

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2019年7月4日(04.07.2019)



(10) 国際公開番号

**WO 2019/131545 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 21/304* (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)  
*B24B 37/00* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/047344
- (22) 国際出願日: 2018年12月21日(21.12.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2017-253993 2017年12月28日(28.12.2017) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社(KAO CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場  
町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内田洋平(UCHIDA Yohei).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内アンドパート  
ナーズ(IKEUCHI & PARTNERS); 〒5306026 大  
阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号  
OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
- QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLISHING SOLUTION COMPOSITION FOR SILICON OXIDE FILMS

(54) 発明の名称: 酸化珪素膜用研磨液組成物

(57) Abstract: A polishing solution composition for silicon oxide films according to the present invention contains cerium oxide particles, a water-soluble polymeric compound and a water-based medium, wherein the water-soluble polymeric compound is a water-soluble polymeric compound containing a betaine structure (excluding a carbobetaine homopolymer and a sulfobetaine homopolymer). The water-soluble polymeric compound is preferably a water-soluble polymeric compound which contains a constituent unit A that contains a betaine structure and a constituent unit B that is a constituent unit other than the constituent unit A and contains at least one group selected from a primary amino group, a secondary amino group, a tertiary amino group, a quaternary ammonium group and a salt of any one of these groups.

(57) 要約: 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、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。前記水溶性高分子化合物は、好ましくは、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。



WO 2019/131545 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：酸化珪素膜用研磨液組成物

### 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。

[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、特定のペタイン構造化合物又は当該ペタイン構造化合物の重合体を含むCMP用の研磨剤が開示されている。特許文献2には、タングステン等の金属成分の研磨に適したCMP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

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1等の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] 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、

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。

[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] 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、一態様において、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。

[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に持つ。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。

[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（ $\text{CeO}_2$ 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、粉砕して得られる粉砕酸化セリウム、ゾルゲル法などのビルド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。

[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。

[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 $S$ （ $\text{m}^2/\text{g}$ ）を用いて下記式で算出される粒径（真球換算）を意味する。

$$\text{平均一次粒子径}(\text{nm}) = 820 / S$$

[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、15 nm以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生抑制の観点から、100 nm以下が好ましく、80 nm以下がより好ましく、50 nm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、10 nm以上が好ましく、20 nm以上がより好ましく、30 nm以上が更に好ましく、50 nm以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生抑制の観点から、500 nm以下が好ましく、400 nm以下がより好ましく、300 nm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。

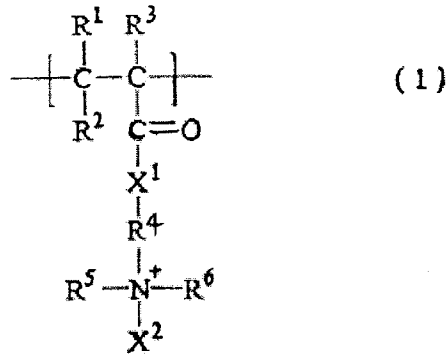
[0023] [ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物]

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2 g/100 mL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、

R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>: 同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基R<sup>4</sup>: 炭素数1以上4以下のアルキレン基、又は-Y<sup>1</sup>-OPO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Y<sup>2</sup>-Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>: 同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>: 同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基X<sup>1</sup>: O又はNR<sup>7</sup>R<sup>7</sup>: 水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基X<sup>2</sup>: 炭素数1以上4以下の炭化水素基、-R<sup>17</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、又は-R<sup>18</sup>COO<sup>-</sup>R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>: 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、X<sup>2</sup>は、R<sup>4</sup>が炭素数1以上4以下のアルキレン基のとき、-R<sup>17</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、又は-R<sup>18</sup>COO<sup>-</sup>であり、R<sup>4</sup>が-Y<sup>1</sup>-OPO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Y<sup>2</sup>-のとき、炭素数1以上4以下の炭化水素基である。

[0026] R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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] R<sup>3</sup>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] X<sup>1</sup>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、O(酸素原子)が好ましい。[0029] R<sup>4</sup>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-Y<sup>1</sup>-OPO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Y<sup>2</sup>-が好ましく、炭素数2のアルキレン基、又は-Y<sup>1</sup>-OP

$O_3^- - Y^2 -$ がより好ましく、 $-Y^1 - OPO_3^- - Y^2 -$ 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]  $Y^1$ 、 $Y^2$ 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。

[0031]  $R^5$ 、 $R^6$ 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]  $X^2$ は、 $R^4$ が炭素数1以上4以下のアルキレン基のとき、 $-R^{17}SO_3^-$ 、又は $-R^{18}COO^-$ であり、研磨速度向上の観点から、 $-R^{18}COO^-$ が好ましい。 $X^2$ は、 $R^4$ が $-Y^1 - OPO_3^- - Y^2 -$ 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]  $R^{17}$ 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。  
 $R^{18}$ 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。

[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

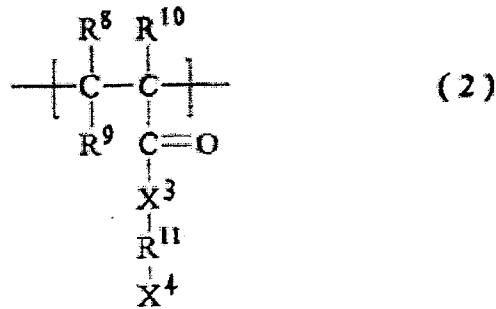
ン及びカルボキシベタインメタクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構成単位がより好ましく、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンに由来する構成単位が更に好ましい。

[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、

R<sup>8</sup>~R<sup>10</sup>: 同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基X<sup>3</sup>: O又はNR<sup>19</sup>R<sup>19</sup>: 水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基R<sup>11</sup>: 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。)X<sup>4</sup>: N+R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>又はNR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>R<sup>12</sup>~R<sup>14</sup>: 同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基R<sup>15</sup>~R<sup>16</sup>: 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] R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>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。[0040] R<sup>10</sup>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。[0041] X<sup>3</sup>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、Oが好ましい。[0042] X<sup>4</sup>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、N+R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>が好ましく、R<sup>12</sup>~R<sup>14</sup>は、同様の観点から、それぞれ、同一又は異なって、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] R<sup>11</sup>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、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、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単量体、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単量体、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（MOEDE S）、メタクリル酸2-ヒドロキシ-3-（トリメチルアミノ）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（MOEDEA）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、THMPA、MOEA及びMOEDEA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更に好ましく、THMPAに由来する構成単位が更に好ましい。

[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単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、及び水と水に可溶性な溶媒との混合物が挙げられる。前記水に可溶性な溶媒としては、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。

[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。

[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。

[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。

[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、リン酸エステル基、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、ポリビニルスルホン酸、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]

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。

[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、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。

[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。

[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]

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」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。

[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。

[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。

- [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るものであってもよいし、リソグラフィ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 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 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主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 ( $\text{SiO}_2$ ) 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CMP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、 $30\sim 200\text{ r}/\text{分}$ 、被研磨基板の回転数は、例えば、 $30\sim 200\text{ r}/\text{分}$ 、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、 $20\sim 500\text{ g重}/\text{cm}^2$ 、研磨液組成物の供給速度は、例えば、 $10\sim 500\text{ mL}/\text{分}$ 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。

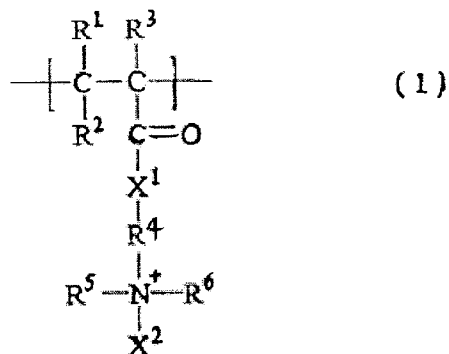
[1] 酸化セリウム粒子と、水溶性高分子化合物と、水系媒体と、を含み、

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、

R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>：同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基

R<sup>4</sup>：炭素数1以上4以下のアルキレン基、又は－Y<sup>1</sup>－OPO<sub>3</sub><sup>-</sup>－Y<sup>2</sup>－

Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>：同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>：同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基

X<sup>1</sup>：O又はNR<sup>7</sup>

R<sup>7</sup>：水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基

X<sup>2</sup>：炭素数1以上4以下の炭化水素基、－R<sup>17</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、又は－R<sup>18</sup>COO<sup>-</sup>

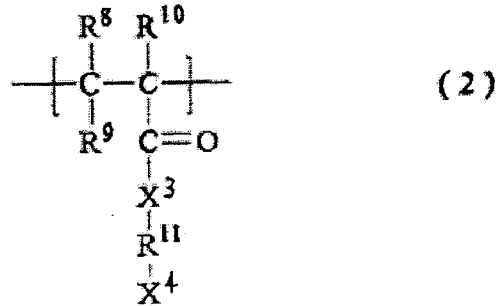
R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>：同一又は異なって、炭素数1以上4以下のアルキレン基

を示す。

ただし、X<sup>2</sup>は、R<sup>4</sup>が炭素数1以上4以下のアルキレン基のとき、－R<sup>17</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、又は－R<sup>18</sup>COO<sup>-</sup>であり、R<sup>4</sup>が－Y<sup>1</sup>－OPO<sub>3</sub><sup>-</sup>－Y<sup>2</sup>－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。

[化4]



ただし、式（2）中、

$\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ ：同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基

$\text{X}^3$ ：O又はN  $\text{R}^{19}$

$\text{R}^{19}$ ：水素原子又は炭素数1以上4以下の炭化水素基

$\text{R}^{11}$ ：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。）

$\text{X}^4$ ：N<sup>+</sup> $\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 又はN  $\text{R}^{15}\text{R}^{16}$

$\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ ：同一又は異なって、炭素数1以上4以下の炭化水素基

$\text{R}^{15} \sim \text{R}^{16}$ ：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。

〔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単量体、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単量体、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-(トリメチルアミノ)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(MOEDEA)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、THMPA、MOEA及びMOEDEA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、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〕 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。

[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。

[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、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、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。

[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、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。

[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] 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。

[25] 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、

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。

[26] 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。

## 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、1 N 塩酸水溶液又は 1 N 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。

### [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、1 N 塩酸水溶液又は 1 N 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。

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

HC-60 (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 ZENUS HC-60、平均一次粒子径 67.7 nm, D50 = 137 nm、平均結晶子径 = 37.6 nm)

[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。

・ MPC : 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン

・ SBMA : [2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルー(3-スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド

・ CBMA : 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

・ THMPA : N, N, N-トリメチルーN-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)-アンモニウムクロライド

・ MOEA : メタクリル酸 2-アミノエチル塩酸塩

・ MOEDA : メタクリル酸 2-(ジエチルアミノ)エチル

[0086]

[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	$R^1=R^2=H$ , $R^3=CH_3$ , $R^4=-Y^1-OPO_3^-Y^2-$ , $Y^1=Y^2=C_2H_4$ , $R^5=R^6=CH_3$ , $X^1=O$ , $X^2=CH_3$	-
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	-	$R^8=R^9=H$ , $R^{10}=CH_3$ , $X_3=O$ $R^{11}=C_2H_4$ $X^4=NR^{15}R^{16}$ $R^{15}=R^{16}=CH_2CH_3$

## [0087] [高分子X 1の製造]

内容量500 mLの4つ口フラスコに超純水を60 g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）5.0 g、ブレンマーQA（日油（株）製）2.0 g、超純水40 gを混合させた溶液と、V-50（和光純薬工業（株）製）0.057 g、超純水20 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 1を含有するポリマー水溶液を得た。高分子X 1における構成単位のモル比（THMPA/MPC）は20/80であり、高分子X 1の重量平均分子量は500,000であった。

## [0088] [高分子X 2の製造]

内容量500 mLの4つ口フラスコに超純水を52 g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）5.0 g、ブレンマーQA（日油（株）製）0.42 g、超純水35 gを混合させた溶液と、V-50（和光純薬工業（株）製）0.048 g、超純水17 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] [高分子X3の製造]

内容量500 mLの4つ口フラスコに超純水を90 g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）5.0 g、ブレンマーQA（日油（株）製）8.1 g、超純水60 gを混合させた溶液と、V-50（和光純薬工業（株）製）0.092 g、超純水30 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]

内容量1000 mLの4つ口フラスコに超純水を210 g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）5.0 g、ブレンマーQA（日油（株）製）32.2 g、超純水140 gを混合させた溶液と、V-50（和光純薬工業（株）製）0.23 g、超純水70 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]

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マール比(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]

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]ジメチルー(3-スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド(SIGMA-ALDRICH製)5.0g、ブレンマーQA(日油(株)製)2.12g、超純水40gを混合させた溶液と、V-50(和光純薬工業(株)製)0.061g、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X6を含有するポリマー水溶液を得た。高分子X6における構成単位のマール比(THMPA/SBMA)は20/80であり、高分子X6の重量平均分子量460,000であった。

## [0093] [高分子X7の製造]

内容量500mLの4つ口フラスコに超純水を57g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、メタクリル酸2-アミノエチル塩酸塩(SIGMA-ALDRICH製)0.70g、超純水38gを混合させた溶液と、V-50(和光純薬工業(株)製)0.057g、超純水19g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X7を含有するポリマー水溶液を得た。高分子X7にお

る構成単位のマール比 (MOEA/MPC) は 20/80 であり、高分子 X7 の重量平均分子量は 330,000 であつた。

[0094] [高分子 X8 の製造]

内容量 500 mL の 4 つ口フラスコに超純水を 58 g 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) 5.0 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) 0.78 g、超純水 39 g を混合させた溶液と、V-50 (和光純薬工業 (株) 製) 0.057 g、超純水 19 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 X8 を含有するポリマー水溶液を得た。高分子 X8 における構成単位のマール比 (MOEDA/MPC) は 20/80 であり、高分子 X8 の重量平均分子量は 250,000 であつた。

[0095] [高分子 X9]

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 (Lipidure-HM、日油(株)製)

[0096] 比較例 1~16 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 X11]

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)

[0097] [比較対象物 X12 の製造]

内容量 500 mL の 4 つ口フラスコに超純水を 50 g 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) 5.0 g、超純水 33 g を混合させた溶液と、V-50 (和光純薬工業 (株) 製) 0.063 g、超純水 17 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 X12 (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X12の重量平均分子量は360,000であった。

[0098] [比較対象物X13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[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルー(3-スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド(SIGMA-ALDRICH製)5.0g、超純水33gを混合させた溶液と、V-50(和光純薬工業(株)製)0.049g、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X14]

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X15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X16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(MAA、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マール比（THMPA/MAA）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14～29、比較例9、11、12～16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4000～6000）  
・P（AA/AMPS）：（モール比（AA/AMPS）=80/20、アクリル酸/アクリルアミドー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、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）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。

装置：HLC-8320 GPC（東ソー株式会社、検出器一体型）

カラム：TSKgel α-M（東ソー（株）製）を2本直列に連結

溶離液：0.15mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1%CH<sub>3</sub>COOH/水

流量：1.0 mL/min

カラム温度：40℃

検出器：RI 検出器

標準物質：プルラン

[0106] [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、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）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。

装置：HLC-8320 GPC（東ソー株式会社、検出器一体型）

カラム：G4000PWLとG2500PWL（東ソー（株）製）を直列に連結

溶離液：0.2MMPB/CH<sub>3</sub>CN=90/10

流量：1.0 mL/min

カラム温度：40℃

検出器：RI、UV 検出器

標準物質：ポリエチレングリコール

[0107] [研磨液組成物のpH]

研磨液組成物の25℃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。

[0108] [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（nm）は、BET（窒素吸着）法によって算出される比表面積 $S$ （m<sup>2</sup>/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10gを110℃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

[0109] [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120℃の乾燥機にて乾燥した後、乳鉢で粉碎してCeO<sub>2</sub>粉末を得た。この粉末についてX線回折装置（リガク製、RINT2500、CuKα線、λ = 1.5418 Å）を用いて測定角度10° ~ 70°で測定し、28° ~ 30°付近に観測されるCeO<sub>2</sub>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。

$$\text{平均結晶子径} = C \times \lambda / \beta / \cos \theta$$

λ : CuKα線の波長 (1.5418 Å)

β : 半値幅 (°)

θ : 回折角度 (°)

C : 定数 = 0.9

[0110] [酸化セリウム粒子の体積平均粒子径 (D50)]

酸化セリウム粒子の体積平均粒子径 (D50) 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

[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2000 nmの酸化珪素膜を形成したのから、40 mm×40 mm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38 cm) 研磨パッド : 品番IC-1000/Suba400 (ニッタ・ハース (株) 製)

定盤回転数 : 100 rpm

ヘッド回転数 : 110 rpm (回転方向は定盤と同じ)

研磨荷重 : 300 g重/cm<sup>2</sup>

研磨液供給量 : 50 mL/min (3.125 g/(cm<sup>2</sup>·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。

[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)

= [研磨前の酸化珪素膜厚さ (nm) - 研磨後の酸化珪素膜厚さ (nm)]  
/ 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（研磨時間）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。

[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。

研磨速度比＝酸化珪素膜の研磨速度（nm／分）／窒化珪素膜の研磨速度（nm／分）

[0117]

[表2]

表2	研磨液組成物										評価 酸化珪素膜 研磨速度 (nm/min)
	酸化セリウム粒子		高分子X及びその比較対象物					pH (25°C)			
	種類	含有量 (質量%)	種類	構成モノマー の種類	構成モノマー の重合比率	重量平均 分子量	含有量 (質量%)	pH (25°C)			
								未添加	未添加		
比較例1	粉碎セリアA	0.3						6.5	162		
実施例1	粉碎セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.001	6.5	201		
実施例2	粉碎セリアA	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	6.5	572		
実施例3	粉碎セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.1	6.5	253		
実施例4	粉碎セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.5	6.5	187		
実施例5	粉碎セリアA	0.3		THMPA/MPC	5/95	300,000	0.01	6.5	524		
実施例6	粉碎セリアA	0.3	X2	THMPA/MPC	50/50	520,000	0.01	6.5	411		
実施例7	粉碎セリアA	0.3	X3	THMPA/MPC	80/20	150,000	0.01	6.5	243		
実施例8	粉碎セリアA	0.3	X4	THMPA/CBMA	20/80	310,000	0.01	6.5	361		
実施例9	粉碎セリアA	0.3	X5	THMPA/SBMA	20/80	460,000	0.01	6.5	250		
実施例10	粉碎セリアA	0.3	X6	MOEA/MPC	20/80	330,000	0.01	6.5	428		
実施例11	粉碎セリアA	0.3	X7	MOEDA/MPC	20/80	250,000	0.01	6.5	455		
比較例2	HC-60	0.3						6.5	291		
実施例12	HC-60	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	6.5	412		
比較例3	粉碎セリアA	0.3	X11	CBMAモノマー	-	-	0.05	5.1	165		
比較例4	粉碎セリアA	0.3	X12	CBMAホモポリマー	0/100	360,000	0.05	5.1	163		
比較例5	粉碎セリアA	0.3	X13	SBMAホモポリマー	0/100	440,000	0.01	6.5	157		
比較例6	粉碎セリアA	0.3	X14	ベタイン	-	-	0.01	6.5	169		
比較例7	粉碎セリアA	0.3	X15+X12 <sup>1)</sup>	THMPAホモポリマーと CBMAホモポリマーの混合物	-	-	0.01	6.5	131		
比較例8	粉碎セリアA	0.3	X16	アニオン基を有する単量体と カチオン基を有する単量体のコポリマー	-	280,000	0.01	6.5	164		

1)X15とX12の混合比(質量比)は2:8である。

[0118] 表2に示されるように、実施例1～12の研磨液組成物は、比較例1～8の研磨液組成物に比べて、酸化珪素膜の研磨速度が速かった。

[0119]

[表3]

表3	研砕液組成物										評価		
	セリア粒子		高分子X又はその比較対象物				高分子Y		pH (25℃)	酸化珪素膜 研砕速度 (nm/min)	酸化珪素膜 研砕速度 (nm/min)	研砕 選択比	
	種類	含有量 (質量%)	種類	構成モノマー種類	比率	重量平均 分子量	含有量 (質量%)	種類					含有量 (質量%)
比較例1	粉砕セリアA	0.3			未添加			未添加		182	65	2.5	
比較例9	粉砕セリアA	0.3			未添加			PAA	0.4	143	9.3	15.2	
実施例13	粉砕セリアA	0.3	X9	MPCホモポリマー	-	100,000	0.01			189	61.3	3.1	
実施例14	粉砕セリアA	0.3		MPCホモポリマー	-	100,000	0.01			181	9	20.1	
実施例2	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		未添加	572	144	4.0	
実施例15	粉砕セリアA	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01			740	11.2	66.1	
実施例16	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.001			194	9.6	20.2	
実施例17	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.1			312	14.3	21.8	
実施例18	粉砕セリアA	0.3	X2	THMPA/MPC	5/95	300,000	0.01			702	12.3	57.0	
実施例19	粉砕セリアA	0.3	X3	THMPA/MPC	50/50	520,000	0.01			534	10.1	52.9	
実施例20	粉砕セリアA	0.3	X4	THMPA/MPC	80/20	150,000	0.01			277	13.1	21.1	
実施例21	粉砕セリアA	0.3	X7	MOEA/MPC	20/80	330,000	0.01			592	10.4	56.9	
実施例22	粉砕セリアA	0.3	X8	MOEDA/MPC	20/80	250,000	0.01			640	10.9	58.7	
実施例23	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01			611	22.3	27.4	
実施例24	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01			629	12.8	49.1	
実施例25	粉砕セリアA	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01			195	8.2	23.8	
実施例26	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		ポリビニルホスホン酸	688	10.3	66.8	
実施例27	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		ポリビニルスルホン酸	266	12.5	21.3	
実施例28	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		P(AA/AMPS)	735	9.9	74.2	
比較例10	HC-60	0.3			未添加				未添加	291	170	1.7	
比較例11	HC-60	0.3			未添加					63	4.8	13.1	
実施例12	HC-60	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01		未添加	412	215	1.9	
実施例29	HC-60	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01			373	6.5	57.4	
比較例12	粉砕セリアA	0.3	X11	CBMAモノマー	-	-	0.01			87	8.4	10.4	
比較例13	粉砕セリアA	0.3	X12	CBMAホモポリマー	-	360,000	0.01			79	9.2	8.6	
比較例14	粉砕セリアA	0.3	X13	SBMAホモポリマー	-	440,000	0.01			142	10.3	13.8	
比較例15	粉砕セリアA	0.3	X14	ベタイン	-	-	0.01			138	9.3	14.8	
比較例16	粉砕セリアA	0.3	X16	THMPA/MAA	50/50	280,000	0.01			131	11.3	11.6	

[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13~2

9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。

## 請求の範囲

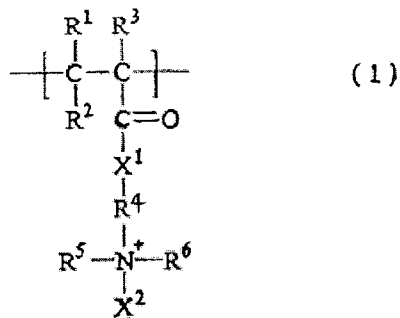
[請求項1] 酸化セリウム粒子と、水溶性高分子化合物と、水系媒体と、を含み、

前記水溶性高分子化合物が、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。

[請求項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、請求項 1 記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[請求項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請求項 1 又は 2 に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[化1]



前記式（1）中、

R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>：同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基

R<sup>4</sup>：炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基、又は－Y<sup>1</sup>－O P O<sub>3</sub><sup>-</sup>－Y<sup>2</sup>

—

Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>：同一又は異なって、炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>：同一又は異なって、炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基

X<sup>1</sup>：O 又は N R<sup>7</sup>

R<sup>7</sup> : 水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基

X<sup>2</sup> : 炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基、 $-R^{17}SO_3^-$ 、又は $-R^{18}COO^-$

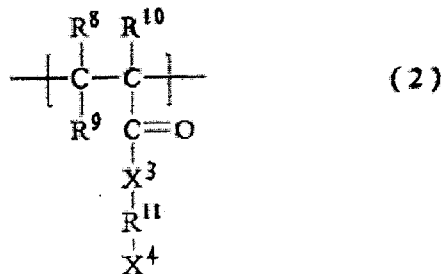
R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup> : 同一又は異なって、炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基を示す。

ただし、X<sup>2</sup>は、R<sup>4</sup>が炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基のとき、 $-R^{17}SO_3^-$ 、又は $-R^{18}COO^-$ であり、R<sup>4</sup>が $-Y^1-OP(O)_3-Y^2-$ のとき、炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基である。

[請求項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、請求項 2 又は 3 に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[化2]



ただし、式 (2) 中、

R<sup>8</sup>~R<sup>10</sup> : 同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基

X<sup>3</sup> : O 又は NR<sup>19</sup>

R<sup>19</sup> : 水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基

R<sup>11</sup> : 炭素数 1 以上 2 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。)

X<sup>4</sup> : N<sup>+</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup> 又は NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>

R<sup>12</sup>~R<sup>14</sup> : 同一又は異なって、炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基

R<sup>15</sup>~R<sup>16</sup> : 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。

- [請求項5] 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から4のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。
- [請求項6] 更に、アニオン性高分子化合物を含む、請求項1から5のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。
- [請求項7] 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、  
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。
- [請求項8] 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。
- [請求項9] 請求項1から6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10] 請求項1から6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。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/047344

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01) i, B24B37/00 (2012.01) i, C09K3/14 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-103485 A (FUJIFILM CORP.) 19 April 2007, paragraphs [0011]-[0016], [0037] (Family: none)	1-10
Y	JP 2017-190381 A (KAO CORP.) 19 October 2017, paragraphs [0007]-[0066] (Family: none)	1-10
Y	JP 2016-127268 A (KAO CORP.) 11 July 2016, paragraph [0041] (Family: none)	7
A	JP 2010-272733 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 02 December 2010, entire text, all drawings (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 February 2019 (18.02.2019)	Date of mailing of the international search report 26 February 2019 (26.02.2019)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09K3/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-103485 A（富士フイルム株式会社） 2007.04.19, 段落 [0011] - [0016]、[0037] （ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2017-190381 A（花王株式会社） 2017.10.19, 段落 [0007] - [0066] （ファミリーなし）	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 18.02.2019	国際調査報告の発送日 26.02.2019
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 李 哲次 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	50	3952
--	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-127268 A (花王株式会社) 2016.07.11, 段落 [0041] (ファミリーなし)	7
A	JP 2010-272733 A (日立化成工業株式会社) 2010.12.02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10