

明 細 書

発明の名称：

研磨剤、研磨方法、半導体部品の製造方法、及び研磨剤用添加液

技術分野

[0001] 本開示は、研磨剤、研磨方法、半導体部品の製造方法、及び研磨剤用添加液に関する。

背景技術

[0002] 半導体集積回路の高集積化や高機能化に伴い、半導体素子の微細化及び高密度化のための微細加工技術の開発が進められている。従来から、半導体集積回路装置（以下、半導体デバイスともいう。）の製造においては、層表面の凹凸（段差）がリソグラフィの焦点深度を越えて十分な解像度が得られなくなるなどの問題を防ぐため、化学的機械的平坦化法（Chemical Mechanical Polishing：以下、CMPという。）を用いて、層間絶縁膜や埋め込み配線等を平坦化することが行われている。素子の高精細化や微細化の要求が厳しくなるにしたがって、CMPによる高平坦化の重要性はますます増大している。

[0003] また、半導体デバイスの製造において、半導体素子のより高度な微細化を進めるために、素子分離幅の小さいシャロートレンチによる分離法（Shallow Trench Isolation：以下、STIという。）が導入されている。

STIは、シリコン基板にトレンチ（溝）を形成し、トレンチ内に絶縁膜を埋め込むことで、電氣的に絶縁された素子領域を形成する手法である。図1A、図1Bを参照して、STIの一例を説明する。この例ではまず、図1Aに示すように、シリコン基板1の素子領域をストッパ膜2でマスクした後、シリコン基板1にトレンチ3を形成し、トレンチ3を埋めるように酸化ケイ素膜4等の絶縁膜を堆積する。次いで、CMPによって、凹部であるトレンチ3内の酸化ケイ素膜4を残しながら、凸部であるストッパ膜2上の酸化

ケイ素膜4を研磨し除去することで、図1Bに示すように、トレンチ3内に酸化ケイ素膜4が埋め込まれた素子分離構造が得られる。

[0004] STIにおけるCMPでは、酸化ケイ素膜とストップ膜との選択比（研磨速度比）を高くすることで、ストップ膜が露出した時点で研磨の進行を停止させることができる。このようなストップ膜として、例えば、窒化膜、ポリシリコン等が挙げられる。ストップ膜を用いる研磨方法では、通常の研磨方法と比べて、より平滑な面を得ることができる。そして、近年のCMP技術では上記選択比の高さが求められている。

[0005] 例えば特許文献1には、二酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜との選択比を高める手法として、特定の水溶性ポリマーと、酸化セリウム粒子と、水を含み、pHが4～9の研磨剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2019-87660号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本開示は、上記の課題を鑑み、酸化ケイ素膜の研磨速度を維持しながら、酸化ケイ素膜とストップ膜との高い選択比が得られ、保存安定性にも優れる研磨剤、及び当該研磨剤調製用の研磨剤用添加液、並びに、高速研磨が可能な研磨方法及び当該研磨方法を用いた半導体部品の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示は、下記の構成を備える研磨剤、研磨剤用添加液、研磨方法、及び半導体部品の製造方法を提供する。

[1] 砥粒と、アニオン性ポリマーと、リン酸化合物及び有機酸化合物より選択される酸性化合物と、水と、を含む研磨剤であって、

前記アニオン性ポリマーは、疎水性モノマーと、アニオン性モノマーと、

を含む共重合体であり、

前記アニオン性ポリマーの酸価が、 $20\text{ mg KOH/g} \sim 400\text{ mg KOH/g}$ であり、

前記疎水性モノマーの分配係数 ($\log D$) が $0 \sim 4$ であり、

前記アニオン性モノマーは、不飽和モノカルボン酸、及びその塩から選択される少なくとも1種を含み、

前記酸性化合物のうちモル濃度が最も高いものを第1酸性化合物としたときに、

前記第1酸性化合物の pK_a と、前記研磨剤の pH が、式 (1) の関係を満たす、研磨剤。

$$|pK_a - pH| \leq 1.5 \quad \cdots (1)$$

ただし、第1酸性化合物が2つ以上の酸解離定数を有する場合、 pK_a は pH に最も近い酸解離定数を表す。

[2] 前記砥粒は、シリカ粒子、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、セリウム化合物粒子、チタニア粒子、ゲルマニア粒子及びこれらの複合粒子、コアシェル型粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、[1] の研磨剤。

[3] 前記砥粒は、セリウム化合物粒子を含む、[1] 又は [2] の研磨剤。

[4] 前記砥粒は、セリア粒子を含む、[1] ～ [3] のいずれかの研磨剤。

[5] 前記砥粒の含有量は、前記研磨剤の全質量に対して $0.01\text{ 質量}\% \sim 10.0\text{ 質量}\%$ である、[1] ～ [4] のいずれかの研磨剤。

[6] 前記アニオン性ポリマーの酸価が、 $20\text{ mg KOH/g} \sim 300\text{ mg KOH/g}$ である、[1] ～ [5] のいずれかの研磨剤。

[7] 前記疎水性モノマーの分配係数 ($\log D$) が、 $0 \sim 3$ である、[1] ～ [6] のいずれかの研磨剤。

[8] 前記疎水性モノマーが、アルキル (メタ) アクリレートを含む、[

1] ～ [7] のいずれかの研磨剤。

[9] 前記アニオン性ポリマーの重量平均分子量は、1,000～100,000である、[1] ～ [8] のいずれかの研磨剤。

[10] 前記アニオン性ポリマー中の疎水性モノマーの割合が、当該アニオン性ポリマーを構成する全モノマーに対して、10～95モル%である、[1] ～ [9] のいずれかの研磨剤。

[11] 前記アニオン性ポリマーの含有量は、前記研磨剤の全質量に対して、0.02質量%～0.5質量%である、[1] ～ [10] のいずれかの研磨剤。

[12] 前記pKaが4～9である、[1] ～ [11] のいずれかの研磨剤。

[13] ノニオン系ポリマーを更に含む、[1] ～ [12] のいずれかの研磨剤。

[14] pHが4～9である、[1] ～ [13] のいずれかの研磨剤。

[15] 研磨剤を供給しながら、半導体基板の被研磨面と、研磨パッドとを接触させ、両者の相対運動により研磨を行う研磨方法であって、

前記研磨剤が[1] ～ [14] のいずれかの研磨剤である、研磨方法。

[16] [15] の研磨方法により研磨された被研磨面を有する半導体基板を個片化することにより半導体部品を得る、半導体部品の製造方法。

[17] アニオン性ポリマーと、リン酸化合物及び有機酸化合物より選択される酸性化合物と、水と、を含む研磨剤用添加液であって、

前記アニオン性ポリマーは、疎水性モノマーと、アニオン性モノマーと、を含む共重合体であり、

前記アニオン性ポリマーの酸価が、20mg KOH/g～400mg KOH/gであり、

前記疎水性モノマーの分配係数(logD)が0～4であり、

前記アニオン性モノマーは、不飽和モノカルボン酸、及びその塩から選択される少なくとも1種を含み、

前記酸性化合物のうちモル濃度が最も高いものを第1酸性化合物としたときに、

前記第1酸性化合物の pK_a と、前記研磨剤用添加液の pH が、式(1)の関係を満たす、研磨剤用添加液。

$$|pK_a - pH| \leq 1.5 \quad \cdots (1)$$

ただし、第1酸性化合物が2つ以上の酸解離定数を有する場合、 pK_a は pH に最も近い酸解離定数を表す。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、酸化ケイ素膜の研磨速度を維持しながら、酸化ケイ素膜とストッパ膜との高い選択比が得られ、保存安定性にも優れる研磨剤、及び当該研磨剤調製用の研磨剤用添加液、並びに、高速研磨が可能な研磨方法及び当該研磨方法を用いた半導体部品の製造方法が提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A]研磨方法の一例を示す図であり、研磨対象物の研磨前の状態を示す断面図である。

[図1B]研磨方法の一例を示す図であり、研磨対象物の研磨後の状態を示す断面図である。

[図2]研磨装置の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨に合致する限り、他の実施の形態も本発明の範疇に属し得る。説明を明確にするため、以下の記載及び図面は、適宜、簡略化されている。また、説明のため図面中の各部材は縮尺が大きく異なることがある。

[0012] なお、本開示において「被研磨面」とは、研磨対象物の研磨される面であり、例えば表面を意味する。本明細書においては、半導体デバイスを製造する過程で半導体基板に現れる中間段階の表面も、「被研磨面」に含まれる。

「酸化ケイ素」は主に二酸化ケイ素であるが、それに限定されず、二酸化

ケイ素以外のケイ素酸化物を含んでいてもよい。

「選択比」とは、研磨対象物A（例えば、酸化ケイ素膜）の研磨速度（ R_A ）のストッパ膜B（例えば窒化ケイ素膜）の研磨速度（ R_B ）に対する比（ R_A/R_B ）を意味する。

「（メタ）アクリル」は、「メタクリル」と「アクリル」の総称であり、（メタ）アクリロイル、（メタ）アクリレートなどもこれに準ずる。

また、数値範囲を示す「～」は、特に断りのない限り、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む。

[0013] [研磨剤]

本開示の研磨剤（以下、本研磨剤とも記す。）は、砥粒と、アニオン性ポリマーと、リン酸化合物及び有機酸化合物より選択される酸性化合物と、水と、を含む研磨剤であって、

前記アニオン性ポリマーは、疎水性モノマーと、アニオン性モノマーと、を含む共重合体であり、

前記アニオン性ポリマーの酸価が、 $20\text{ mg KOH/g} \sim 400\text{ mg KOH/g}$ であり、

前記疎水性モノマーの分配係数（ $\log D$ ）が $0 \sim 4$ であり、

前記アニオン性モノマーは、不飽和モノカルボン酸、及びその塩から選択される少なくとも1種を含み、

前記酸性化合物のうちモル濃度が最も高いものを第1酸性化合物としたときに、

前記第1酸性化合物の pK_a と、前記研磨剤の pH が、式（1）の関係を満たす、研磨剤。

$$|pK_a - pH| \leq 1.5 \quad \cdots (1)$$

ただし、第1酸性化合物が2つ以上の酸解離定数を有する場合、 pK_a は pH に最も近い酸解離定数を表す。

[0014] 本研磨剤を、例えば、STIにおける酸化ケイ素膜を含む被研磨面のCMPに使用することで、酸化ケイ素膜に対して高い研磨速度を維持しながら、

ストップパ膜に対する研磨は抑制され、酸化ケイ素膜とストップパ膜との高い選択比を得ることができ、平坦性の高い研磨を実現することができる。また本研磨剤は、保存安定性に優れ、長期間保管した場合であってもpHや粘度の変化が抑制される。

[0015] なおストップパ膜としては、例えば、ケイ素、炭素、ハフニウム、ジルコニウム、コバルト、ルテニウム、モリブデン、チタン、タンタル、銅より選択される1種以上を含む化合物、若しくはこれらの1種以上を含む窒化物又は酸化物が挙げられ、より具体的には、銅、コバルト、ルテニウム、モリブデン、チタン、タンタル等の金属単体；窒化チタン、窒化タンタル、窒化ケイ素などの窒化物；ジルコニア、酸化ハフニウムなどの酸化物；ポリシリコン、アモルファスシリコン、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、炭化ケイ素などが挙げられ、より高い選択比が得られる点から、中でも、窒化ケイ素、又はポリシリコンが好ましい。

[0016] 本研磨剤は、少なくとも、砥粒と、アニオン性ポリマーと、酸性化合物と、水とを含有するものであり、本実施形態の効果を奏する範囲で、更に他の成分を含有してもよいものである。以下、本研磨剤に含まれ得る各成分について説明する。

[0017] <砥粒>

本研磨剤において、砥粒は、CMP用の砥粒として用いられるものの中から、適宜選択して用いることができる。砥粒としては、例えば、シリカ粒子、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、セリウム化合物粒子（例えば、セリア粒子、水酸化セリウム粒子）、チタニア粒子、ゲルマニア粒子、及びこれらをコア粒子とするコアシェル型粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。上記シリカ粒子としては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等が挙げられる。上記アルミナ粒子として、コロイダルアルミナを用いることもできる。

[0018] 上記コアシェル型粒子は、コア粒子（例えば、シリカ粒子、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、セリウム化合物粒子、チタニア粒子、ゲルマニア粒子）

と、当該コア粒子の表面を覆う薄膜から成る。

上記薄膜の材質としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア、酸化鉄、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ランタン、酸化ストロンチウムなどの酸化物から選択される少なくとも一種が挙げられる。また、上記薄膜は、これらの酸化物から成るナノ粒子複数個から形成されていてもよい。

[0019] 上記コア粒子の粒径は、 $0.01\mu\text{m}\sim0.5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03\mu\text{m}\sim0.3\mu\text{m}$ がより好ましい。

上記ナノ粒子の粒径は、上記コア粒子の粒径よりも小さければよく、 $1\text{nm}\sim100\text{nm}$ が好ましく、 $5\text{nm}\sim80\text{nm}$ がより好ましい。

[0020] 砥粒としては、上述の中でも、絶縁膜の研磨速度に優れる点から、シリカ粒子、アルミナ粒子又はセリウム化合物粒子が好ましく、セリウム化合物粒子がより好ましく、被研磨面が絶縁膜（特に、酸化ケイ膜）を含む場合に、高い研磨速度が得られる点から、セリア粒子が更に好ましい。コアシェル型粒子の場合は、薄膜がシリカ、アルミナ、又はセリウム化合物を含むことが好ましく、薄膜がセリアを含むことがより好ましい。砥粒は1種類を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0021] 砥粒の全質量に対するセリアの含有量は、70%質量以上が好ましく、80%質量%以上がより好ましく、90%質量%以上が更に好ましく、95%質量%以上が特に好ましく、100%質量%が最も好ましい。砥粒の全質量に対するセリアの含有量が70%質量%以上であれば、特に絶縁膜の研磨速度を向上させやすい。

[0022] セリア粒子は、公知のものから適宜選択して用いることができ、例えば、特開平11-12561号公報、特開2001-35818号公報、特表2010-505735号に記載された方法で製造されたセリア粒子が挙げられる。具体的には、硝酸セリウム（Ⅳ）アンモニウム水溶液にアルカリを加えて水酸化セリウムゲルを作製し、これをろ過、洗浄、焼成して得られた

セリア粒子；高純度の炭酸セリウムを粉碎後焼成し、さらに粉碎、分級して得られたセリア粒子；液中でセリウム（Ⅲ）塩を化学的に酸化して得られたセリア粒子などが挙げられる。

[0023] セリア粒子はセリア以外の不純物を含んでもよいが、1つのセリア粒子中におけるセリアの含有量は80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95%以上が更に好ましく、100質量%（不純物を含まない）が最も好ましい。セリア粒子中におけるセリアの含有量が80質量%以上であれば、絶縁膜の研磨速度を向上させやすい。

[0024] 砥粒の平均粒子径は、0.01 μm ～0.5 μm が好ましく、0.03 μm ～0.3 μm がより好ましい。平均粒子径が0.5 μm 以下であれば、被研磨面に与える機械的作用が小さくなるため、被研磨面に生じるスクラッチ等の研磨傷の発生が抑制される。また、平均粒子径が0.01 μm 以上であれば、砥粒の凝集が抑制され研磨剤の保存安定性に優れるとともに、研磨速度にも優れている。

なお、砥粒は、液中において一次粒子が凝集した凝集粒子（二次粒子）として存在しているので、上記平均粒子径は、平均二次粒子径である。平均二次粒子径は、純水などの分散媒中に分散した分散液を用いて、レーザー回折・散乱式などの粒度分布計を使用して測定される。

[0025] 砥粒の含有量の下限値は、研磨剤の全質量に対して0.01質量%が好ましく、0.05質量%がより好ましく、0.1質量%が更に好ましく、0.15質量%が特に好ましい。砥粒の含有量が上記下限値以上であれば、被研磨面に対する優れた研磨速度が得られる。一方、砥粒の含有量の上限値は、研磨剤の全質量に対して、10.0質量%が好ましく、8.0質量%がより好ましく、5.0質量%が更に好ましく、2.0質量%が特に好ましく、1.0質量%が特により好ましく、0.8質量%が極めて好ましく、0.5質量%が最も好ましい。砥粒の含有割合が上記上限値以下であれば、砥粒の凝集を抑制できると共に、本研磨剤の粘度の上昇が抑制され、取扱い性に優れている。

[0026] 研磨剤中における砥粒のゼータ電位（表面電位）は、負である（0 mV未満である）ことが好ましく、 $-200\text{ mV} \sim -10\text{ mV}$ がより好ましく、 $-150\text{ mV} \sim -20\text{ mV}$ が更に好ましく、 $-100\text{ mV} \sim -30\text{ mV}$ が特に好ましい。砥粒のゼータ電位が上記の範囲内であれば、砥粒の分散安定性、および酸化ケイ素膜の研磨後の平坦性を向上させることができる。

砥粒のゼータ電位は、例えば、動的光散乱式ゼータ電位測定装置（例えば、ベックマン・コールター株式会社製、商品名：DelsaNano C）を用いて測定することができる。砥粒のゼータ電位は、後述するアニオン性ポリマーや、酸性化合物、添加剤等を用いて調整することができる。

[0027] <アニオン性ポリマー>

本研磨剤において、アニオン性ポリマーは、分配係数（ $\log D$ ）が0～4の疎水性モノマーと、不飽和モノカルボン酸及びその塩から選択される少なくとも1種を含むアニオン性モノマーとを含む共重合体であり、酸価は $20\text{ mg KOH/g} \sim 400\text{ mg KOH/g}$ である。当該特定のアニオン性ポリマーを用いることで、ストップ膜の研磨が抑制され、酸化ケイ素膜とストップ膜との高い選択比を得ることができる。以下、アニオン性ポリマーの構成について説明する。

[0028] （疎水性モノマー）

本開示において疎水性モノマーは、 20°C における水 100 g への溶解量（以下、「溶解度」ともいう。）が 10 g 以下のモノマーをいう。本アニオン性ポリマーは、疎水性モノマーの中から、分配係数（ $\log D$ ）が0～4のものを選択して用いる。上記アニオン性ポリマーが当該疎水性モノマー由来の構成単位を有することで、ストップ膜の研磨がより抑制される。疎水性モノマーの分配係数は中でも0～3が好ましい。

[0029] 本開示において疎水性モノマーの分配係数（ $\log D$ ）は、水相と親油相の間の分子の分配係数を表す。具体的には、測定対象の疎水性モノマーと、水（緩衝液）と、有機溶媒（*n*-オクタノール）とを容器に入れ、十分に振とうした後、相分離し、各相中の疎水性モノマーを定量して、有機溶媒中の

濃度 C_o と水中の濃度 C_w をそれぞれ求め、濃度比 (C_o / C_w) の常用対数を取ることで求められる。本開示の分配係数 ($\log D$) は水相として緩衝液を用い、 pH が約 5.5 のときの値を採用する。なお、分配係数が公知のモノマーについては、文献値を参照してもよい。

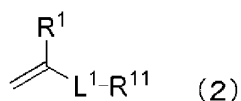
疎水性モノマーの $\log D$ の下限は、選択比を向上させる観点から、0 であり、0.5 が好ましく、1.0 がより好ましい。また、疎水性モノマーの $\log D$ の上限は、酸化ケイ素膜の研磨速度を向上させる観点から、4 であり、3.5 が好ましく、3.0 がより好ましい。

[0030] 疎水性モノマーの溶解度は 7 g 以下が好ましく、5 g 以下がより好ましく、3 g 以下がさらに好ましく、2 g 以下が特に好ましい。

また、疎水性モノマーの溶解度パラメータ (SP 値) は、10.5 以下が好ましく、10.2 以下がより好ましく、10.0 以下が更に好ましく、9.8 以下がさらに好ましく、9.6 以下が特に好ましい。

[0031] 疎水性モノマーとしては、イオン性基や親水性基を有しないモノマーが好ましく、下記式 (2) で表される化合物がより好ましい。

[化1]



ただし、

R^1 は、水素原子又はメチル基であり、

R^{11} は、炭素-炭素原子間に O 又は Si を有していてもよく、水素原子がハロゲン原子に置換されていてもよい炭化水素基であり、

L^1 は、単結合、又は 2 価の連結基である。

[0032] 上記式 (2) において R^{11} は疎水性を示す置換基であり、炭素-炭素原子間に O 又は Si を有していてもよく、水素原子がハロゲン原子に置換されていてもよい炭化水素基である。 R^{11} における炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。

当該アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい

。またアルキル基の炭素数は1～18が好ましく、1～12が好ましい。当該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、ボルニル基、アダマンチル基などが挙げられる。

アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。アリール基の炭素数は、6～24が好ましく、更に6～12が好ましい。

またアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ビフェニルメチル基等が挙げられる。アラルキル基の炭素数は、7～20が好ましく、更に7～14が好ましい。

R^{11} が芳香環を有する場合は、当該芳香環の水素原子が、例えば、炭素数1～4の直鎖状、分枝状のアルキル基などの置換基を有していてもよい。

R^{11} における炭化水素基は、更に、炭素-炭素原子間にO又はSiを有していてもよく、水素原子がハロゲン原子に置換されていてもよい。

炭素-炭素原子間にO又はSiを有する炭化水素基としては、 $-(CH_2CH_2O)_x-$ 、 $-(CH_2O)_x-$ などのアルキレンオキサイドや、 $-CH_2Si(R^{12})_2-CH_2-$ などが挙げられる。ここでxは繰り返し単位数を表し、1～18の整数が好ましい。また2つの R^{12} は各々独立に水素原子又はメチル基である。

また、 R^{11} は上記構造の炭化水素基の水素原子がハロゲン原子に置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、Iなどが挙げられる。

R^{11} は疎水性及び入手の容易性から、O、Si及びハロゲン原子を含まない炭化水素基が好ましい。

[0033] L^1 は、不飽和二重結合と R^{11} をつなぐ、単結合又は2価の連結基である。

L^1 としては、例えば、炭素数1～8のアルキレン基、 $-(CH_2CH_2O)_x$

ー、 $-(CH_2O)_x-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-C(=O)-$ などが挙げられる。上記炭素数1～8のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。

L¹は、入手の容易性から、単結合、 $-CONH-$ 、又は $COO-$ が好ましい。

[0034] 疎水性モノマーは、1種類を単独で、又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。疎水性モノマーは、研磨剤中での分散性などの点から、環構造を有するモノマーと、環構造を有しないモノマーを組み合わせてもよい。

[0035] 疎水性モノマーの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、*n*-ドデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；1-メチルシクロペンチルアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の環構造を有する（メタ）アクリレート；

スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、クロロメチルスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のビニル系モノマーなどが挙げられ、中でもアルキル（メタ）アクリレートを含むことが好ましく、炭素数が1～6のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートがより好ましい。

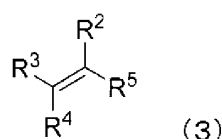
[0036] （アニオン性モノマー）

本開示においてアニオン性モノマーは、不飽和モノカルボン酸、及びその

塩（以下、不飽和カルボン酸等ともいう）から選択される少なくとも１種を含む。上記アニオン性ポリマーが不飽和モノカルボン酸由来の構成単位を有することで、カルボキシ基がストッパ膜に吸着し、アニオン性ポリマーがストッパ膜の保護膜として作用する。

[0037] アニオン性モノマーとしては、イオン性基や親水性基を有しないモノマーが好ましく、下記式（３）で表される化合物がより好ましい。

[化2]



ただし、

R^2 、 R^3 、及び R^4 は、各々独立に、水素原子、又は炭化水素基であり、 R^5 は、カルボキシ基又はその塩を有する基である。

[0038] $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ における炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。アルキル基、アリール基、アラルキル基の具体例は、前記 R^{11} と同様のものが挙げられる。本研磨剤においては、カルボキシ基とストッパ膜との相互作用の点から、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ における炭化水素基は炭素数１～１８のアルキル基が好ましく、炭素数１～６のアルキル基がより好ましく、中でも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。

[0039] R^5 におけるカルボキシ基又はその塩を有する基は、 $-\text{L}^2-\text{R}^{21}$ の構造を有することが好ましい。

上記 L^2 は、不飽和二重結合と R^{21} をつなぐ単結合又は２価の連結基である。 L^2 としては、例えば、炭素数１～８のアルキレン基、フェニレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{R}^{22}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_x-\text{R}^{22}-$ 、 $-\text{CONH}-\text{R}^{22}-$ 、 $-\text{COO}-\text{R}^{22}-$ などが挙げられる。ただし、 x は１～１８の整数であり、 R^{22} は、単結合、又は炭素数１～８のアルキレン基が好ましい。

L^2 及び R^{22} におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などが挙げられ、置

換基としてハロゲン原子を有していてもよい。

L^2 は、モノマーの入手の容易性などの点から、単結合、アルキレン基、又はフェニレン基が好ましい。

[0040] R^{21} は、カルボキシ基、又はその塩である。

カルボキシ基が塩の場合、対カチオンとしては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンなどが挙げられる。

[0041] 式(3)における、 $R^2 \sim R^5$ の好適な組み合わせとしては、(I) R^2 が水素又はメチル基、 $R^3 \sim R^4$ が水素原子、 R^5 がカルボキシ基等の組み合わせ(アクリル酸、メタクリル酸)；(II) R^2 及び R^3 が水素原子、 R^4 が水素又はアルキル基、 R^5 が $-L^2-R^{21}$ 、 L^2 がアルキレン基の組み合わせ(不飽和脂肪酸)；(III) $R^2 \sim R^4$ が水素原子、 R^5 が $-L^2-R^{21}$ 、 L^2 がフェニレン基の組み合わせ(ビニル安息香酸)などが挙げられる。

[0042] 式(3)で表されるアニオン性モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸、ビニル安息香酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、不飽和脂肪酸などが挙げられる。アニオン性モノマーは1種類を単独で、又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0043] また、アニオン性モノマーは、本実施形態の効果を奏する範囲で、不飽和モノカルボン酸以外の他のアニオン性モノマーを含んでいてもよい。当該他のアニオン性モノマーとしては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、マレイン酸(無水マレイン酸)、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等が挙げられる。

当該他のアニオン性モノマーの割合は、アニオン性モノマーの合計に対して、5モル%以下が好ましく、2モル%以下がより好ましく、1モル%以下が更に好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。

[0044] (その他のモノマー)

また、アニオン性ポリマーは、本実施形態の効果を奏する範囲で、疎水性モノマー、アニオン性モノマー以外の、その他のモノマーを含んでいてもよ

い。

その他のモノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ベンジル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド誘導体等が挙げられる。

当該その他のモノマーの割合は、アニオン性ポリマーを構成する全モノマーの合計に対して、5モル%以下が好ましく、1モル%以下がより好ましく、0.5モル%以下が更に好ましい。

[0045] (アニオン性ポリマーの物性等)

本研磨剤において、アニオン性ポリマーは、酸価が 20 mg KOH/g ～ 400 mg KOH/g である。酸価が 400 mg KOH/g 以下のアニオン性ポリマーを用いることで、酸化ケイ素膜と、ストップ膜の選択比が向上する。また、酸価が 20 mg KOH/g 以上のアニオン性ポリマーを用いることで、当該アニオン性ポリマーが砥粒に吸着しやすくなって砥粒の凝集を抑制するとともに、アニオン性ポリマーの溶解性が向上して、アニオン性ポリマー同士の凝集も抑制される。

アニオン性ポリマーの酸価の下限は、砥粒の凝集を抑制する観点から、 50 mg KOH/g が好ましく、 100 mg KOH/g がより好ましく、 150 mg KOH/g が更に好ましい。また、アニオン性ポリマーの酸価の上限は、選択比を向上させる観点から、 350 mg KOH/g が好ましく、 300 mg KOH/g がより好ましく、 280 mg KOH/g が更に好ましい。

なお、酸価はポリマーの固形分1g中に含まれる酸性成分を中和するために要する水酸化カリウムの質量(mg)を表し、JIS K 0070:1992に記載の方法により測定される値である。

[0046] 上記アニオン性ポリマーにおいて、疎水性モノマーとアニオン性モノマーの比率は、酸価が上記の範囲となるように適宜調整すればよい。一例として、疎水性モノマーの割合は、アニオン性ポリマーを構成する全モノマーの合

計に対して10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましく、40モル%以上が特に好ましい。疎水性モノマーを10モル%以上とすることで、ストッパ膜の研磨をより抑制できる。また、上記アニオン性ポリマーにおいて、疎水性モノマーの割合は、全モノマーの合計に対して95モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好ましく、85モル%以下が更に好ましく、80モル%以下が特に好ましい。疎水性ポリマーを95モル%以下とすることで、アニオン性ポリマーの溶解性が向上し、砥粒の凝集やアニオン性ポリマーの凝集が抑制される。

[0047] 上記アニオン性ポリマーは、上記疎水性モノマーと上記アニオン性モノマーがランダムに配置するランダムポリマーであってもよく、アニオン性ポリマーのブロックとアニオン性モノマーのブロックを有するブロックポリマーであってもよい。

[0048] 上記アニオン性ポリマーの水への溶解度は、保存安定性などの点から、25℃において5mg/100g-H₂O以上が好ましく、10mg/100g-H₂O以上がより好ましい。

[0049] アニオン性ポリマーの重量平均分子量M_wは、アニオン性ポリマーの分散安定性の点から、1,000~100,000が好ましい。アニオン性ポリマーの重量平均分子量M_wの下限值は、中でも、2,000が好ましく、2,500がより好ましく、3,000が更に好ましい。またアニオン性ポリマーの重量平均分子量M_wの上限値は、中でも、50,000が好ましく、40,000がより好ましく、30,000が更に好ましく、25,000がさらにより好ましく、20,000が特に好ましく、17,500が極めて好ましい。

重量平均分子量は(M_w)、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリスチレン換算値として求める。

[0050] 上記アニオン性ポリマーは市販品を用いてもよく、合成してもよい。例えばランダムポリマーの場合、疎水性モノマーと、アニオン性モノマーとを混合し、更に開始剤を加えて、溶液重合、塊状重合、各種ラジカル重合など公

知の重合法により重合することができる。中でも、共重合体の重量平均分子量の調整がしやすい点から、溶液重合が好ましい。またブロックポリマーの場合、例えばアニオン性ブロックを先に合成し、当該アニオン性ブロックに疎水性モノマーを重合してもよく、当該製造方法においてアニオン性ブロックと、疎水性ブロックの重合の順番を逆にしてもよい。また、アニオン性ブロックと、疎水性ブロックとを別々に合成し、その後、アニオン性ブロックと疎水性ブロックをカップリングしてもよい。

[0051] アニオン性ポリマーの含有量は、ストッパ膜の研磨抑制効果の点から、研磨剤の全質量に対して、0.02質量%～0.5質量%が好ましく、0.05質量%～0.45質量%がより好ましく、0.08質量%～0.4質量%が更に好ましく、0.1質量%～0.35質量%が特に好ましい。

[0052] <酸性化合物>

本研磨剤は、リン酸化合物及び有機酸化合物より選択される酸性化合物を含有する。当該酸性化合物を含むことで、酸化ケイ素膜に対する研磨速度を維持しながら、ストッパ膜の研磨速度を抑制することができる。なお本酸性化合物の分子量は1,000以下が好ましい。

[0053] リン酸化合物の具体例としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、及び、これらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等が挙げられる。

有機酸化合物としては、例えばカルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、及びこれらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等を有する化合物が挙げられる、中でもカルボキシ基を有する有機酸化合物が好ましい。

[0054] カルボキシ基を有する有機酸化合物としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のアルキルモノカルボン酸；

2-ピリジンカルボン酸、3-ピリジンカルボン酸、4-ピリジンカルボン酸、2,3-ピリジンジカルボン酸、2,4-ピリジンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸、2,6-ピリジンジカルボン酸、3,4-ピリジンジカルボン酸、3,5-ピリジンジカルボン酸、ピラジンカルボン酸、2,3-ピラジンジカルボン酸、2-キノリンカルボン酸、ピログルタミ

ン酸、ピコリン酸、D L-ピペコリン酸、2-フランカルボン酸、3-フランカルボン酸、テトラヒドロフラン-2-カルボン酸、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸等の複素環を有するカルボン酸；

シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、シクロヘキシルカルボン酸等の脂環を有するカルボン酸；

アラニン、グリシン、グリシルグリシン、アミノ酪酸、N-アセチルグリシン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)グリシン、N-(tert-ブトキシカルボニル)グリシン、プロリン、trans-4-ヒドロキシ-L-プロリン、フェニルアラニン、サルコシン、ヒダントイン酸、クレアチン、N-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸等のアミノ基を有するカルボン酸；

乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、グルコン酸、サリチル酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、グリセリン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸などの水酸基を有するカルボン酸；

ピルビン酸、アセト酢酸、レブリン酸等のケトン基を有するカルボン酸(ケト酸)；

シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸などのジカルボン酸；等が挙げられる。

カルボキシ基を有する有機酸化合物としては、上記の中でもジカルボン酸が特に好ましい。

[0055] 酸性化合物は1種単独で、又は2種以上を組み合わせで用いることができる。酸性化合物を1種単独で用いる場合は、当該酸性化合物を第1酸性化合物ということがある。また、酸性化合物が2種以上の組み合わせの場合、複数ある酸性化合物のうち最もモル濃度が高い化合物を第1酸性化合物ということがある。

当該第1酸性化合物の割合は、酸性化合物全量に対して30モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、70モル%以上が更に好ましい

。

[0056] 第1酸性化合物の酸解離定数 pK_a は4～9が好ましく、4.5～7がより好ましく、5～6.5が更に好ましい。酸解離定数が4～9の酸性化合物を第1酸性化合物として用いることで、後述する式(1)の関係を満たす研磨剤を調製しやすくなり、選択比を向上させやすい。酸性化合物が2以上の酸解離定数を有する場合は、少なくとも一つの酸解離定数が4～9であればよい。酸解離定数は、中和滴定により測定してもよく、文献値を参照してもよい。

[0057] 本研磨剤は、前記第1酸性化合物の pK_a と、研磨剤の pH が、式(1)の関係を満たすものを用いる。

$$|pK_a - pH| \leq 1.5 \quad \cdots (1)$$

ただし、第1酸性化合物が2つ以上の酸解離定数を有する場合、 pK_a は pH に最も近い酸解離定数を表す。

[0058] pK_a と pH の差の絶対値が1.5以下である研磨剤を用いることで、酸化ケイ素膜とストッパ膜との高い選択比を得ることができ、保存安定性に優れ、長期間保管した場合であっても pH や粘度の変化が抑制される。なお、本発明者は、酸性化合物のうち最も濃度が高い第1酸性化合物が上記効果に与える影響が大きく pK_a は、第1酸性化合物の値を参照することが適切であると推察する。

研磨剤の選択比をより向上する点からは、 $|pK_a - pH|$ は1.2以下が好ましく、1.0以下がより好ましく、0.9以下が更に好ましく、0.8以下が更に好ましく、0.7以下が特に好ましく、0.6以下が極めて好ましく、0.5以下が最も好ましい。

[0059] 式(1)を満たす研磨剤の調製方法は、例えば、第1酸性化合物の選択により pK_a を調整する方法の他、第1酸性化合物の濃度の調整や、第1酸性化合物以外の酸性化合物や他の pH 調整剤などの添加による pH を調整する方法などが挙げられる。

[0060] 研磨剤中の酸性化合物の割合は、研磨剤全体に対して0.001質量%～

2. 0質量%が好ましく、0.005質量%～1.0質量%がより好ましく、0.01質量%～0.3質量%が更に好ましい。

[0061] <水>

本研磨剤は、砥粒を分散させる媒体として水を含有する。水の種類については特に限定されないが、他の成分への影響、不純物の混入の防止、pH等への影響を考慮して、純水、超純水、イオン交換水等を用いることが好ましい。

[0062] <ノニオン性ポリマー>

また本研磨剤は、ノニオン性ポリマーを含有してもよい。ノニオン性ポリマーとしては、潤滑性の点から、エーテル結合を有するノニオン性ポリマーが好ましく、エーテル結合を主鎖に含むノニオン性ポリマーがより好ましい。ノニオン性ポリマーの具体的としては、例えばポリエチレングリコール、ポリグリセリン、水溶性ナイロンなどが挙げられる。

ノニオン性ポリマーを用いる場合、その含有割合は、本研磨剤全体に対して0.005質量%～2.0質量%とすることができ、0.01質量%～1.5質量%が好ましく、0.01質量%～0.3質量%がより好ましい。ノニオン性ポリマーの含有量が上記の範囲内であれば、被研磨面に対する研磨剤の濡れ性が向上し、砥粒の接触頻度が増加するので、酸化ケイ素膜の研磨速度が向上する。

[0063] <添加剤>

本研磨剤は更に各種添加剤を含有してもよい。当該添加剤としては、pH調整剤、分散剤、凝集防止剤、潤滑剤、粘度付与剤、粘度調整剤、防腐剤などが挙げられ、2種以上の添加剤を含有してもよい。なお上記リン酸化合物及び有機酸化合物はpH調整剤にも含まれ得るが、本開示においてはpH調整剤には含まれないものとして取り扱うものとする。

[0064] (pH調整剤)

pHを所定の値に調製するために、pH調整剤を含有してもよい。pH調整剤としては、リン酸化合物及び有機酸化合物以外の酸性化合物、塩基性化

合物、アミノ酸などの両性化合物、及びこれらの塩の中から、適宜選択して用いることができる。

[0065] リン酸化合物及び有機酸化合物以外の酸性化合物としては、無機酸、又はそれらの塩が挙げられる。無機酸としては、例えば、硝酸、硫酸、塩酸等が挙げられ、これらのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を用いてもよい。無機酸を使用する場合、研磨剤中のモル濃度が前記第1酸性化合物のモル濃度よりも高くない範囲で用いることが好ましい。

[0066] 塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウムヒドロキシド；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミノアルコールが挙げられる。

また、両性化合物としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニンなどが挙げられる。

[0067] pH調整剤は1種類を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。本研磨剤のpHは4～9が好ましい。pHの下限值としては、4.5がより好ましく、5が更に好ましく、6が特に好ましい。また、pHの上限値としては、8.5が好ましく、8がより好ましく、7.5が更に好ましく、7が特に好ましい。pHを上記範囲内に調整することで、砥粒の凝集を抑制できると共に、選択比が向上する。

pH調整剤の含有割合は、上記pHになるように適宜調整すればよい。一例として、本研磨剤全体に対して0.005質量%～2.0質量%とすることができ、0.01質量%～1.5質量%が好ましく、0.01質量%～0.3質量%がより好ましい。

[0068] (分散剤)

本研磨剤は、砥粒の分散性を向上するために、分散剤を含有してもよい。分散剤としては、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、ノニオン

性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

陰イオン性界面活性剤としては、カルボキシ基又はカルボン酸アンモニウム塩等を有するポリマーが好ましく、ポリアクリル酸又はポリアクリル酸塩が好ましい。

陽イオン性界面活性剤としては、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・二酸化硫黄共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドマレイン酸共重合体、マレイン酸・ジアリルジメチルアンモニウムエチルサルフェイト・二酸化硫黄共重合体などが挙げられる。

上記界面活性剤の重量平均分子量は、被研磨面をより高速で研磨する観点から10,000～100,000が好ましい。

[0069] 分散剤を用いる場合その含有量は、被研磨面をより高速で研磨する観点から、前記研磨剤の全質量に対して0.0001質量%～0.3質量%が好ましく、0.001質量%～0.2質量%がより好ましく、0.01質量%～0.15質量%が更に好ましい。

[0070] 本研磨剤において、上記各添加剤を用いる場合、当該添加剤の合計の含有量は、酸化ケイ素膜とストッパ膜との選択比が高い研磨剤を得る点から、前記研磨剤の全質量に対して0.01質量%～10.0質量%であることが好ましく、0.01質量%～5.0質量%であることがより好ましい。

[0071] 本研磨剤の調製方法は、媒体である水中に、砥粒と、アニオン性ポリマーと、酸性化合物必要に応じて用いられる各成分が均一に分散ないし溶解する方法の中から適宜選択すればよい。

例えば、砥粒の分散液と、後述する研磨剤用添加液とをそれぞれ準備し、これらを混合することで本研磨剤を調製してもよい。この方法によれば、上記分散液及び研磨剤用添加液の保存安定性や輸送の利便性に優れている。

本研磨剤は研磨装置内で上記混合を行って用時調製することが好ましい。

[0072] [研磨剤用添加液]

本実施形態の研磨剤用添加液は、上述のように砥粒の分散液と混合して研磨剤を調製するための添加液であって、アニオン性ポリマーと、リン酸化合物及び有機酸化合物より選択される酸性化合物と、水とを含む研磨剤用添加液であって、

前記アニオン性ポリマーは、疎水性モノマーと、アニオン性モノマーと、を含む共重合体であり、

前記アニオン性ポリマーの酸価が、 $20\text{ mg KOH/g} \sim 400\text{ mg KOH/g}$ であり、

前記疎水性モノマーの分配係数 ($\log D$) が $0 \sim 4$ であり、

前記アニオン性モノマーは、不飽和モノカルボン酸、及びその塩から選択される少なくとも1種を含み、

前記酸性化合物のうちモル濃度が最も高いものを第1酸性化合物としたときに、

前記第1酸性化合物の pK_a と、前記研磨剤用添加液の pH が、上記式 (1) の関係を満たす、研磨剤用添加液であり、必要に応じて、上記研磨剤において、他の成分として説明した添加剤を含有してもよい。これら各成分は上述の通りであるので、ここでの説明は省略する。

[0073] なお、砥粒の分散液と研磨剤用添加液との2液に分け、これらを混合して研磨剤を調製する場合は、分散液における砥粒の濃度、及び研磨剤用添加液におけるアニオン性ポリマー及び酸性化合物の濃度を、研磨剤使用時の2倍～100倍に濃縮しておき、使用時に希釈して所定の濃度にしてもよい。より具体的には、例えば、分散液における砥粒の濃度と、添加液におけるアニオン性ポリマー及び酸性化合物の濃度をいずれも10倍に濃縮した場合は、分散液を10質量部、研磨剤用添加液を10質量部、水を80質量部の割合で混合し攪拌して、研磨剤とする。

[0074] 上記研磨剤用添加液を、砥粒の分散液に添加することで、酸化ケイ素膜の高い研磨速度を維持しながら、ストップ膜の研磨速度を低く抑え、高い選択

比と平坦性を達成できる研磨剤を得ることができる。

[0075] 上記研磨剤用添加液において、アニオン性ポリマーの含有割合（濃度）は、添加液全体の0.001～30質量％が好ましく、0.01～20質量％がより好ましく、0.1～10質量％がさらに好ましい。

また、上記砥粒の分散液において、砥粒の含有割合は、0.2～40質量％が好ましく、1～20質量％がより好ましく、5～10質量％がさらに好ましい。

[0076] [研磨方法]

本開示の研磨方法は、研磨剤を供給しながら被研磨面と研磨パッドを接触させ、両者の相對運動により研磨を行う研磨方法であって、前記研磨剤として前記本開示の研磨剤を使用し、半導体基板の酸化ケイ素を含む被研磨面を研磨する方法である。

[0077] ここで、研磨が行われる被研磨面は、例えば、半導体基板の二酸化ケイ素からなる面を含む表面、半導体基板の表面にストッパ膜と酸化ケイ素膜とが積層されたブランケットウェハ、及びこれらの膜種がパターン状に配置されたパターンウェハなどが挙げられる。半導体基板としては、STI用の基板が好ましい例として挙げられる。本開示の研磨剤は、半導体デバイスの製造において、多層配線間の層間絶縁膜の平坦化のための研磨にも有効である。

[0078] STI用基板における酸化ケイ素膜としては、テトラエトキシシラン（TEOS）を原料にしてプラズマCVD法で成膜された、いわゆるPE-TEOS膜が挙げられる。また、酸化ケイ素膜として、高密度プラズマCVD法で成膜された、いわゆるHDP膜を挙げることができる。また、その他のCVD法で成膜されたHARP膜やFCVD膜、スピコートで成膜されるSOD膜を使用することもできる。窒化ケイ素膜としては、シラン又はジクロロシランとアンモニアを原料として、低圧CVD法やプラズマCVD法で成膜したものやALD法で成膜したものが挙げられる。またポリシリコン膜は、シランを原料として、低圧CVD法やプラズマCVD法で成膜した後、熱処理して多結晶粒状としたものが挙げられる。

- [0079] 本研磨方法には、公知の研磨装置を使用できる。図2は、研磨装置の一例を示す模式図である。図2の例に示す研磨装置20は、STI基板のような半導体基板21を保持する研磨ヘッド22と、研磨定盤23と、研磨定盤23の表面に貼り付けられた研磨パッド24と、研磨パッド24に研磨剤25を供給する研磨剤供給配管26とを備えている。研磨剤供給配管26から研磨剤25を供給しながら、研磨ヘッド22に保持された半導体基板21の被研磨面を研磨パッド24に接触させ、研磨ヘッド22と研磨定盤23とを相対的に回転運動させて研磨を行うように構成されている。
- [0080] 研磨ヘッド22は、回転運動だけでなく直線運動をしてもよい。また、研磨定盤23及び研磨パッド24は、半導体基板21と同程度又はそれ以下の大きさであってもよい。その場合は、研磨ヘッド22と研磨定盤23とを相対的に移動させることにより、半導体基板21の被研磨面の全面を研磨できるようにすることが好ましい。さらに、研磨定盤23及び研磨パッド24は回転運動を行うものでなくてもよく、例えばベルト式で一方向に移動するものであってもよい。
- [0081] このような研磨装置20の研磨条件には特に制限はないが、研磨ヘッド22に荷重をかけて研磨パッド24に押し付けることでより研磨圧力を高め、研磨速度を向上させることができる。研磨圧力は0.5～50kPa程度が好ましく、研磨速度における半導体基板21の被研磨面内の均一性、平坦性、スクラッチなどの研磨欠陥防止の観点から、3～40kPa程度がより好ましい。研磨定盤23及び研磨ヘッド22の回転数は、50～500rpm程度が好ましい。また、研磨剤25の供給量については、研磨剤の組成や上記各研磨条件等により適宜調整される。
- [0082] 研磨パッド24としては、不織布、発泡ポリウレタン、多孔質樹脂、非多孔質樹脂などからなるものを使用することができる。研磨パッド24への研磨剤25の供給を促進し、あるいは研磨パッド24に研磨剤25が一定量溜まるようにするために、研磨パッド24の表面に格子状、同心円状、らせん状などの溝加工を施してもよい。また、必要に応じて、パッドコンディショ

ナーを研磨パッド24の表面に接触させて、研磨パッド24表面のコンディショニングを行いながら研磨してもよい。

[0083] 本研磨方法によれば、研磨傷を抑制しながら、酸化ケイ素膜とストッパ膜との高い選択比を得ることができ、平坦性の高い研磨を実現することができる。

[0084] [半導体部品の製造方法]

本実施形態に係る半導体部品の製造方法は、前記本開示の研磨方法により研磨された被研磨面を有する半導体基板を個片化することにより半導体部品を得るものである。

[0085] 本開示の半導体部品の製造方法は、少なくとも前記研磨方法により研磨された被研磨面を有する半導体基板を個片化する個片化工程を有する。個片化工程は、例えば、ブレードダイシング、レーザダイシング、プラズマダイシング等の公知の方法により、前記半導体基板（例えば半導体ウエハ）をダイシングして半導体チップである半導体部品を得る工程などが挙げられる。

本半導体部品の製造方法は、更に、前記半導体チップの被研磨面上に他の部材を接合する接合工程を有してもよい。当該工程により、接合体である半導体部品が得られる。

他の部材としては、第2の半導体チップ、再配線層などが挙げられる。なお第2の半導体チップは本開示の製造方法により得られた半導体チップであってもよく、別の方法で得られた半導体チップであってもよい。前記接合工程としては、例えば、前記被研磨面に直接他の部材を配置して、フュージョン接合、表面活性化接合などにより直接接合する工程でもよく、前記被研磨面と他の部材とを接着層を介して接合する工程でもよい。接着層としては、はんだ、銅などの金属層、ガラス層や、ポリイミド、エポキシなどの樹脂層などが挙げられる。

本開示は、更に、本開示の研磨方法により研磨された被研磨面を有する半導体部品を少なくとも1つ含む電子デバイスを提供することができる。

実施例

[0086] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。例 1 ～ 8 が実施例であり、例 9 ～ 14 が比較例である。

[0087] [測定方法]

< pH >

pH は、東亜ディーケーケー社製の pH メータ HM-30R を使用し、温度を $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ に設定して測定した。

[0088] < 平均二次粒子径 >

平均二次粒子径は、レーザー散乱・回折式の粒度分布測定装置（堀場製作所製、装置名：LA-950）を使用して測定した。

[0089] < 酸価 >

JIS K 0070 : 1992 に記載の方法により測定した。

[0090] < 重量平均分子量 (Mw) >

ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) により下記の条件で測定した。

- ・装置 HLC-8320GPC (東ソー製)
- ・カラム TSK gel GMPWXL (東ソー製)
- ・検出器 RI 検出器 polarity (+)
- ・溶離液 0.2M-NaNO_3 水溶液
- ・流速 1.0mL/min カラム温度 40°C
- ・標準 PEO/PEG を用いた換算で算出

[0091] [研磨剤]

< 砥粒 >

砥粒として粒径が $50 \sim 150\text{nm}$ のセリア粒子を使用した。セリア粒子中のセリアの含有比率は、95 質量%以上であった。

< アニオン性ポリマー >

以下の構成を備えるアニオン性ポリマーを準備した。

- ・アニオン性ポリマー (A) : 70 モル% の n-ブチルメタクリレート (log D は 2.6) と、30 モル% のメタクリル酸とからなり、酸価が 150

mg KOH/g で重量平均分子量が 20,000 のポリマー。

・アニオン性ポリマー (B) : 50 モル% の *n*-ブチルメタクリレートと、50 モル% のメタクリル酸とからなり、酸価が 250 mg KOH/g で重量平均分子量が 20,000 のポリマー。

・アニオン性ポリマー (C) : 50 モル% の *n*-ブチルメタクリレートと、50 モル% のメタクリル酸とからなり、酸価が 250 mg KOH/g で重量平均分子量が 15,000 のポリマー。

・アニオン性ポリマー (D) : メタクリル酸の単独重合体であり、酸価が 650 mg KOH/g で重量平均分子量が 10,000 のポリマー。

・アニオン性ポリマー (E) : 10 モル% の *n*-ブチルメタクリレートと、90 モル% のメタクリル酸とからなり、酸価が 510 mg KOH/g で重量平均分子量が 20,000 のポリマー。

・アニオン性ポリマー (F) : 30 モル% のデシルメタクリレート (log D は 5.9) と、70 モル% のメタクリル酸とからなり、酸価が 300 mg KOH/g で重量平均分子量が 40,000 のポリマー。

[0092] <研磨剤の調製>

表 1 に示すように、砥粒と、アニオン性ポリマーと、酸性化合物と、他の成分と、水とを混合し、例 1 ～例 14 の研磨剤を調製した。各研磨剤において、砥粒のゼータ電位は -80 mV ～ -50 mV であった。なお、酸性化合物は 0.01 質量% ～ 0.3 質量% の範囲で、pH を考慮して調整している。また、表 1 中の「-」は使用していないことを示す。

[0093] [研磨評価]

<研磨条件>

全自動 CMP 装置 FREX 300X (荏原製作所製) を用いて例 1 ～例 14 に係る研磨剤の性能を評価した。評価において、研磨パッドは、ポリウレタンパッド (DuPont 社製 IC-1000)、研磨パッドのコンディショニングには、ダイヤモンドパッドコンディショナー (スリーエム社製、商品名: A165) を使用した。研磨条件は、研磨圧力を 21 kPa、研磨定

盤の回転数を100rpm、研磨ヘッドの回転数を102rpmとした。また研磨剤の供給速度は、特に断らない限り250ミリリットル／分とした。

[0094] 研磨対象物（被研磨物）としては以下のものを用いた。

- ・12インチシリコン基盤上に、テトラエトキシシラン（TEOS）を原料として、プラズマCVDにより二酸化ケイ素膜が成膜された二酸化ケイ素膜付きブランケットウェハ

- ・12インチシリコン基盤上に、シランとアンモニアを原料として、低圧CVDにより窒化ケイ素膜が成膜された窒化ケイ素膜付きブランケットウェハ

[0095] <評価方法>

成膜された二酸化ケイ素膜、及び窒化ケイ素膜の膜厚の測定には、SCREEN社の膜厚計VM-3210を使用した。各ブランケットウェハの研磨前の膜厚と1分間研磨後の膜厚との差を求めることで、それぞれ二酸化ケイ素膜、及び窒化ケイ素膜の研磨速度を算出した。基板の面内49点の研磨速度より得られた研磨速度の平均値（Å／分）を研磨速度とし、二酸化ケイ素膜の研磨速度と窒化ケイ素膜の研磨速度の比率（二酸化ケイ素膜の研磨速度／窒化ケイ素膜の研磨速度）を選択比として算出した。結果を表1に示す。なお、表中、酸化ケイ素膜は「TEOS」、窒化ケイ素膜は「SiN」と表記する。

[0096] [安定性評価]

例1～例14の研磨剤について、50℃で2週間保管した後のpHを測定した。調製直後の研磨剤のpHと保管後のpHとの差を表1に示す。

[0097]

[表1]

成分等		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
研磨剤	砥粒	種類	セリア	セリア	セリア	セリア	セリア	セリア
		含有量 (質量%)	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175
	アニオン性ポリマー	種類	(A)	(B)	(A)	(B)	(C)	(B)
		含有量 (質量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	酸性化合物	種類	マロン酸	マロン酸	マレイン酸	コハク酸	マレイン酸	コハク酸
		p K a	5.7	5.7	6.2	5.6	5.6	5.6
	ノニオン性ポリマー	種類	—	—	—	—	—	ポリクリレシン
		含有量 (質量%)	—	—	—	—	—	0.05
	p H		6	6	6.6	5.6	5.6	5.6
結果	p K a − p H		0.3	0.3	0.4	0	0.6	0
	研磨評価	TEOS (Å/min)	1818	1742	1916	1591	1418	1547
		SiN (Å/min)	16	45	29	35	36	30
		TEOS/SiN選択比	114	39	66	45	39	57
	pH変化		0.08	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07

表1 (つづき)

成分等		例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14
研磨剤	砥粒	種類	セリア	セリア	セリア	セリア	セリア	セリア
		含有量 (質量%)	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175
	アニオン性ポリマー	種類	(B)	(D)	(E)	(F)	(B)	(B)
		含有量 (質量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	酸性化合物	種類	コハク酸	マロン酸	マロン酸	—	リン酸	塩酸
		p K a	5.6	5.7	5.7	—	7.2	-7
	ノニオン性ポリマー	種類	水溶性ナイロン	—	—	—	—	—
		含有量 (質量%)	0.005	—	—	—	—	—
	p H		5.6	6	6	6	5.6	5.6
結果	p K a − p H		0	0.3	0.3	—	1.6	12.6
	研磨評価	TEOS (Å/min)	1759	1416	1619	404	1811	1122
		SiN (Å/min)	35	170	97	71	37	37
		TEOS/SiN選択比	50	8	17	6	49	30
	pH変化		0.07	0.01	0.03	0.03	0.18	0.19

[0098] 砥粒と、特定のアニオン性ポリマーと、特定の酸性化合物を含有し、 $|pKa - pH| \leq 1.5$ を満たす例1〜8の研磨剤は、酸化ケイ素膜の研磨速度が高く、かつ窒化ケイ素膜の研磨速度が抑制され、高い選択比が得られることが示された。また、当該例1〜7の研磨剤は、pHや粘度の安定性に優れ、安定した性能を維持することができることが示された。ノニオン性ポリマーをさらに含む例7及び例8の研磨剤は、例4の研磨剤よりもさらに酸化ケイ素膜の研磨速度が向上した。ノニオン性ポリマーを組み合わせることで、被研磨面に対する研磨剤の濡れ性が向上し、砥粒の接触頻度が増加することで、酸化ケイ素膜の研磨速度が向上したと推定される。

一方で、酸価の高いアニオン性ポリマーを用いた例9〜例10の研磨剤は、窒化ケイ素膜の研磨速度が十分に抑制されず、選択比が低下することが示された。酸性化合物を含まない例11の研磨剤は、酸化ケイ素膜の研磨速度低下し、選択比が不十分であった。また、 $|pKa - pH|$ が1.5を超える例12〜14の研磨剤は、保存安定性に問題があり、研磨剤の性能維持が困難であることが示された。

以上のことから本実施形態の研磨剤は、酸化ケイ素膜の研磨速度を維持しながら、ストッパ膜の研磨速度を抑制し、高い選択比が得られ、またこの性能が長期間維持できることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0099] 本開示によれば、例えば、絶縁膜を含む被研磨面のCMPにおいて、高速研磨が実現できる。したがって、本開示の研磨方法は、半導体デバイス製造におけるSTI用絶縁膜の研磨に適している。

[0100] この出願は、2023年4月28日に出願された日本出願特願2023-74452を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0101] 1…シリコン基板、2…ストッパ膜、3…トレンチ、4…酸化ケイ素膜、20…研磨装置、21…半導体基板、22…研磨ヘッド、23…研磨定盤、24…研磨パッド、25…研磨剤、26…研磨剤供給配管。

請求の範囲

- [請求項1] 砥粒と、アニオン性ポリマーと、リン酸化合物及び有機酸化合物より選択される酸性化合物と、水と、を含む研磨剤であって、
前記アニオン性ポリマーは、疎水性モノマーと、アニオン性モノマーと、を含む共重合体であり、
前記アニオン性ポリマーの酸価が、 $20\text{ mg KOH/g} \sim 400\text{ mg KOH/g}$ であり、
前記疎水性モノマーの分配係数（ $\log D$ ）が $0 \sim 4$ であり、
前記アニオン性モノマーは、不飽和モノカルボン酸、及びその塩から選択される少なくとも1種を含み、
前記酸性化合物のうちモル濃度が最も高いものを第1酸性化合物としたときに、
前記第1酸性化合物の pK_a と、前記研磨剤の pH が、式（1）の関係を満たす、研磨剤。
$$|pK_a - pH| \leq 1.5 \quad \cdots (1)$$

ただし、第1酸性化合物が2つ以上の酸解離定数を有する場合、 pK_a は pH に最も近い酸解離定数を表す。
- [請求項2] 前記砥粒は、シリカ粒子、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、セリウム化合物粒子、チタニア粒子、ゲルマニア粒子及びこれらの複合粒子、コアシェル型粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項3] 前記砥粒は、セリウム化合物粒子を含む、請求項2に記載の研磨剤。
- [請求項4] 前記砥粒は、セリア粒子を含む、請求項2に記載の研磨剤。
- [請求項5] 前記砥粒の含有量は、前記研磨剤の全質量に対して $0.01\text{ 質量}\% \sim 10.0\text{ 質量}\%$ である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項6] 前記アニオン性ポリマーの酸価が、 $20\text{ mg KOH/g} \sim 300\text{ mg KOH/g}$ である、請求項1に記載の研磨剤。

- [請求項7] 前記疎水性モノマーの分配係数（ $\log D$ ）が、0～3である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項8] 前記疎水性モノマーが、アルキル（メタ）アクリレートを含む、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項9] 前記アニオン性ポリマーの重量平均分子量は、1,000～100,000である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項10] 前記アニオン性ポリマー中の疎水性モノマーの割合が、当該アニオン性ポリマーを構成する全モノマーに対して、10～95モル%である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項11] 前記アニオン性ポリマーの含有量は、前記研磨剤の全質量に対して、0.02質量%～0.5質量%である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項12] 前記 pK_a が4～9である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項13] ノニオン系ポリマーを更に含む、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項14] pH が4～9である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項15] 研磨剤を供給しながら、半導体基板の被研磨面と、研磨パッドとを接触させ、両者の相対運動により研磨を行う研磨方法であって、
前記研磨剤が請求項1～14のいずれか一項に記載の研磨剤である、研磨方法。
- [請求項16] 請求項15に記載の研磨方法により研磨された被研磨面を有する半導体基板を個片化することにより半導体部品を得る、半導体部品の製造方法。
- [請求項17] アニオン性ポリマーと、リン酸化合物及び有機酸化合物より選択される酸性化合物と、水と、を含む研磨剤用添加液であって、
前記アニオン性ポリマーは、疎水性モノマーと、アニオン性モノマーと、を含む共重合体であり、
前記アニオン性ポリマーの酸価が、20mg KOH/g～400mg KOH/gであり、
前記疎水性モノマーの分配係数（ $\log D$ ）が0～4であり、

前記アニオン性モノマーは、不飽和モノカルボン酸、及びその塩から選択される少なくとも1種を含み、

前記酸性化合物のうちモル濃度が最も高いものを第1酸性化合物としたときに、

前記第1酸性化合物の pK_a と、前記研磨剤用添加液の pH が、式(1)の関係を満たす、研磨剤用添加液。

$$|pK_a - pH| \leq 1.5 \quad \cdots (1)$$

ただし、第1酸性化合物が2つ以上の酸解離定数を有する場合、 pK_a は pH に最も近い酸解離定数を表す。