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] 本開示は、酸化セリウム粒子を含有す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基板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技術が必須の技術である。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。例えば、シャロートレンチ素子分離構造の形成工程では、高研磨速度と共に、被研磨膜（例えば、酸化珪素膜）に対する研磨ストッパ膜（例えば、窒化珪素膜）の研磨選択性（換言すると、研磨ストッパ膜の方が被研磨膜よりも研磨されにくいという研磨の選択性）の向上が望まれている。

[0004] 特開２０１０－１５３７８１号公報（特許文献１）には、４価の酸化セリウム粒子及び４価の水酸化セリウム粒子の少なくとも１成分の砥粒を含み、該砥粒の１次粒径が１ｎｍ以上４０ｎｍ以下である研磨剤と、ショアＤ硬度が７０以上である研磨パッドとを用いる研磨方法が開示されている。

特開２０１７－１７８９８６号公報（特許文献２）には、酸化セリウム粒子を含む砥粒と、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、特定のポリエーテルアミン系化合物と、水と

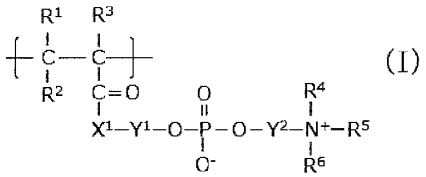
を含有する研磨液が提案されている。

特表２０１５－５１６４７６号公報（特許文献３）には、セリア研磨剤、ポリアルキレングリコール等のノニオン性ポリマー、窒素含有両性イオン性化合物、ホスホン酸、スルホン酸共重合体、アニオン性共重合体、第四級アミンを含むポリマー、ｐＨ調整化合物、及び水を含む化学機械研磨組成物が提案されている。

発明の概要

[0005] 本開示は、一態様において、酸化セリウム粒子（成分Ａ）と、水溶性高分子（成分Ｂ）と、アニオン性縮合物（成分Ｃ）と、水系媒体とを含有し、成分Ｂは、下記式（Ｉ）で表される構成単位ｂ１を含む重合体ある、酸化珪素膜用研磨液組成物に関する。

[化1]



(I)

式（Ｉ）中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5及びR^6は同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、X^1はＯ又はＮＨを示し、Y^1及びY^2は同一又は異なって、炭素数１以上４以下のアルキレン基を示す。

[0006] 本開示は、その他の態様において、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む、半導体基板の製造方法に関する。

[0007] 本開示は、その他の態様において、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む、研磨方法に関する。

発明を実施するための形態

[0008] 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研磨では、研磨速度を確保しつつ研磨選択性を向上させることが要求されている。

そこで、本開示は、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ研磨選択性を向上

可能な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を提供する。

[0009] 本発明者らが鋭意検討した結果、酸化セリウム（以下、「セリア」ともいう）粒子を砥粒として用いる研磨液組成物に、特定の水溶性高分子及びアニオン性縮合物を含有させることで、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ研磨選択性を向上できるという知見に基づく。

[0010] 本開示は、一又は複数の実施形態において、酸化セリウム粒子（成分Ａ）と、水溶性高分子（成分Ｂ）と、アニオン性縮合物（成分Ｃ）と、水系媒体とを含有し、成分Ｂは、上記式（Ｉ）で表される構成単位ｂ１を含む重合体ある、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。

[0011] 本開示によれば、一態様において、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ研磨選択性を向上可能な酸化珪素膜用研磨液組成物を提供できる。

[0012] 本開示の効果発現のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように推察される。

研磨速度を向上させるためには、セリア粒子が被研磨対象物（酸化珪素膜）へ接触する頻度を向上させることが必要となる。成分Ｂはセリアと酸化珪素膜の双方に吸着することによりバインダーとして働き、セリア粒子の接触頻度を向上することで、研磨速度が向上すると考えられる。一方で、研磨ストッパ膜の研磨速度抑制には、研磨ストッパ膜上での保護膜の形成が必要となる。成分Ｃはその剛直な構造により効率よく研磨ストッパ膜上で保護膜を形成することが可能となる。これら成分Ｂによる被研磨対象物（酸化珪素膜）の研磨速度の向上効果と成分Ｃによる研磨ストッパ膜の研磨速度の抑制効果がそれぞれで作用するため、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ研磨選択性を向上できていると考えられる。

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。

[0013] 本開示において「研磨選択性」は、研磨ストッパ膜（例えば、窒化珪素膜、ポリシリコン膜）の研磨速度に対する被研磨膜（例えば、酸化珪素膜）の

研磨速度の比（被研磨膜の研磨速度／研磨ストッパ膜の研磨速度）と同義であり、「研磨選択性」が高いと、前記研磨速度比が大きいことを意味する。

[0014] ［酸化セリウム（セリア）粒子（成分Ａ）］

本開示の研磨液組成物は、研磨砥粒としてセリア粒子（以下、単に「成分Ａ」ともいう）を含有する。成分Ａとしては、正帯電セリア又は負帯電セリア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：Electorokinetic 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。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。

[0015] 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。

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、粉砕セリアが挙げられる。粉砕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、粉砕して得られる焼成粉砕セリアが挙げられる。粉砕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砕することにより得られる単結晶粉砕セリアが挙げられる。湿式粉砕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、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種が挙げられる。湿式粉砕方法としては、例えば、遊星ビーズミル等による湿式粉砕が挙げられる。

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。

[0016] 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。

[0017] 成分Ａの平均一次粒子径は、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、２０ｎｍ以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生の抑制の観点から、３００ｎｍ以下が好ましく、２００ｎｍ以下がより好ましく、１５０ｎｍ以下が更に好ましい。より具体的には、成分Ａの平均一次粒子径は、５ｎｍ以上３００ｎｍ以下が好ましく、１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下がより好ましく、２０ｎｍ以上１５０ｎｍ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。

[0018] 本開示の研磨液組成物中の成分Ａの含有量は、成分Ａ、成分Ｂ及び水の合計含有量を１００質量％とすると、研磨速度向上の観点から、０．００１質量％以上が好ましく、０．０５質量％以上がより好ましく、０．０７質量％以上が更に好ましく、０．１質量％以上が更に好ましく、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、５質量％以下がより好ましく、２．５質量％以下が更に好ましく、１質量％以下が更に好ましい。より具体的には、成分Ａの含有量は、０．００１質量％以上１０質量％以下が好ましく、０．０５質量％以上５質量％以下がより好ましく、０．０７質量％以上２．５質量％以下が更に好ましく、０．１質量％以上１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含有量をいう。

[0019] ［水溶性高分子（成分Ｂ）］

本開示の研磨液組成物は、水溶性高分子（以下、単に「成分Ｂ」ともいう）を含有する。成分Ｂは、一又は複数の実施形態において、後述する構成単

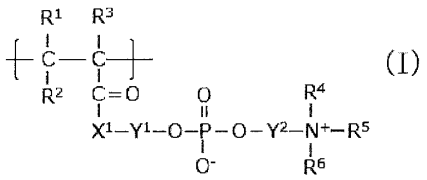
位ｂ１を含む重合体である。成分Ｂは、１種であってもよいし、２種以上の組合せであってもよい。本開示において、「水溶性」とは、水（２０℃）に対して０．５ｇ／１００ｍＬ以上の溶解度、好ましくは２ｇ／１００ｍＬ以上の溶解度を有することをいう。

[0020] 成分Ｂの一実施形態としては、後述する構成単位ｂ１からなるホモポリマー又は構成単位ｂ１を含む共重合体が挙げられる。成分Ｂのその他の実施形態としては、後述する構成単位ｂ１と後述する構成単位ｂ２とを含む共重合体、後述する構成単位ｂ１と後述する構成単位ｂ３とを含む共重合体、及び、後述する構成単位ｂ１と後述する構成単位ｂ２と後述する構成単位ｂ３とを含む共重合体から選ばれる少なくとも１種の共重合体が挙げられる。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。

[0021]（構成単位ｂ１）

構成単位ｂ１は、下記式（Ｉ）で表される構成単位である。構成単位ｂ１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。

[0022][化2]



(I)

[0023] 式（Ｉ）中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5及びR^6は同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、X^1はＯ又はＮＨを示し、Y^1及びY^2は同一又は異なって、炭素数１以上４以下のアルキレン基を示す。

式（Ｉ）において、R^1及びR^2は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性およ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。R^3は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性およ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。R^4、R^5及びR^6は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性および研磨速度向上の観点から、メチル基が好ましい。X^1は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性および研磨

速度向上の観点から、Ｏ（酸素原子）が好ましい。Ｙ[1]及びＹ[2]は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性およ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。

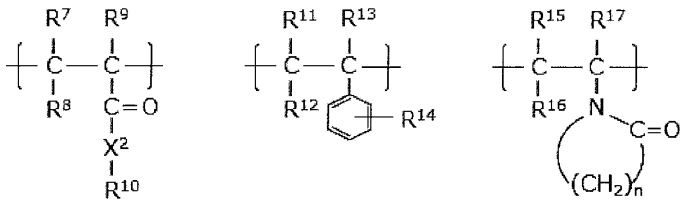
[0024] 構成単位ｂ１としては、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性、及び研磨速度向上の観点から、メタクリロイルオキシエチルホスホベタイン構造を含むモノマー由来の構成単位が挙げられ、具体的には、２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（ＭＰＣ）等のモノマー由来の構成単位が挙げられる。

[0025] 本開示において、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。ベタイン構造は、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。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る。

[0026]（構成単位ｂ２）

構成単位ｂ２は、下記式（ＩＩ）で表される構成単位、下記式（ＩＩＩ）で表される構成単位、及び下記式（ＩＶ）で表される構成単位から選ばれる少なくとも１種の構成単位である。構成単位ｂ２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。

[0027] [化3]



(II) (III) (IV)

[0028] 式（ＩＩ）中、Ｒ[7]、Ｒ[8]及びＲ[9]は同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、Ｘ[2]はＯ又はＮＨを示し、Ｒ[10]は炭化水素基を示す。

式（ＩＩ）において、R^7及びR^8は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性および研磨速度向上の観点から、水素原子が好ましい。R^9は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性およ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。X^2は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性および研磨速度向上の観点から、Ｏ（酸素原子）が好ましい。R^{10}の炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの形態でもよい。R^{10}の炭化水素基は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性および研磨速度向上の観点から、炭素数１～２２のアルキル基、炭素数６～２２のアリール基、又は炭素数７～２２のアラルキル基が好ましく、炭素数１～２２のアルキル基又は炭素数７～２２のアラルキル基がより好ましい。R^{10}の具体例としては、ブチル基等のアルキル基、ベンジル基等のアラルキル基が挙げられる。

[0029] 式（ＩＩＩ）中、R^{11}、R^{12}及びR^{13}は同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、R^{14}は水素原子、ヒドロキシル基、炭化水素基又はアルコキシ基を示す。

式（ＩＩＩ）において、R^{11}及びR^{12}は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性および研磨速度向上の観点から、水素原子が好ましい。R^{13}は不飽和単量体の入手性、単量体の重合性およ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い。R^{14}の炭化水素基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれの形態でもよい。R^{14}の炭化水素基としては、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性および研磨速度向上の観点から、炭素数１～４のアルキル基又は炭素数６～１０のアリール基が挙げられる。R^{14}のアルコキシ基としては、研磨速度向上の観点から、炭素数１～４のアルコキシ基が挙げられる。R^{14}は、不飽和単量体の入手性、単量体の重合性および研磨速度向上の観点から、水素原子が好ましい。

[0030] 式（ＩＶ）中、R^{15}、R^{16}及びR^{17}は同一又は異なり、水素原子、メチル基又はエチル基を示し、ｎは２～１２の整数を示す。

式（ＩＶ）において、R^{15}、R^{16}及びR^{17}は、研磨速度向上の観点から、水素

原子が好ましい。ｎは、研磨速度向上の観点から、２～１２の整数が好ましく、３～１０の整数がより好ましく、４～６が更に好ましい。

[0031] 式（ＩＩ）で表される構成単位としては、一又は複数の実施形態において、ブチルメタクリレート（ＢＭＡ）、２－エチルヘキシルメタクリレート（ＥＨＭＡ）、ラウリルメタクリレート（ＬＭＡ）、ステアリルメタクリレート（ＳＭＡ）、及びベンジルメタクリレート（ＢｚＭＡ）から選ばれる少なくとも１種のモノマー由来の構成単位が挙げられる。

式（ＩＩＩ）で表される構成単位としては、一又は複数の実施形態において、スチレン（Ｓｔ）又はα－メチルスチレン（αＭＳｔ）に由来する構成単位が挙げられる。

式（ＩＶ）で表される構成単位は、一又は複数の実施形態において、ビニルピロリドン（ＶＰ）に由来する構成単位が挙げられる。

[0032] 成分Ｂが構成単位ｂ１と構成単位ｂ２を含む共重合体である場合、成分Ｂとしては、一又は複数の実施形態において、研磨速度向上の観点から、２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン／ブチルメタクリレート共重合体（ＭＰＣ／ＢＭＡ）、２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン／ステアリルメタクリレート共重合体（ＭＰＣ／ＳＭＡ）、２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン／ベンジルメタクリレート共重合体（ＭＰＣ／ＢｚＭＡ）、２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン／α－メチルスチレン共重合体（ＭＰＣ／αＭＳｔ）、及び２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン／ビニルピロリドン共重合体（ＭＰＣ／ＶＰ）から選ばれる少なくとも１種が挙げられる。

[0033] 成分Ｂが構成単位ｂ１と構成単位ｂ２を含む共重合体である場合、成分Ｂの全構成単位中における構成単位ｂ１及び構成単位ｂ２の合計含有量は、研磨速度向上の観点から、９０～１００モル％が好ましく、９５～１００モル％がより好ましく、９９～１００モル％が更に好ましい。

[0034] 成分Ｂが構成単位ｂ１と構成単位ｂ２を含む共重合体である場合、成分Ｂの全構成単位中における、構成単位ｂ１と構成単位ｂ２とのモル比（ｂ１／

ｂ２）は、研磨速度の向上の観点から、好ましくは１０／９０以上、より好ましくは２０／８０以上、更に好ましくは３０／７０以上、より更に好ましくは４０／６０以上、より更に好ましくは５０／５０以上、より更に好ましくは６０／４０以上、より更に好ましくは７０／３０以上であり、同様の観点から、好ましくは９８／２以下、より好ましくは９５／５以下である。

[0035]（構成単位ｂ３）

構成単位ｂ３は、一又は複数の実施形態において、研磨速度向上及び平坦性向上の観点から、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から選ばれる少なくとも１種の基を有する構成単位であることが好ましい。塩としては、例えば、クロライド（Cl^-）塩、ブロマイド（Br^-）塩、硫酸（SO_4^{2-}）塩等が挙げられる。構成単位ｂ３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。

[0036] 構成単位ｂ３を形成するモノマーとしては、研磨速度向上及び平坦性向上の観点から、メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアミニウム（ＭＯＥＤＥＳ）、メタクリル酸２－ヒドロキシ－３－（トリメチルアミニオ）プロピル（ＴＨＭＰＡ）、メタクリロイルエチルトリメチルアミニウム（ＭＯＥＴＭＡ）、メタクリル酸２－アミノエチル（ＭＯＥＡ）及びメタクリル酸２－（ジエチルアミノ）エチル（ＭＯＥＤＥＡ）から選ばれる少なくとも１種が好ましく、ＴＨＭＰＡ、ＭＯＥＡ及びＭＯＥＤＥＡから選ばれる少なくとも１種がより好ましく、ＴＨＭＰＡが更に好ましい。

[0037] 成分Ｂが構成単位ｂ１と構成単位ｂ３を含む共重合体である場合、成分Ｂとしては、一又は複数の実施形態において、研磨速度向上及び平坦性向上の観点から、２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン／メタクリル酸２－ヒドロキシ－３－（トリメチルアミニオ）プロピル共重合体（ＭＰＣ／ＴＨＭＰＡ）が挙げられる。

[0038] 成分Ｂは、構成単位ｂ１、ｂ２及びｂ３以外のその他の構成単位をさらに有していてもよい。その他の構成単位としては、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリロニトリル等が挙げられる。

[0039] 成分Ｂの重量平均分子量は、研磨速度の向上の観点から、１，０００以上が好ましく、５，０００以上がより好ましく、１０，０００以上が更に好ましく、そして、３，０００，０００以下が好ましく、２，０００，０００以下がより好ましく、１，０００，０００以下が更に好ましい。より具体的には、成分Ｂの重量平均分子量は、１，０００以上３，０００，０００以下が好ましく、５，０００以上２，０００，０００以下がより好ましく、１０，０００以上１，０００，０００以下が更に好ましい。成分Ｂの重量平均分子量は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定できる。

[0040] 本開示の研磨液組成物中の成分Ｂの含有量は、成分Ａ、成分Ｂ及び水系媒体の合計含有量を１００質量％とすると、研磨速度向上の観点から、０．００１質量％以上が好ましく、０．００２５質量％以上がより好ましく、０．００５質量％以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、１質量％以下が好ましく、０．２質量％以下がより好ましく、０．１質量％以下が更に好ましい。より具体的には、成分Ｂの含有量は、０．００１質量％以上１質量％以下がより好ましく、０．００２５質量％以上０．２質量％以下が更に好ましく、０．００５質量％以上０．１質量％以下が更に好ましい。成分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。

[0041] 本開示の研磨液組成物中における成分Ａと成分Ｂとの質量比Ａ／Ｂ（成分Ａの含有量／成分Ｂの含有量）は、研磨速度向上の観点から、１以上が好ましく、２．５以上がより好ましく、５以上が更に好ましく、そして、５００以下が好ましく、１００以下がより好ましく、５０以下が更に好ましい。より具体的には、質量比Ａ／Ｂは、１以上５００以下が好ましく、２．５以上１００以下がより好ましく、５以上５０以下が更に好ましい。

[0042] ［アニオン性縮合物（成分Ｃ）］

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、アニオン性縮合物（以下、単に「成分Ｃ」ともいう）を含有する。成分Ｃは、１種であってもよいし、２種以上の組合せでもよい。本開示の研磨液組成物は成分Ｃを

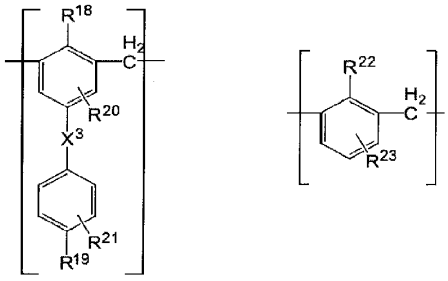
含有することで、一又は複数の実施形態において、窒化珪素膜の研磨速度を抑制でき、研磨選択性を向上できると考えられる。さらに一又は複数の実施形態において、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度を抑制できると考えられる。なお、ディッシングとは、凹部が過剰に研磨されることにより生じる皿状の窪みをいう。成分Ｃは、水溶性であることが好ましく、水（２０℃）に対して０．５ｇ／１００ｍＬ以上の溶解度を有することが好ましい。

[0043] 成分Ｃは、一又は複数の実施形態において、研磨速度の確保、研磨選択性向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点、特に窒化珪素膜の研磨速度の抑制の観点から、芳香環を主鎖に含むアニオン性縮合物であることが好ましく、アニオン性基を有する芳香族モノマー由来の構成単位（以下、「アニオン性構成単位」ともいう）を含むことがより好ましい。同様の観点から、アニオン性構成単位は、一又は複数の実施形態において、主鎖を構成する芳香環の少なくとも１つの水素原子がスルホン酸基に置換された構造を有する構成単位ｃ（以下、単に「構成単位ｃ」ともいう）であることが好ましい。芳香環としては、例えば、フェノール骨格、ナフタレン骨格が挙げられる。構成単位ｃを形成するモノマーとしては、例えば、フェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸及びこれらの塩から選ばれる少なくとも１種が挙げられる。

[0044] 成分Ｃは、構成単位ｃ以外の構成単位をさらに含有することができる。構成単位ｃ以外の構成単位としては、一又は複数の実施形態において、研磨速度の確保、研磨選択性向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点、特に研磨選択性向上の観点から、下記式（Ｖ）で表される構成単位ｃ１（以下、単に「構成単位ｃ１」ともいう）、及び下記式（ＶＩ）で表される構成単位ｃ２（以下、単に「構成単位ｃ２」ともいう）から選ばれる少なくとも１種の構成単位が挙げられる。

[0045]

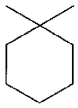
[化4]



(V) (VI)

[0046] 式（Ｖ）中、Ｒ[18]及びＲ[19]は同一又は異なって、水素原子又は－ＯＭ[1]を示し、Ｍ[1]はアルカリ金属、アルカリ土類金属、有機カチオン、アンモニウム及び水素原子から選ばれる少なくとも１種を示し、Ｒ[20]及びＲ[21]は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基又は－ＯＭ[2]を示し、Ｍ[2]はアルカリ金属、アルカリ土類金属、有機カチオン、アンモニウム及び水素原子から選ばれる少なくとも１種であり、Ｘ[3]は、結合手、－ＣＨ$_2$－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、又は

[化5]



である。

式（Ｖ）において、Ｒ[18]及びＲ[19]は、研磨速度の確保、研磨選択性の向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点、特に研磨選択性の向上の観点から、－ＯＭ[1]が好ましく、－ＯＨがより好ましい。Ｒ[20]及びＲ[21]は、研磨速度の確保及び研磨選択性の向上の観点から、水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい、Ｘ[3]は、研磨速度の確保、研磨選択性の向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点から、－ＳＯ$_2$－が好ましい。

[0047] 式（ＶＩ）中、Ｒ[22]は水素原子又は－ＯＭ[3]を示し、Ｍ[3]はアルカリ金属、ア

ルカリ土類金属、有機カチオン、アンモニウム及び水素原子から選ばれる少なくとも１種であり、R^{23}は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、又は－ＯM^{4}を示し、M^{4}はアルカリ金属、アルカリ土類金属、有機カチオン、アンモニウム及び水素原子から選ばれる少なくとも１種である。

式（ＶＩ）において、R^{22}は、研磨速度の確保、研磨選択性の向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点、特に研磨選択性の向上の観点から、－ＯＨが好ましい。R^{23}は、研磨速度の確保、研磨選択性の向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点から、水素原子又はアルキル基が好ましい。

[0048] 成分Ｃとしては、研磨速度の確保、研磨選択性の向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点、特に過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度の抑制の観点から、主鎖を構成する芳香環の少なくとも１つの水素原子がスルホン酸基に置換された構造を有する縮合物、構成単位ｃと該構成単位ｃ以外の構成単位とを含む縮合物、及びこれらの塩が挙げられる。塩としては、ナトリウム塩等のアルカリ金属イオン、アンモニウム塩、有機アミン塩等が挙げられる。

主鎖を構成する芳香環の少なくとも１つの水素原子がスルホン酸基に置換された構造を有する縮合物又はその塩としては、研磨速度の確保、研磨選択性の向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点、特に過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度の抑制の観点から、フェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸及びこれらの塩から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

構成単位ｃと該構成単位ｃ以外の構成単位とを含む縮合物又はその塩としては、研磨速度の確保、研磨選択性の向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点、特に研磨選択性向上の観点から、構成単位ｃと構成単位ｃ１及び構成単位ｃ２から選ばれる少なくとも１種の構成単位とを含む縮合物、及びこれらの塩から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

成分Ｃの具体例としては、一又は複数の実施形態において、研磨速度の確保、研磨選択性の向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点から、フェノールスルホン酸（PhS）の縮合物、ナフタレンスルホン酸の縮合物、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン（BisS）とフェノールスルホン酸（PhS）の縮合物（BisS/PhS）、ｐクレゾールとフェノールスルホン酸（PhS）の縮合物、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）スルホン（BSDM）とフェノールスルホン酸（PhS）の縮合物、及びフェノール（Ph）とフェノールスルホン酸（PhS）の縮合物から選ばれる少なくとも１種が挙げられる。

[0049] 成分Ｃが、構成単位ｃと、構成単位ｃ１及び構成単位ｃ２から選ばれる少なくとも１種の構成単位とを含む縮合物である場合、成分Ｃの全構成単位中における、構成単位ｃと構成単位ｃ１又は構成単位ｃ２とのモル比（構成単位ｃ／構成単位ｃ１、又は、構成単位ｃ／構成単位ｃ２）は、研磨速度の確保、研磨選択性の向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制、水溶性の観点から、５０／５０～１００／０が好ましく、６０／４０～９９／１がより好ましく、７０／３０～９８／２が更に好ましく、７５／２５～９７．５／２．５がより更に好ましい。

[0050] 成分Ｃは、構成単位ｃ、構成単位ｃ１及びｃ２以外のその他の構成単位をさらに有していてもよい。その他の構成単位としては、フェニルホスホン酸、ヒドロキシフェニルホスホン酸、アルキルフェニルホスホン酸等が挙げられる。

[0051] 成分Ｃの分子量は、研磨速度の確保、研磨選択性向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点、特に研磨選択性向上の観点から、３００以上が好ましく、５００以上がより好ましく、７００以上が更に好ましく、そして、６，０００以下が好ましく、５５００以下がより好ましく、５０００以下が更に好ましい。より具体的には、成分Ｃの分子量は、３００以上６，０００以下が好ましく、５００以上５５００以下がより好ましく、７００以上５０００以下が更に好ましい。

[0052] 本開示の研磨液組成物中の成分Ｃの含有量は、成分Ａ、成分Ｂ、成分Ｃ及び水系媒体の合計含有量を１００質量％とすると、研磨速度の確保、研磨選択性向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点、特に研磨選択性向上の観点から、０．００１質量％以上が好ましく、０．００１３質量％以上がより好ましく、０．００１５質量％以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、１質量％以下が好ましく、０．２質量％以下がより好ましく、０．１質量％以下が更に好ましい。より具体的には、成分Ｃの含有量は、０．００１質量％以上１質量％以下がより好ましく、０．００１３質量％以上０．２質量％以下が更に好ましく、０．００１５質量％以上０．１質量％以下が更に好ましい。成分Ｃが２種以上の組合せである場合、成分Ｃの含有量はそれらの合計の含有量をいう。

[0053] 本開示の研磨液組成物中における成分Ｂと成分Ｃとの質量比Ｂ／Ｃ（成分Ｂの含有量／成分Ｃの含有量）は、研磨速度の確保、研磨選択性向上、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度の抑制の観点から、０．１以上が好ましく、０．５以上がより好ましく、１以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、２０以下が好ましく、１５以下がより好ましく、１０以下が更に好ましい。より具体的には、質量比Ｂ／Ｃは、０．１以上２０以下が好ましく、０．５以上１５以下がより好ましく、１以上１０以下が更に好ましい。

[0054] ［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、実質的に１００質量％が更に好ましい。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。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。

[0055] ［式（ＶＩＩ）で表される基を有する化合物（成分Ｄ）］

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、研磨速度の確保及び研磨選択性のさらなる向上の観点から、下記式（ＶＩＩ）で表される基を有する化合物（以下、単に「成分Ｄ」ともいう）をさらに含有することができる。本開示の研磨液組成物が成分Ｄをさらに含む場合、成分Ｄは成分Ｃと結合することで、研磨ストッパ膜上に形成される保護膜の強度及び厚みを改善し、研磨ストッパ膜の研磨速度をより抑制できると考えられる。そして、成分Ｂによる被研磨対象物（酸化珪素膜）の研磨速度の向上効果と成分Ｃ及び成分Ｄによる研磨ストッパ膜の研磨速度の抑制効果がそれぞれで作用するため、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ研磨選択性をより向上できると考えられる。成分Ｄは、１種であってもよいし、２種以上の組合せでもよい。成分Ｄは、水溶性であることが好ましく、水（２０℃）に対して０．５ｇ／１００ｍＬ以上の溶解度を有することが好ましい。

[0056] －［（ＣＨＸ）$_p$－Ｏ］$_q$－　　（ＶＩＩ）

[0057] 式（ＶＩＩ）中、Ｘは水素原子又はＯＨを示し、ｐは２以上５以下の数を示し、ｑは５以上１００００以下の数を示す。ただし、ｐが２以上の場合、Ｘは同一でもよいし異なっていてもよい。

[0058] 式（ＶＩＩ）において、ｐは、研磨速度の確保、研磨選択性のさらなる向上、及び水溶性の観点から、２以上５以下であり、２以上４以下が好ましく、２以上３以下がより好ましく、２が更に好ましい。同様の観点から、ｑは、５以上１００００以下であり、７以上８０００以下がより好ましく、１０以上５０００以下がより好ましく、２０以下１０００以下がさらに好ましい。

[0059] 下記式（ＶＩＩ）で表される基としては、エチレンオキサイド基、－ＣH_2－ＣＨＯＨ－ＣH_2－Ｏ－基、プロピレンオキサイド基、ブチレンオキサイド

基等が挙げられる。成分Ｄの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリグリセリン等が挙げられ、研磨速度の確保及び研磨選択性のさらなる向上の観点から、ポリエチレングリコール又はポリグリセリンであることが好ましい。

[0060] 成分Ｄの分子量は、研磨速度の確保及び研磨選択性のさらなる向上の観点から、５００以上が好ましく、１，０００以上がより好ましく、１，５００以上が更に好ましく、そして、１００，０００以下が好ましく、７５，０００以下がより好ましく、５０，０００以下が更に好ましい。より具体的には、成分Ｄの分子量は、一又は複数の実施形態において、５００以上１００，０００以下が好ましく、１，０００以上７５，０００以下がより好ましく、１，５００以上５０，０００以下が更に好ましい。成分Ｄの分子量は、その他の一又は複数の実施形態において、５００以上５０，０００以下が好ましい。

[0061] 本開示の研磨液組成物が成分Ｄを含有する場合、本開示の研磨液組成物中の成分Ｄの含有量は、成分Ａ、成分Ｂ、成分Ｃ、成分Ｄ及び水系媒体の合計含有量を１００質量％とすると、研磨速度の確保及び研磨選択性のさらなる向上の観点から、０．０１質量％以上が好ましく、０．０２５質量％以上がより好ましく、０．０５質量％以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、１質量％以下が好ましく、０．７５質量％以下がより好ましく、０．５質量％以下が更に好ましい。より具体的には、成分Ｄの含有量は、０．０１質量％以上１質量％以下が好ましく、０．０２５質量％以上０．７５質量％以下がより好ましく、０．０５質量％以上０．５質量％以下が更に好ましい。成分Ｄが２種以上の組合せである場合、成分Ｄの含有量はそれらの合計の含有量をいう。

[0062] ［その他の成分］

本開示の研磨液組成物は、ｐＨ調整剤、成分Ｂ～成分Ｄ以外の高分子、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その他の成分をさ

らに含有することができる。本開示の研磨液組成物がその他の成分をさらに含有する場合、本開示の研磨液組成物中のその他の成分の含有量は、研磨速度向上の観点から、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、１質量％以下が好ましく、０．５質量％以下がより好ましく、０．１質量％以下が更に好ましい。より具体的には、その他の成分の含有量は、０．００１質量％以上１質量％以下が好ましく、０．００２５質量％以上０．５質量％以下がより好ましく、０．０１質量％以上０．１質量％以下が更に好ましい。

[0063] ［研磨液組成物］

本開示の研磨液組成物は、例えば、成分Ａ、成分Ｂ、成分Ｃ及び水系媒体、並びに、所望により上述した任意成分（成分Ｄ、その他の成分）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、少なくとも成分Ａ、成分Ｂ、成分Ｃ及び水系媒体を配合してなるものとすることができる。本開示において「配合する」とは、成分Ａ、成分Ｂ、成分Ｃ及び水系媒体、並びに必要に応じて上述した任意成分（成分Ｄ、その他の成分）を同時に又は順に混合することを含む。混合する順序は特に限定されない。前記配合は、例えば、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機及び湿式ボールミル等の混合器を用いて行うことができる。本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中の各成分の含有量と同じとすることができる。

[0064] 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の一実施形態としては、成分Ａを含む第１液と、成分Ｂ及び成分Ｃ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（成分Ｄ、その他の成

分）を含有することができる。

[0065] 本開示の研磨液組成物のｐＨは、研磨速度向上の観点から、３．５以上が好ましく、４以上がより好ましく、５以上が更に好ましく、そして、９以下が好ましく、８．５以下がより好ましく、８以下が更に好ましい。より具体的には、ｐＨは、３．５以上９以下が好ましく、４以上８．５以下がより好ましく、５以上８以下が更に好ましい。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でき、具体的には、実施例に記載の方法で測定できる。

[0066] 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は、その安定性が損なわれない範囲で濃縮された状態で保存および供給されてもよい。この場合、製造・輸送コストを低くできる点で好ましい。そしてこの濃縮液は、必要に応じて水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。

[0067] ［被研磨膜］

本開示の研磨液組成物を用いて研磨される被研磨膜としては、例えば、酸化珪素膜が挙げられる。したがって、本開示の研磨液組成物は、酸化珪素膜の研磨を必要とする工程に使用できる。一又は複数の実施形態において、本開示の研磨液組成物は、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好適に使用できる。その他の一又は複数の実施形態において、本開示の研磨液組成物は、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好適に使用できる。

[0068] ［研磨液キット］

本開示は、その他の態様において、本開示の研磨液組成物を製造するため

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の一実施形態としては、例えば、成分Ａ及び水系媒体を含むセリア分散液（第１液）と、成分Ｂ及び成分Ｃ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む、研磨液キット（２液型研磨液組成物）が挙げられる。前記セリア分散液（第１液）と前記添加剤水溶液（第２液）とは、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。前記セリア分散液（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。前記セリア分散液（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（成分Ｄ、その他の成分）が含まれていてもよい。

本開示の研磨液キットによれば、酸化珪素膜の研磨速度を向上可能な研磨液組成物が得られうる。

[0069] ［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（以下、「本開示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。本開示の半導体基板の製造方法によれば、酸化珪素膜の研磨速度を向上できるため、半導体基板を効率よく製造できるという効果が奏されうる。

[0070] 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（Si_3N_4）膜又はポリシリコン膜等の研磨ストッパ膜を、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パ膜とを含む基板、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パ膜が形成された基板に、フォトリソグラフィー技術を用いてトレン

チを形成する。次いで、例えば、シランガスと酸素ガスを用いたＣＶＤ法により、トレンチ埋め込み用の被研磨膜である酸化珪素（SiO_2）膜を形成し、研磨ストッパ膜が被研磨膜（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、研磨ストッパ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パ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パ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。酸化珪素膜の下層の凹凸に対応して形成された凸部の幅は、例えば、０．５μｍ以上５０００μｍ以下であり、凹部の幅は、例えば、０．５μｍ以上５０００μｍ以下である。

[0071] ＣＭＰ法による研磨では、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。

なお、本開示の半導体基板の製造方法において、シリコン基板の二酸化シリコン層と研磨ストッパ膜との間に他の絶縁膜が形成されていてもよいし、被研磨膜（例えば、酸化珪素膜）と研磨ストッパ膜（例えば、窒化珪素膜）との間に他の絶縁膜が形成されていてもよい。

[0072] 本開示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、３０～２００ｒｐｍ／分、被研磨基板の回転数は、例えば、３０～２００ｒｐｍ／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、２０～５００ｇ重／ｃｍ^2、研磨液組成物の供給速度は、例えば、１０～５００ｍＬ/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、被研磨膜及び研磨ストッパ膜のそれぞれの研磨速度や、被研磨膜と研磨ストッパ膜との研磨速度比（研磨選択性）を調整できる。

[0073] 本開示の研磨液組成物を用いた研磨工程において、被研磨膜（酸化珪素膜）の研磨速度は、生産性向上の観点から、５０ｎｍ／分以上が好ましく、８０ｎｍ／分以上がより好ましく、９０ｎｍ／分以上が更に好ましい。

[0074] ［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む、研磨方法（以下、本開示の研磨方法ともいう）に関する。本開示の研磨方法を使用することにより、酸化珪素膜の研磨速度向上が可能であるため、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。

実施例

[0075] 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。

[0076] １．水溶性高分子Ｂ１～Ｂ７

表２～６に示す水溶性高分子Ｂ１～Ｂ７には以下のものを用いた。

[0077] ［水溶性高分子Ｂ１］

水溶性高分子Ｂ１（成分Ｂ）として、ＭＰＣの重合体（商品名Ｌｉｐｉｄｕｒｅ－ＨＭ、日油株式会社）を用いた。水溶性高分子Ｂ１の重量平均分子量は１００，０００であった。

［水溶性高分子Ｂ２］

水溶性高分子Ｂ２（成分Ｂ）として、ＭＰＣとＢＭＡの共重合体（商品名Ｌｉｐｉｄｕｒｅ－ＰＭＢ、日油株式会社）を用いた。水溶性高分子Ｂ２における構成単位のモル比（ＭＰＣ／ＢＭＡ）は８０／２０であり、水溶性高分子Ｂ２の重量平均分子量は６００，０００であった。

［水溶性高分子Ｂ３］

水溶性高分子Ｂ３（成分Ｂ）として、ＭＰＣとＳＭＡの共重合体（商品名

Ｌｉｐｉｄｕｒｅ－Ｓ、日油株式会社）を用いた。水溶性高分子Ｂ３における構成単位のモル比（ＭＰＣ／ＳＭＡ）は８０／２０であり、水溶性高分子Ｂ３の重量平均分子量は１００，０００であった。

［水溶性高分子Ｂ４］

水溶性高分子Ｂ４（成分Ｂ）として、ＭＰＣとＢｚＭＡの共重合体（日油株式会社）を用いた。水溶性高分子Ｂ４における構成単位のモル比（ＭＰＣ／ＢｚＭＡ）は８０／２０であり、水溶性高分子Ｂ４の重量平均分子量は１００，０００であった。

［水溶性高分子Ｂ５の製造例］

内容量３００ｍＬの４つ口ナスフラスコにエタノールを２０．０ｇ入れ、８０℃まで昇温させた。そこにＭＰＣ（東京化成工業(株)製）１０．０ｇ、１－ビニル－２－ピロリドン（ＶＰ）（富士フィルム和光純薬工業（株）製）０．９４ｇ、エタノール２０．０ｇを混合させた溶液と、２，２’－アゾビス（イソブチルニトリル）（和光純薬工業（株）製）０．０４２ｇ、エタノール１０．０ｇ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。４時間熟成させた後に溶媒を減圧留去し水に置換することで水溶性高分子Ｂ５（ＭＰＣとＶＰの共重合体）（成分Ｂ）を含有するポリマー水溶液を得た。水溶性高分子Ｂ５における構成単位のモル比（ＭＰＣ／ＶＰ）は８０/２０であり、水溶性高分子Ｂ５の重量平均分子量は１００，０００であった。

［水溶性高分子Ｂ６の製造例］

内容量３００ｍＬの４つ口ナスフラスコにエタノールを２０．０ｇ入れ、８０℃まで昇温させた。そこにＭＰＣ（東京化成工業(株)製）１０．０ｇ、α-メチルスチレン（αＭＳｔ）（富士フィルム和光純薬工業（株）製）０．９９ｇ、エタノール２０．０ｇを混合させた溶液と、２，２’－アゾビス（イソブチルニトリル）（和光純薬工業（株）製）０．０４２ｇ、エタノール１０．０ｇ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。４時間熟成させた後に溶媒を減圧留去し水に置換することで水溶性高分子Ｂ６（ＭＰＣとαＭＳｔの共重合体）（成分Ｂ）を含有するポリマー水溶液を得た。水

溶性高分子Ｂ６における構成単位のモル比（ＭＰＣ/αＭＳｔ）は８０/２０であり、水溶性高分子Ｂ６の重量平均分子量は１００，０００であった。

［水溶性高分子Ｂ７］

水溶性高分子Ｂ７（非成分Ｂ）として、ビニルピロリドンの重合物（ＰＶＰ）（商品名ＰＶＰ Ｋ－６０、ＩＳＰ社製）を用いた。水溶性高分子Ｂ７の重量平均分子量は４００，０００であった。

[0078] ２．アニオン性化合物Ｃ１～Ｃ１０

表１～６に示すアニオン性化合物Ｃ１～Ｃ１０には以下のものを用いた。

Ｃ１：BisS/PhS［ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンとフェノールスルホン酸の縮合物、モル比（BisS/Phs）：２．５／９７．５、小西化学工業株式会社製、重量平均分子量：１３００］

Ｃ２：ｐクレゾール/PhS［ｐクレゾールとフェノールスルホン酸の縮合物、モル比（ｐクレゾール/Phs）：１０／９０、小西化学工業株式会社製、重量平均分子量：５０００］

Ｃ３：BSDM/PhS［ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）スルホンとフェノールスルホン酸の縮合物、モル比（BSDM/Phs）：１０／９０、小西化学工業株式会社製、重量平均分子量：５０００］

Ｃ４：Ph/PhS［フェノールとフェノールスルホン酸の縮合物、モル比（Ph/Phs）：２０／８０、小西化学工業株式会社製、重量平均分子量：５０００］

Ｃ５： PhS［フェノールスルホン酸の縮合物、小西化学工業株式会社製、重量平均分子量：２０００］

Ｃ６：ナフタレンスルホン酸の縮合物［商品名：デモールＮ、花王株式会社製、重量平均分子量：３０００］

Ｃ７：ポリアクリル酸［商品名：Ａ－２１０、東亜合成株式会社製、重量平均分子量：３０００］

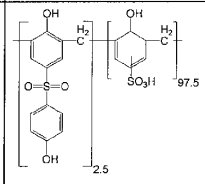
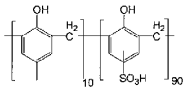
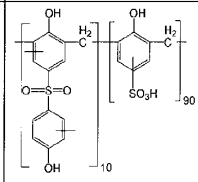
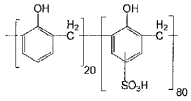
Ｃ８：PSS［ポリスチレンスルホン酸、商品名：ＰＳ－１、東ソー有機化学製、重量平均分子量：２１０００］

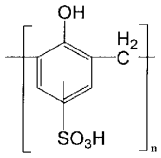
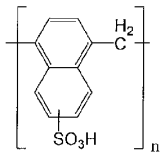
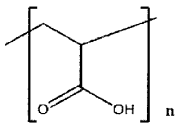
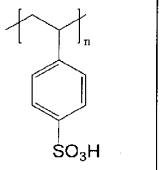
Ｃ９：BisS/PhS［ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンとフェノールス

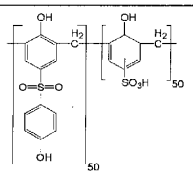
ルホン酸の縮合物、モル比（BisS/Phs）：５０／５０、小西化学工業株式会社製、重量平均分子量：１３００］

Ｃ１０：AA/AMPS［アクリル酸／２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸共重合体、モル比（AA/AMPS）：８０／２０、重量平均分子量：１８００、東亜合成社製］（非成分Ｃ）

[0079] [表1]

表1	C1（成分C）	C2（成分C）	C3（成分C）	C4（成分C）
種類	BisS/PhS	pクレゾール/PhS	BSDM/PhS	Ph/PhS
構造				
分子量	1,300	5,000	5,000	5,000

	C5（成分C）	C6（成分C）	C7（非成分C）	C8（非成分C）
種類	PhS	ナフタレンスルホン酸	ポリアクリル酸	PSS
構造				
分子量	2,000	3,000	3,000	21,000

	C9（成分C）
種類	BisS/PhS
構造	
分子量	1,300

[0080] ３．－［（ＣＨＸ）$_p$－Ｏ］$_q$－で表される基を有する化合物Ｄ１～Ｄ５

表５～６に示す－［（ＣＨＸ）$_p$－Ｏ］$_q$－で表される基を有する化合物Ｄ１～Ｄ５には以下のものを用いた。

（成分Ｄ）

Ｄ１：PEG［ポリエチレングリコール、分子量２０，０００、富士フィルム和

光純薬株式会社社製］

Ｄ２：PEG［ポリエチレングリコール、分子量１，５４０、富士フィルム和光純薬株式会社製］

Ｄ３：PEG［ポリエチレングリコール、分子量４，０００、富士フィルム和光純薬株式会社製］

Ｄ４：PEG［ポリエチレングリコール、分子量８，０００、Sigma-Aldrich社製］

Ｄ５：ポリグリセリン５０量体［分子量４，６００、株式会社ダイセル社製］

[0081] ４．研磨液組成物の調製

（実施例１～２２、比較例１～１４）

酸化セリウム粒子［粉砕セリア、平均一次粒子径：２８．６ｎｍ、ＢＥＴ比表面積２９．１m^2／ｇ、表面電位：８０ｍＶ］（成分Ａ）、水溶性高分子（成分Ｂ）、アニオン性化合物（成分Ｃ又は非成分Ｃ）、及び水を混合して実施例１～２２、比較例１～１４の研磨液組成物を得た。研磨液組成物中の各成分の含有量（質量%、有効分）はそれぞれ、表２～４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と成分Ｃ又は非成分Ｃ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。

（実施例２３～５１、比較例１５～２６）

酸化セリウム「粒子［粉砕セリア、平均一次粒子径：２８．６ｎｍ、ＢＥＴ比表面積２９．１m^2／ｇ、表面電位：８０ｍＶ］（成分Ａ）、水溶性高分子（成分Ｂ）、アニオン性化合物（成分Ｃ）、－［（ＣＨＸ）$_p$－Ｏ］$_q$－で表される基を有する化合物（成分Ｄ）及び水を混合して実施例２３～５１及び比較例１５～２６の研磨液組成物を得た。研磨液組成物中の各成分の含有量（質量%、有効分）はそれぞれ、表５～６に示すとおりであり、水の含有量は、成分Ａと成分Ｂと成分Ｃ又は非成分Ｃと成分Ｄ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。

[0082] ５．各パラメータの測定方法

（１）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（東亜ディーケーケー株式会社製、「HW-41K」）を用いて測定した値であり、ｐＨメータの電極を研磨液組成物へ浸漬して１分後の数値である。結果を表２～６に示した。

[0083] （２）酸化セリウム粒子（成分Ａ）の平均一次粒径

酸化セリウム粒子（成分Ａ）の平均一次粒径（ｎｍ）は、下記ＢＥＴ（窒素吸着）法によって得られる比表面積Ｓ（m^2／ｇ）を用い、酸化セリウム粒子の真密度を７．２ｇ／ｃm^3として算出した。

[0084] （３）酸化セリウム粒子（成分Ａ）のＢＥＴ比表面積

比表面積は、酸化セリウム粒子分散液を１２０℃で３時間熱風乾燥した後、メノウ乳鉢で細かく粉砕しサンプルを得た。測定直前に１２０℃の雰囲気下で１５分間乾燥した後、比表面積測定装置（マイクロメリティック自動比表面積測定装置「フローソーブＩＩＩ２３０５」、島津製作所製）を用いて窒素吸着法（ＢＥＴ法）により測定した。

[0085] （４）酸化セリウム粒子（成分Ａ）の表面電位

酸化セリウム粒子の表面電位（ｍＶ）は、表面電位測定装置（協和界面化学社製「ゼータプローブ」）にて測定した。超純水を用い、酸化セリウム濃度０．１５％に調整し、表面電位測定装置に投入し、粒子密度７．１３ｇ／ｍｌ、粒子誘電率７の条件にて表面電位を測定した。測定回数は３回行い、それらの平均値を測定結果とした。

[0086] ６．研磨液組成物（実施例１～２２、比較例１～１４）の評価

［試験片の作製］

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

同様に、シリコンウェーハの片面に、ＣＶＤ法で厚さ７０ｎｍの窒化珪素膜（ブランケット膜）を形成したものから、４０ｍｍ×４０ｍｍの正方形片

を切り出し、窒化珪素膜試験片（ブランケット基板）を得た。

[0087] ［酸化珪素膜（被研磨膜）の研磨速度］

研磨装置として、定盤径３８０ｍｍのテクノライズ製「ＴＲ１５Ｍ－ＴＲＫ１」を用いた。また、研磨パッドとしては、ニッタ・ハース社製の硬質ウレタンパッド「ＩＣ－１０００／Ｓｕｂａ４００」を用いた。前記研磨装置の定盤に、前記研磨パッドを貼り付けた。前記試験片をホルダーにセットし、試験片の酸化珪素膜を形成した面が下になるように（酸化珪素膜が研磨パッドに面するように）ホルダーを研磨パッドに載せた。さらに、試験片にかかる荷重が３００ｇ重／ｃｍ^{2}となるように、錘をホルダーに載せた。研磨パッドを貼り付けた定盤の中心に、研磨液組成物を５０ｍＬ／分の速度で滴下しながら、定盤及びホルダーのそれぞれを同じ回転方向に９０ｒｐｍ／分で１分間回転させて、酸化珪素膜試験片の研磨を行った。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。

研磨前及び研磨後において、光干渉式膜厚測定装置（ＳＣＲＥＥＮセミコンダクターソリューションズ社製「ＶＭ－１２３０」）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。結果を表２～４に示した。

酸化珪素膜の研磨速度（Å／分）

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

[0088] ［窒化珪素膜（研磨ストッパ膜）の研磨速度］

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ること以外は、前記［酸化珪素膜の研磨速度の測定］と同様に、窒化珪素膜の研磨及び膜厚の測定を行った。窒化珪素膜の研磨速度は下記式により算出した。結果を表２～４に示した。

窒化珪素膜の研磨速度（Å／分）

＝［研磨前の窒化珪素膜厚さ（Å）－研磨後の窒化珪素膜厚さ（Å）］／研

磨時間（分）

[0089] ［研磨選択性（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た。結果を下記表２～４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（Å／分）／窒化珪素膜の研磨速度（Å／分）

[0090]

[表2]

表2	研磨液組成物											研磨速度		研磨選択性
	酸化セリウム粒子（成分A）	水溶性高分子（成分B）			アニオン性縮合物（成分C）					pH（25℃）		酸化珪素膜	窒化珪素膜	研磨速度比（酸化珪素膜/窒化珪素膜）
	含有量（質量%）	種類	構成モノマー種類	含有量（質量%）	種類	構成モノマー種類	構成モノマー含有量比	分子量	含有量（質量%）			Å/min	Å/min	
実施例1	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.002	5		4580.6	138	33.1
実施例2	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	5		4191.2	104	40.3
実施例3	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.004	5		3503	80.4	43.6
実施例4	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.005	5		3482.8	78	44.7
実施例5	0.15	B1	MPC	0.01	C2	pクレゾール/PhS	10/90	5000	0.0015	5		3252.8	72	45.2
実施例6	0.15	B1	MPC	0.01	C3	BSDM/PhS	10/90	5000	0.002	5		5215.8	156.8	33.3
実施例7	0.15	B1	MPC	0.01	C4	Ph/PhS	20/80	5000	0.002	5		3192.6	114	28.0
実施例8	0.15	B1	MPC	0.01	C5	PhS	0/100	2000	0.002	5		5789.4	126.4	45.8
実施例9	0.15	B1	MPC	0.01	C6	ナフタレンスルホン酸	0/100	3000	0.003	5		3340.6	99.4	33.6
実施例10	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	4		5712.8	204.4	27.9
実施例11	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	6		6253.4	174.8	35.8
実施例12	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	7		6260.6	165.6	37.8
実施例13	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	8		6799.4	166.4	40.9
比較例1	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	5		2219.6	392.8	5.7
比較例2	0.15	B1	MPC	0.01	-	-	-	-	-	5		4423.4	843.6	5.2
比較例3	0.15	-	-	-	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	5		841.8	119.2	7.1
比較例4	0.15	B1	MPC	0.01	C7	ポリアクリル酸（非成分C）	0/100	3000	0.003	5		5149.3	517	10.0
比較例5	0.15	B1	MPC	0.01	C8	PSS（非成分C）	0/100	10000	0.002	5		5529.8	576	9.6
比較例6	0.15	B1	MPC	0.01	PhSモノマー		-	-	0.003	5		5293.6	993.2	5.3
比較例7	0.15	B1	MPC	0.01	PhSモノマー		-	-	0.005	5		5141	1048	4.9
比較例8	0.15	B7	PVP	0.01	-	-	-	-	-	5		1109.8	261.9	4.2

[0091] [表3]

表3

研磨液組成物											研磨速度		研磨選択性
	酸化セリウム粒子（成分A）	水溶性高分子（成分B）			アニオン性縮合物（成分C）					pH（25℃）	酸化珪素膜	窒化珪素膜	研磨速度比（酸化珪素膜/窒化珪素膜）
	含有量（質量%）	種類	構成モノマー種類	含有量（質量%）	種類	構成モノマー種類	構成モノマー含有量比	分子量	含有量（質量%）		Å/min	Å/min	
実施例14	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	5	2903	82.8	35.1
実施例15	0.15	B3	MPC/SMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	5	2598.2	21.6	120.3
実施例16	0.15	B4	MPC/BzMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	5	4381.4	176	24.9
実施例17	0.15	B5	MPC/VP	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	5	4036	64.8	62.3
実施例18	0.15	B6	MPC/αMSt	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.003	5	3477.6	52.4	66.4
比較例9	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	-	-	-	-	-	5	2918.8	426.8	6.8
比較例10	0.15	B3	MPC/SMA	0.01	-	-	-	-	-	5	3023.4	327.2	9.2
比較例11	0.15	B4	MPC/BzMA	0.01	-	-	-	-	-	5	3651.8	718.4	5.1
比較例12	0.15	B5	MPC/VP	0.01	-	-	-	-	-	5	4400.4	438.8	10.0
比較例13	0.15	B6	MPC/αMSt	0.01	-	-	-	-	-	5	3195.6	690	4.6

[0092] 表２～３に示されるように、実施例１～１８は、成分Ｂ及び成分Ｃを含まない比較例１、８、成分Ｂ又は成分Ｃを含まない比較例２～７、９～１３に比べて、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ、研磨選択性が向上していた。

[0093] さらに、実施例１９～２２及び比較例１４の研磨液組成物を用いて、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度を評価した。評価方法を以下に示す。

[0094] ［パターン基板］

評価用パターン基板として市販のＣＭＰ特性評価用ウエハ（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製の「Ｐ－ＴＥＯＳ　ＭＩＴ８６４　ＰＴウエハ」、直径３００ｍｍ）を用いた。この評価用パターン基板は、１層目として膜厚１５０ｎｍの窒化珪素膜と２層目として膜厚４５０ｎｍの酸化珪素膜が凸部として配置されており、凹部も同様に膜厚４５０ｎｍの酸化珪素膜が配置され、凸部と凹部の段差が３５０ｎｍになるよう、エッチングにより線状凹凸パターンが形成されている。酸化珪素膜はＰ－ＴＥＯＳにより形成されており、凸部及び凹部の線幅がそれぞれ１００μｍのものを測定対象として使用した。

[0095] ［平坦化時間］

実施例１９～２２及び比較例１４の各研磨液組成物を用いて、下記研磨条件で３００ｍｍのブランケット基板（酸化珪素膜、窒化珪素膜）と上記パターン基板を研磨した。凸部の酸化珪素膜を平坦化するまでに要した時間（秒）を測定し平坦化時間とした。結果を表４に示した。

＜研磨条件＞

研磨装置：片面研磨機［荏原製作所製、Ｆ　REX-300］

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：３００ｇ重／ｃｍ^2

研磨液供給量：２００ｍＬ／分

研磨時間：１分間（酸化珪素膜基板、窒化珪素膜基板）、平坦化時間＋過剰研磨時間（パターン基板）

[0096] ［過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度］

凸部の酸化珪素膜が平坦化され窒化珪素膜が露出した後、凸部の酸化珪素膜が平坦化されるのに要した時間（平坦化時間）の２０％の時間を過剰に研磨し、過剰研磨前後での窒化珪素膜の膜厚をSpectra FX200（KLAテンコール社製）を用いて測定した。過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度は下記式により算出した。結果を表４に示した。

窒化膜が露出してからの窒化珪素膜の研磨速度（Å／秒）

＝［窒化膜露出時の窒化珪素膜の膜厚（Å）－研磨終了時の窒化珪素膜の膜厚（Å）］／過研磨時間（秒）

[0097] ［過研磨時のディッシング速度］

凸部の酸化珪素膜が平坦化され窒化珪素膜が露出した後、凸部の酸化珪素膜が平坦化されるのに要した時間（平坦化時間）の２０％の時間を過剰に研磨し、過剰研磨前後での凹部での酸化珪素膜の膜厚をSpectra FX200（KLAテンコール社製）を用いて測定した。過研磨時のディッシング速度は下記式により算出した。結果を表４に示した。

窒化膜が露出してからの凹部の研磨速度（Å／秒）

＝［窒化膜露出時の凹部の膜厚（Å）－研磨終了時の凹部の膜厚（Å）］／過研磨時間（秒）

[0098]

[表4]

表4	研磨液組成物									ブランケット基板			パターン基板		
	酸化セリウム粒子（成分A）		水溶性高分子（成分B）			アニオン性縮合物（成分C）			pH（25℃）	研磨速度		研磨選択性	平坦化時間	過研磨時	
	含有量（質量%）	種類	構成モノマー種類	含有量（質量%）	種類	構成モノマー種類	含有量（質量%）			酸化珪素膜 Å/min	窒化珪素膜 Å/min	研磨速度比（酸化珪素膜/窒化珪素膜）	sec	窒化珪素膜研磨速度 Å/sec	ディッシング速度 Å/sec
実施例19	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	0.006	5		2584	106	24.3	210	0.7	6.5
実施例20	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	0.006	5		2450	55	44.5	120	0.4	5.4
実施例21	0.15	B3	MPC/SMA	0.01	C1	BisS/PhS	0.006	5		2429	42	57.8	120	1.1	11
実施例22	0.15	B3	MPC/SMA	0.015	C1	BisS/PhS	0.006	5		2517	51	49.4	120	1.4	1.3
比較例14	0.15	B1	MPC	0.01	-	-	-	5		4336	540	8.0	90	12.9	23.3

[0099] 表４に示されるように、実施例１９～２２の研磨液組成物は、成分Ｃを含まない比較例１４に比べて、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ研磨選択性が向上していた。さらに、実施例１９～２２の研磨液組成物は、比較例１４に比べて、過研磨時の窒化珪素膜の研磨速度及びディッシング速度が抑制されていることがわかった。

[0100] ７．研磨液組成物（実施例２３～３５、比較例１５～２０）の評価

［試験片の作製］

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

同様に、シリコンウェーハの片面に、ＣＶＤ法で厚さ７０ｎｍの窒化珪素膜（ブランケット膜）を形成したものから、４０ｍｍ×４０ｍｍの正方形片を切り出し、窒化珪素膜試験片（ブランケット基板）を得た。

[0101] ［酸化珪素膜（被研磨膜）の研磨速度］

研磨装置として、Ｂｒｕｋｅｒ社製「ＴｒｉｂｏＬａｂ　ＣＭＰ」を用いた。また、研磨パッドとしては、ニッタ・ハース社製の硬質ウレタンパッド「ＩＣ－１０００／Ｓｕｂａ４００」を用いた。前記研磨装置の定盤に、前記研磨パッドを貼り付けた。前記試験片をホルダーにセットし、試験片の酸化珪素膜を形成した面が下になるように（酸化珪素膜が研磨パッドに面するように）ホルダーを研磨パッドに載せた。さらに、試験片にかかる荷重が３００ｇ重／ｃｍ^{2}となるように、錘をホルダーに載せた。研磨パッドを貼り付けた定盤の中心に、研磨液組成物を５０ｍＬ／分の速度で滴下しながら、定盤及びホルダーを同じ回転方向にそれぞれ１００ｒｐｍ／分および１０７ｒｐｍ／分で回転させて、酸化珪素膜試験片の研磨を行った。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。

研磨前及び研磨後において、光干渉式膜厚測定装置（ＳＣＲＥＥＮセミコ

ンダクターソリューションズ社製「ＶＭ－１２３０」）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。結果を表５に示した。

酸化珪素膜の研磨速度（Å／分）

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

[0102] ［窒化珪素膜（研磨ストッパ膜）の研磨速度］

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ること以外は、前記［酸化珪素膜の研磨速度の測定］と同様に、窒化珪素膜の研磨及び膜厚の測定を行った。窒化珪素膜の研磨速度は下記式により算出した。結果を表５に示した。

窒化珪素膜の研磨速度（Å／分）

＝［研磨前の窒化珪素膜厚さ（Å）－研磨後の窒化珪素膜厚さ（Å）］／研磨時間（分）

[0103] ［研磨選択性（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た。結果を下記表５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（Å／分）／窒化珪素膜の研磨速度（Å／分）

[0104]

[表5]

表5	研磨液組成物														研磨速度			研磨選択性
	酸化セリウム粒子（成分A）		水溶性高分子（成分B）			アニオン性化合物（成分C）				-[(CHX)$_p$-O]$_q$-で表される基を有する化合物（成分D）				pH（25℃）	酸化珪素膜	窒化珪素膜		研磨速度比（酸化珪素膜/窒化珪素膜）
	含有量（質量%）	種類	構成モノマー種類	含有量（質量%）	種類	構成モノマー種類	構成モノマーモル比	分子量	含有量（質量%）	種類	分子量	含有量（質量%）			Å/min	Å/min		
実施例23	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	-	-	-		5	3809.8	40.4		94.3
実施例24	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.05	5	5067.4	19.2		263.9
実施例25	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.10	5	4981.8	11.2		444.8
実施例26	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.30	5	4742	10.8		439.1
実施例27	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.50	5	4850.6	7.2		673.7
実施例28	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D5	ポリグリセリン50量体	4600	0.10	5	2899	19.2		151.0
実施例29	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C9	BisS/PhS	50/50	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.30	5	4281.6	29		147.6
実施例30	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C6	ナフタレンスルホン酸		3000	0.004	D1	PEG	20000	0.30	5	2942.8	19.2		153.3
実施例31	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.30	6	3319.6	19.4		171.1
実施例32	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.30	7	2828.4	15.0		188.6
実施例33	0.15	B5	MPC/VP	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.30	5	2944.6	10.4		283.1
実施例34	0.15	B6	MPC/aMSt	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.30	5	3519.8	27.6		127.5
実施例35	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.30	5	4503.2	12		375.3
比較例15	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	6187.8	480.4		12.9
比較例16	0.15	-	-	-	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	-	-	-	-	5	1303.8	16.4		79.5
比較例17	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	D1	PEG	20000	0.10	5	5114	383.2		13.3
比較例18	0.15	-	-	-	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.10	5	813.6	10.6		76.8
比較例19	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	-	-	-	-	-	D1	PEG	20000	0.10	5	4862.8	500.8		9.7
比較例20	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C10	AA/AMPS			0.006	D1	PEG	20000	0.10	5	1413.4	51.2		27.6

[0105] 表５に示されるように、成分Ｄをさらに含む実施例２４～３５は、成分Ｄを含まない実施例２３に比べて、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ、研磨選択性がさらに向上していた。また、実施例２４～３５は、成分Ｂ～Ｄのうちの少なくとも１つを含まない比較例１５～２０に比べて、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ、研磨選択性が向上していた。

[0106] ６．研磨液組成物（実施例３６～５１、比較例２１～２６）の評価

［試験片の作製］

シリコンウェーハの片面に、ＴＥＯＳ－プラズマＣＶＤ法で厚さ２０００ｎｍの酸化珪素膜を形成したものから、４０ｍｍ×４０ｍｍの正方形片を切り出し、酸化珪素膜試験片を得た。同様に、シリコンウェーハの片面に、まず熱酸化膜を１００ｎｍ形成させたのち、ＣＶＤ法で厚さ５００ｎｍのポリシリコン膜を形成したものから、４０ｍｍ×４０ｍｍの正方形片を切り出し、ポリシリコン膜試験片を得た。

[0107] ［酸化珪素膜の研磨速度の測定］

実施例３６～５１及び比較例２１～２６の研磨液組成物を用いた酸化珪素膜の研磨速度は、実施例２３～３５及び比較例１５～２０の研磨液組成物を用いた前記［酸化珪素膜の研磨速度の測定］と同様にして算出した。酸化珪素膜の研磨速度を表６に示す。

[0108] ［ポリシリコン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ポリシリコン膜試験片を用いること以外は、前記［酸化珪素膜の研磨速度の測定］と同様に、ポリシリコン膜の研磨、膜厚の測定及び研磨速度の算出を行った。ポリシリコン膜の研磨速度を表６に示す。

[0109] ［研磨選択性（研磨速度比）］

酸化珪素膜の研磨速度に対するポリシリコン膜の研磨速度の比（SiO_2／Ｐｏｌｙ－Ｓｉ）を研磨速度比とし、下記式により算出した。研磨速度比の値が大きいほど、研磨選択性が良好であるため、段差解消に対する能力が高い。結果を表６に示す。

研磨速度比＝酸化珪素膜の研磨速度（Å／分）／ポリシリコン膜の研磨速度（Å／分）

[0110]

[表6]

表6

研磨液組成物																研磨速度		研磨選択性
	酸化セリウム粒子（成分A）	水溶性高分子（成分B）			アニオン性化合物（成分C）				-[(CHX)$_p$-O]$_q$-で表される基を有する化合物（成分D）					pH（25℃）	酸化珪素膜	ポリシリコン膜	研磨速度比（酸化珪素膜/ポリシリコン膜）
	含有量（質量%）	種類	構成モノマー種類	含有量（質量%）	種類	構成モノマー種類	構成モノマーモル比	分子量	含有量（質量%）	種類		分子量	含有量（質量%）		Å/min	Å/min	
実施例36	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	-	-	-	-	5	3809.8	501.6	7.6
実施例37	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.01	5	5067.4	36	140.8
実施例38	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.025	5	4981.8	31.2	159.7
実施例39	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.05	5	4742	22.4	211.7
実施例40	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.10	5	4850.6	35	138.6
実施例41	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D2	PEG	1540	0.05	5	5680	75.4	75.3
実施例42	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D3	PEG	4000	0.05	5	5801.4	58	100.0
実施例43	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D4	PEG	8000	0.05	5	5466.4	41.8	130.8
実施例44	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D5	ポリグリセリン50量体	4600	0.10	5	2899	63.4	45.7
実施例45	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C9	BisS/PhS	50/50	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.05	5	4281.6	26.8	159.8
実施例46	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C6	ナフタレンスルホン酸		3000	0.004	D1	PEG	20000	0.05	5	2942.8	65	45.3
実施例47	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.05	6	3319.6	31	107.1
実施例48	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.05	7	2828.4	35.4	79.9
実施例49	0.15	B5	MPC/VP	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.05	5	2944.6	34.8	84.6
実施例50	0.15	B6	MPC/oMSt	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.05	5	3519.8	47.2	74.6
実施例51	0.15	B1	MPC	0.01	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.05	5	4386.4	40.8	107.5
比較例21	0.15	-	MPC/BMA	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	6187.8	1619.2	3.8
比較例22	0.15	-	-	-	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	-	-	-	-	5	1303.8	458.6	2.8
比較例23	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	D1	PEG	20000	0.10	5	5114	337.6	15.1
比較例24	0.15	-	-	-	C1	BisS/PhS	2.5/97.5	1300	0.006	D1	PEG	20000	0.10	5	813.6	74.6	10.9
比較例25	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	-	-	-	-	-	D1	PEG	20000	0.10	5	4862.8	340.2	14.3
比較例26	0.15	B2	MPC/BMA	0.01	C10	AA/AMPS			0.006	D1	PEG	20000	0.10	5	1413.4	55	25.7

[0111] 表６に示されるように、成分Ｄをさらに含む実施例３７～５１は、成分Ｄを含まない実施例３６に比べて、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ、研磨選択性がさらに向上していた。また、実施例３７～５１は、成分Ｂ～Ｄのうちの少なくとも１つを含まない比較例２１～２６に比べて、酸化珪素膜の研磨速度を確保しつつ、研磨選択性が向上していた。

産業上の利用可能性

[0112] 本開示の研磨液組成物は、高密度化又は高集積化用の半導体基板の製造方法において有用である。