 B の含有量は、好ましくは 0.1 mM 以上 10 mM 以下、より好ましくは 0.2 mM 以上 7.5 mM 以下、更に好ましくは 0.3 mM 以上 6 mM 以下である。成分

50

B が 2 種以上の組合せである場合、成分 B の含有量はそれらの合計の含有量をいう。

【0027】

[水系媒体]

本開示の研磨液組成物に含まれる水系媒体としては、蒸留水、イオン交換水、純水及び超純水等の水、又は、水と溶媒との混合溶媒等が挙げられる。上記溶媒としては、水と混合可能な溶媒（例えば、エタノール等のアルコール）が挙げられる。水系媒体が、水と溶媒との混合溶媒の場合、混合媒体全体に対する水の割合は、本開示の効果が妨げられない範囲であれば特に限定されなくてもよく、経済性の観点から、例えば、95質量%以上が好ましく、98質量%以上がより好ましく、そして、100質量%未満が好ましい。被研磨基板の表面清浄性の観点から、水系媒体としては、水が好ましく、イオン交換水及び超純水がより好ましく、超純水が更に好ましい。

10

本開示の研磨液組成物中の水系媒体の含有量は、成分 A、成分 B 及び必要に応じて配合される後述する任意成分を除いた残余とすることができる。

【0028】

[任意成分]

本開示の研磨液組成物は、pH 調整剤、界面活性剤、増粘剤、分散剤、防錆剤、防腐剤、塩基性物質、研磨速度向上剤、窒化珪素膜研磨抑制剤、ポリシリコン膜研磨抑制剤等の任意成分をさらに含有することができる。

【0029】

本開示の研磨液組成物は、一又は複数の実施形態において、カルボン酸基及びカルボン酸塩基から選ばれる少なくとも 1 種を有する高分子化合物を実質的に含まない方が好ましい。例えば、本開示の研磨液組成物中の前記高分子化合物の含有量は、好ましくは 0.001 質量%未満、より好ましくは 0 質量%（すなわち、含まないこと）である。

20

【0030】

[研磨液組成物]

本開示の研磨液組成物は、成分 A、成分 B、水系媒体、及び必要に応じて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、本開示の研磨液組成物は、成分 A 及び水系媒体を含む分散液（スラリー）、成分 B 及び水系媒体とを含む溶液と、必要に応じて任意成分を配合してなるものとして行うことができる。本開示において「配合する」とは、成分 A、成分 B、及び水系媒体、並びに必要に応じて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。本開示の研磨液組成物の製造方法における各成分の配合量は、上述した本開示の研磨液組成物における各成分の含有量と同じとすることができる。

30

【0031】

本開示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。例えば、2 液型の研磨液組成物としては、一又は複数の実施形態において、成分 A を含む第 1 液と、成分 B を含む第 2 液とから構成され、使用時に第 1 液と第 2 液とが混合されるものが挙げられる。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。第 1 液及び第 2 液はそれぞれ必要に応じて上述した任意成分を含有することができる。

40

【0032】

本開示の研磨液組成物の pH は、表面欠陥低減の観点から、3.5 以上であって、好ましくは 3.6 以上、より好ましくは 3.8 以上、更に好ましくは 4 以上であり、そして、分散性向上の観点から、6 以下であって、好ましくは 5.5 以下、より好ましくは 5 以下、更に好ましくは 4.8 以下である。より具体的には、本開示の研磨液組成物の pH は、3.5 以上 6 以下であって、好ましくは 3.6 以上 5.5 以下、より好ましくは 3.8 以上 5 以下、更に好ましくは 4 以上 4.8 以下である。本開示において、研磨液組成物の pH は、25℃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。本開示の研磨

50

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。

【0033】

本開示において「研磨液組成物中の各成分の含有量」とは、研磨時、すなわち、研磨液組成物の研磨への使用を開始する時点での前記各成分の含有量をいう。

本開示の研磨液組成物中の各成分の含有量は、一又は複数の実施形態において、本開示の研磨液組成物中の各成分の配合量とみなすことができる。

本開示の研磨液組成物は、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及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が好ましい。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。

【0034】

〔研磨液キット〕

本開示は、一態様において、本開示の研磨液組成物を調製するためのキット（以下、「本開示の研磨液キット」ともいう）に関する。

本開示の研磨液キットとしては、例えば、成分A及び水系媒体を含む砥粒分散液（第1液）と、成分Bを含む添加剤水溶液（第2液）と、を相互に混合されない状態で含み、これらが使用時に混合され、必要に応じて水系媒体を用いて希釈される、研磨液キット（2液型研磨液組成物）が挙げられる。前記砥粒分散液（第1液）に含まれる水系媒体は、研磨液組成物の調製に使用する水系媒体の全量でもよいし、一部でもよい。前記添加剤水溶液（第2液）には、研磨液組成物の調製に使用する水系媒体の一部が含まれていてもよい。前記砥粒分散液（第1液）及び前記添加剤水溶液（第2液）にはそれぞれ必要に応じて、上述した任意成分が含まれていてもよい。前記砥粒分散液（第1液）と前記添加剤水溶液（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。本開示の研磨液キットによれば、分散性に優れ、研磨後の基板の表面欠陥を低減可能な研磨液組成物を得ることができる。

【0035】

〔研磨方法〕

本開示は、一態様において、本開示の研磨液組成物を用いて被研磨膜を研磨する工程を含み、前記被研磨膜は半導体基板の製造過程で形成される酸化珪素膜である、研磨方法（以下、本開示の研磨方法ともいう）に関する。被研磨膜としては、上述した本開示の研磨液組成物における被研磨膜が挙げられる。例えば、本開示の研磨方法における被研磨膜は、一又は複数の実施形態において、エキストラエッチング後の基板表面上の酸化珪素膜凸部である。本開示の研磨方法は、一又は複数の実施形態において、本開示の研磨液組成物を用いて被研磨基板を研磨する工程を含む。被研磨基板としては、一又は複数の実施形態において、エキストラエッチング後の基板、酸化珪素膜凸部を有する基板が挙げられる。本開示の研磨方法を使用することにより、分散性に優れ、研磨後の基板の表面欠陥を低減可能であるため、品質が向上した半導体基板の生産性を向上できる。本開示の研磨方法における研磨の方法及び条件は、後述する本開示の半導体基板の製造方法と同じようにすることができる。

【0036】

〔半導体基板の製造方法〕

本開示は、一態様において、本開示の研磨液組成物を用いて被研磨膜を研磨する工程（研磨工程）を含む、半導体基板の製造方法（以下、「本開示の半導体基板の製造方法」ともいう）に関する。被研磨膜としては、上述した本開示の研磨液組成物における被研磨膜が挙げられる。例えば、本開示の半導体基板の製造方法における被研磨膜としては、一又は複数の実施形態において、エキストラエッチング後の基板表面上の酸化珪素膜凸部が挙げられる。本開示の半導体基板の製造方法は、一又は複数の実施形態において、本開示の研磨液組成物を用いて被研磨基板を研磨する工程を含む。被研磨基板としては、一又は複数の実施形態において、エキストラエッチング後の基板、酸化珪素膜凸部を有する基板等が挙げられる。本開示の半導体基板の製造方法によれば、分散性に優れ、研磨後の基板の

10

20

30

40

50

表面欠陥を低減可能であるため、品質が向上した半導体基板を効率よく製造できる。

【0037】

本開示の半導体基板の製造方法の具体例としては、まず、シリコン基板上に、二酸化シリコン膜、次いで、当該二酸化シリコン層上に窒化珪素 (Si_3N_4) 膜を交互に積層する。その後、ポリシリコンによるチャネル形成、積層膜のトリミング、電荷トラップ層形成、タングステン (W) ゲートを形成し、アレイを形成する。その後、アレイ上に二酸化シリコン層を CVD 法 (化学気相成長法) 等にて積層する。このようにして形成された酸化珪素膜は、アレイ部と周辺部では大きな段差を有する。次いで、CMP により、アレイ部の酸化珪素膜を、周辺部と同じ高さになるまで研磨する。図 2 に示されるように CMP 前にエキストラエッチング (extra-etching process) を行うことによって、凸部を微細化し、CMP 効率を向上し、研磨時間を短縮する方法が提案されている。

10

本開示の研磨液組成物は、一又は複数の実施形態において、エキストラエッチング後の酸化珪素膜凸部を有する基板の研磨に好適に用いることができる。酸化珪素膜凸部とは、一又は複数の実施形態において、基板表面上の酸化珪素膜の凸部であり、例えば、幅 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、高さ $4\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の凸部が挙げられる。

【0038】

CMP による研磨では、被研磨基板の表面と研磨パッドとを接触させた状態で、本開示の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、被研磨基板の表面の凹凸部分を平坦化させることができる。

【0039】

20

前記研磨工程において、研磨パッドの回転数は、例えば、 $30 \sim 200\text{ rpm/分}$ 、被研磨基板の回転数は、例えば、 $30 \sim 200\text{ rpm/分}$ 、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、 $20 \sim 500\text{ g重/cm}^2$ 、研磨液組成物の供給速度は、例えば、 $10 \sim 500\text{ mL/分}$ 以下に設定できる。研磨液組成物が 2 液型研磨液組成物の場合、第 1 液及び第 2 液のそれぞれの供給速度 (又は供給量) を調整することで、被研磨膜の研磨速度を調整できる。

【実施例】

【0040】

以下に、実施例により本開示を具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

30

【0041】

1. 研磨液組成物の調製

【実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 6 の研磨液組成物の調製】

酸化セリウム粒子 (成分 A)、表 1 に示す化合物 (成分 B 又は非成分 B)、及び水を混合して実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 6 の研磨液組成物を得た。研磨液組成物中の各成分の配合量 (含有量) (質量%又は mM、有効分) はそれぞれ、表 2 に示すとおりであり、水の含有量は、成分 A と成分 B 又は非成分 B とを除いた残余である。pH 調整はアンモニアもしくは硝酸を用いて実施した。

【0042】

成分 A、成分 B、非成分 B には下記のものを用いた。

40

(成分 A)

焼成粉碎セリア [平均一次粒子径: 45 nm 、BET 比表面積: $17\text{ m}^2/\text{g}$ 、正帯電セリア]

(成分 B)

B1: N-アセチル-4-ヒドロキシ-L-プロリン [東京化成工業株式会社・A2265]

B2: N-アセチル-L-チロシン [東京化成工業株式会社・A1409]

B3: N-アセチル-DL-アラニン [東京化成工業株式会社・A0072]

B4: N-アセチル-DL-バリン [東京化成工業株式会社・A0125]

(非成分 B)

50

B 5 : サルコシン (N-メチルグリシン) [東京化成工業株式会社・M 0 3 3 2]

B 6 : 2-アミノイソ酪酸 (2-メチルアラニン) [東京化成工業株式会社・A 0 3 2 3]

B 7 : D-チロシン [東京化成工業株式会社・T 1 1 4 1]

B 8 : L-プロリン [東京化成工業株式会社・P 0 4 8 1]

B 9 : 酢酸 [富士フィルム和光純薬株式会社製]

【0 0 4 3】

【表 1】

表1

	B1 : N-アセチル-4-ヒドロキシ-L-プロリン	B2 : N-アセチル-L-チロシン	B3 : N-アセチル-DL-アラニン
構造			
	B4 : N-アセチル-DL-バリン	B5 : サルコシン	B6 : 2-アミノイソ酪酸
構造			
	B7 : チロシン	B8 : プロリン	B9 : 酢酸
構造			

10

20

30

【0 0 4 4】

2. 各種パラメータの測定方法

〔酸化セリウム粒子 (成分 A) の平均一次粒子径〕

酸化セリウム粒子の平均一次粒子径 (nm) は、BET (窒素吸着) 法によって算出される比表面積 S (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 10 g を 110 °C で減圧乾燥して水分を除去したものをメノウ乳鉢で解砕し、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プ 2300 (島津製作所製) を用いて測定することにより求めた。

平均一次粒子径 (nm) = $820 / S$

40

【0 0 4 5】

〔研磨液組成物の pH〕

研磨液組成物の 25 °C における pH 値は、pH メータ (東亜電波工業株式会社、HM-30G) 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。結果を表 2 に示した。

【0 0 4 6】

〔成分 B 又は非成分 B の pKa〕

化合物 (成分 B、非成分 B) の pKa は、電位差自動滴定装置 (KEM 社製「AT-710M/S」) にて測定した。化合物 (成分 B、非成分 B) の水溶性に応じて各濃度 (0.01 M ~ 1 M) に超純水で希釈後、攪拌しながら室温条件で 0.01 ~ 0.1 M 水酸化

50

ナトリウム溶液（富士フイルム和光純薬社製）を滴定し、中和滴定曲線から pK_a を導出した。結果を表 2 に示した。

【0047】

3. 研磨液組成物（実施例 1～5 及び比較例 1～6）の評価

実施例 1～5 及び比較例 1～6 の研磨液組成物を用いて、下記研磨条件で下記被研磨基板を研磨した。

【評価用サンプル】

シリコンウェハの片面に、TEOS-プラズマCVD法で厚さ2000nmの酸化珪素膜（ブランケット膜）を形成したものを使用して評価用サンプル（被研磨基板）とした。

【0048】

【研磨条件】

研磨装置：片面研磨機〔荏原製作所製、FLEX-200〕

研磨パッド：硬質ウレタンパッド「IC-1000/Suba400」〔ニッタ・ハース社製〕

定盤回転数：100rpm

ヘッド回転数：107rpm

研磨荷重：280hPa

研磨液供給量：200mL／分

研磨時間：1分

【0049】

【分散性】

粉碎セリアに対して、実施例／比較例に記載の化合物を所定量添加・攪拌混合し、24時間室温で静置後、上澄みの固形分を測定した。上澄みは液面から5cmまでのものをすべて分取し、評価に用いた。化合物添加前の固形分から化合物添加後の固形分の差分を測定し、固形分変化値 $\Delta\%$ を算出した。なお、固形分はスラリー懸濁液を電気炉等の熱源で突沸しない条件でゆっくりと乾燥させ、最終的に650℃で1時間かけて乾固物を得た。添加量と残分から重量法で固形分を導出した。固形分変化値が小さいものほど沈降抑制効果が高いものとして評価し、表 2 に記載した。

【0050】

【表面欠陥（Defect）】

上記評価用サンプル（被研磨基板）を上記研磨条件で研磨した後の基板を、FLEX 200 付属の洗浄機で超純水を用いて同一条件で洗浄（ロールブラシ・ペンシルブラシ）後、ウェハ表面検査装置（WM-10、トプコンテクノハウス製）でDefectカウントを測定した。以下のような評価指標を用い、評価結果を表 2 に示した。

○：比較例 1 に対してDefectカウントが1／5以上1／2未満

△：比較例 1 に対してDefectカウントが1／2以上4／5未満

×：比較例 1 に対してDefectカウントが4／5以上

【0051】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2	研磨液組成物						分散性	表面欠陥
	成分A	成分B又は非成分B				pH	沈降抑制 効果※	Defect 低減効果
	焼成粉碎 セリア	(アミド基を有する) モノカルボン酸又はその塩						
	配合量 (質量%)	種類	化合物名	pKa	配合量 (mM)			
	比較例1	0.3		-	-		0.4	4.2
比較例2	0.3	B5	サルコシン	2.2	0.4	4.2	1.36	×
比較例3	0.3	B6	2-アミノイソ酪酸	2.4	0.4	4.2	0.96	×
比較例4	0.3	B7	D-チロシン	2.2	0.4	4.2	0.98	×
比較例5	0.3	B8	L-プロリン	1.95	0.4	4.2	1.24	×
比較例6	0.3	B9	酢酸	4.7	0.4	4.2	5.21	△
実施例1	0.3	B1	N-アセチル-4-ヒドロキシ- L-プロリン	3.5	0.4	4.2	6.04	○
実施例2	0.3	B1	N-アセチル-4-ヒドロキシ- L-プロリン	3.5	5.0	4.2	5.88	○
実施例3	0.3	B2	N-アセチル-L-チロシン	3.2	0.4	4.2	5.88	○
実施例4	0.3	B3	N-アセチル-DL-アラニン	3.7	0.4	4.2	6.12	○
実施例5	0.3	B4	N-アセチル-DL-バリン	3.6	0.4	4.2	5.11	○

※砥粒を24時間静置後、上澄みの固形分を測定して比較

【0052】

表 2 に示されるように、実施例 1 ～ 5 の研磨液組成物は、比較例 1 ～ 6 に比べて、分散性に優れ、研磨後の基板の表面欠陥（Defect）を低減できていることがわかった。

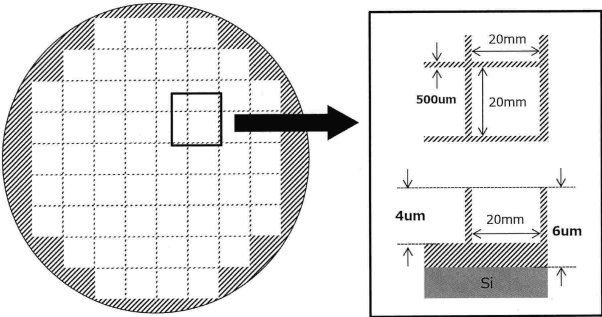
【産業上の利用可能性】

【0053】

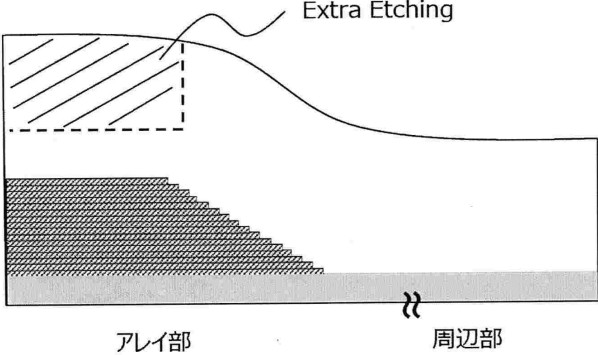
本開示に係る研磨液組成物は、高密度化又は高集積化用の半導体装置の製造方法において有用である。

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50