

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、研磨剤用添加液、及び研磨剤用添加液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨剤、研磨方法、半導体部品の製造方法、研磨剤用添加液、及び研磨剤用添加液の製造方法に関する。

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 1 B 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] CMP に用いられる研磨剤として、例えば特許文献 1 には、酸化セリウム粒子と、水溶性ポリアミンと、水酸化カリウムと、有機酸とを含み、pH が 10 以上の研磨剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献 1：特開 2016-154208 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 研磨剤の研磨性能は pH の変化により変化することが知られている。研磨剤の性能を安定化させるために pH の安定性に優れた研磨剤が求められている。特にアルカリ性の研磨剤は、空気中の炭酸ガスを吸収して酸性化しやすいため、研磨性能が安定しにくいという課題があった。
- [0007] 本開示は、上記の課題を鑑み、pH の安定性に優れた研磨剤、当該研磨剤調製用の研磨剤用添加液及びその製造方法、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、研磨方法、半導体部品の製造方法、研磨剤用添加液、及び研磨剤用添加液の製造方法を提供する。

[1] 砥粒と、

第 1 級アミン、第 2 級アミン、第 3 級アミン又は第 4 級アンモニウムの（重）炭酸塩と、水と、を含む研磨剤であって、

前記アミン又は前記アンモニウムが有する有機基が、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、およびアルカノール基、・・・から選択される基であり、
前記（重）炭酸塩の含有量は、前記研磨剤全体に対して、5 mmol/L

～130mmol/Lであり、

前記（重）炭酸塩の含有量は、前記研磨剤全体に対して、5mmol/L～130mmol/Lであり、

前記アミン又は前記アンモニウムの沸点は、0℃～500℃であり、
pHは7～11である、研磨剤。

[2] 前記（重）炭酸塩の分子量は、500以下である、[1]の研磨剤。

[3] 前記アミン又は前記アンモニウムの融点は、-180℃～0℃である、[1]又は[2]の研磨剤。

[4] 前記（重）炭酸塩中のアンモニウムイオンのpKaと、研磨剤のpHとの差の絶対値が、3以下である、[1]～[3]のいずれかの研磨剤。

[5] 前記有機基は、アルコール基を含む、[1]～[4]のいずれかの研磨剤。

[6] 前記（重）炭酸塩は、第3級アミンの（重）炭酸塩を含む、[1]～[5]の研磨剤。

[7] 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、ゲルマニア粒子およ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]～[6]のいずれかの研磨剤。

[8] 前記砥粒は、セリウム化合物粒子を含む、[1]～[7]のいずれかの研磨剤。

[9] 前記砥粒は、セリア粒子を含む、[1]～[8]のいずれかの記載の研磨剤。

[10] 前記砥粒の含有量は、前記研磨剤の全質量に対して0.01質量%～10.0質量%である、[1]～[9]のいずれかの研磨剤。

[11] 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]～[10]のいずれかの研磨剤である、研磨方法。

〔12〕 〔11〕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。

〔13〕 第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン又は第4級アンモニウムの（重）炭酸塩と、水と、を含み、

前記アミン又は前記アンモニウムが有する有機基が、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、アルカノール基、・・・から選択される基である、研磨剤用添加液。

〔14〕 水に第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン又は第4級アンモニウムを溶解し、

当該水に炭酸ガスを供給して、（重）炭酸塩を生成する、

〔13〕の研磨剤用添加液の製造方法。

発明の効果

〔0009〕 本開示によれば、pHの安定性に優れた研磨剤、当該研磨剤調製用の研磨剤用添加液及びその製造方法、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、本発明において「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。

「（重）炭酸塩」とは、炭酸塩及び重炭酸塩の総称である。

「アミン」とは、第1級アミン、第2級アミン及び第3級アミンの総称である。また、アミン及びアンモニウムの総称として「アミン等」ということがある。

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]

本発明に係る研磨剤（以下、本研磨剤とも記す。）は、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン又は第4級アンモニウムの（重）炭酸塩と、水と、を含む研磨剤であって、前記アミン又は前記アンモニウムが有する有機基が、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、およびアルカノール基から選択される基であり、前記（重）炭酸塩の含有量は、前記研磨剤全体に対して、 $5\text{ mmol/L} \sim 130\text{ mmol/L}$ であり、前記アミン又は前記アンモニウムの沸点は $0^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ であり、 pH は $7 \sim 11$ であることを特徴とする。

[0014] 本研磨剤は、アミン等の（重）炭酸塩を含有することで、大気中の二酸化炭素の吸収を抑制し、 pH が7以上の場合においても pH の変化を抑制することができる。その結果、研磨剤の研磨性能が安定する。

本研磨剤は、少なくとも、砥粒と、アミン等の（重）炭酸塩と、水とを含有するものであり、本発明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。

[0015] <アミン又はアンモニウムの（重）炭酸塩>

本研磨剤は、上記特定のアミン等の（重）炭酸塩を含有する。上記（重）炭酸塩は二酸化炭素を吸収しにくいいため、pHの安定性に優れている。またアミン及びアンモニウムはアンモニアと比較して揮発性が低いため、pHの安定性により優れる。

（重）炭酸塩とは、炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）の塩、重炭酸イオン（ HCO_3^- ）の塩のいずれであってもよいことを示す。なお、炭酸イオンと重炭酸イオンの比率は、研磨剤のpHなどに依存するものであり、どのような比率であっても、pH安定性の効果を発揮する。

[0016] また本研磨剤で用いるアミン及びアンモニウムは、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、およびアルカノール基から選択される基を有する。

直鎖アルキル基としては、炭素数1～24のアルキル基が好ましく、炭素数1～12のアルキル基が好ましい。直鎖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、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基などが挙げられる。

分岐アルキル基としては、炭素数3～24のアルキル基が好ましく、炭素数3～12のアルキル基がより好ましい。分岐アルキル基の具体例としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。

またアルカノール基としては、上記直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基の水素原子の1個以上がヒドロキシ基に置換された構造が挙げられる。アルカノール基の具体例としては、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基などが挙げられる。

第2級アミン、第3級アミン及び第4級アンモニウムにおいて2個以上ある有機基は同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。本研磨剤においては、高沸点（低揮発性）となり、溶解度が上がり、pHが安定し易くなる点から、中でも、アミン等がアルカノール基を有することが好ましい。

[0017] アミン等の沸点は0℃～500℃である。沸点が0℃以上のアミン等を用いることでpHの安定性が向上する。また、沸点が500℃以下のアミン等

を用いることでアミン等の（重）炭酸塩を合成する際に、アミンの蒸留精製を比較的容易に行うことができる。

アミン等の沸点の下限値は、pHの安定性をより向上する点から、30℃が好ましく、50℃がより好ましく、70℃が更に好ましい。アミン等は沸点が高いほど、蒸発に伴うpHの変化が抑制されて、pHの安定性がより向上する。一方、アミン等の沸点の上限値は、（重）炭酸塩の入手性の点から、400℃が好ましく、300℃がより好ましい。

[0018] アミン等の融点の上限値は、研磨剤の製造を考慮して決定される。研磨剤を調製する際にアミン等を熱融解する場合、当該アミン等が大気中の酸素により酸化することや、当該アミン等が（重）炭酸塩である場合はカルバミン酸や尿素誘導体が形成する事により分解する恐れがあるため、融点は低いことが好ましい。このような観点から、アミン等の融点の上限値は、0℃が好ましく、-30℃がより好ましく、-50℃が更に好ましく、-80℃が特に好ましい。一方、アミン等の融点の下限値は、固体化によるハンドリングの点から、-180℃が好ましく、-140℃がより好ましい。

[0019] アミン及びアンモニウム在具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール等の第1級アミン；

ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の第2級アミン；

トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、ジメチルプロパン-1-アミン等の第3級アミン；

テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム

、ジエチルジメチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム等の第4級アンモニウム；などが挙げられる。

pH安定性をより向上する観点からは、中でも第3級アミン又は第4級アンモニウムが好ましく、第3級アミンがより好ましく、アルカノール基を有する第3級アミンが更に好ましい。

[0020] アミン等の（重）炭酸塩の分子量は、添加重量の削減が可能で環境負荷を抑制できる点から、低いほど好ましく、具体的には50～500が好ましく、50～300がより好ましい。

[0021] また、アミン等の（重）炭酸塩中のアンモニウムイオンの pK_a は、pHの安定性の点から、7～12が好ましく、7.5～11がより好ましく、8～11が更に好ましい。

また、同じくpHの安定性の点から、アミン等の（重）炭酸塩中のアンモニウムイオンの pK_a と、本研磨剤のpHとの差の絶対値 $|pK_a - pH|$ は、3以下が好ましく、2以下がより好ましく、1.5以下が更に好ましく、1.0以下が特に好ましい。

なおここでの上記アンモニウムイオンは、アミン等の共役酸を表し、当該アンモニウムイオンの pK_a が研磨剤のpH以上である場合、アミン等の多くがアンモニウムイオンとなる。具体的には、例えば、前記 pK_a が研磨剤のpHの値よりも1以上大きい場合には、アミン等の約90%以上がアンモニウムイオンとなる。アンモニウムイオンの状態で存在するアミン等は、蒸発しにくく、例えばアミン等の沸点が低い場合でも、pHの安定性に優れていとともに、揮発が抑制され、CMP装置内の近接する他のプラテンへの悪影響を防止できる。

[0022] アミン等の（重）炭酸塩の含有量は、pHの安定性をより向上する点から、研磨剤全体に対して $5\text{ mmol/L} \sim 130\text{ mmol/L}$ が好ましく、 $10\text{ mmol/L} \sim 80\text{ mmol/L}$ がより好ましい。

[0023] （アミン等の（重）炭酸塩の製造方法）

アミン等の（重）炭酸塩は、市販品を用いてもよい。また、所望のアミン

等に炭酸ガスを供給して、アミン等の（重）炭酸塩を生成して用いてもよい。

アミン等の（重）炭酸塩の製造方法の具体例としては、（Ⅰ）アミン等の水溶液を準備し、当該水溶液に、炭酸ガスを吸収させる方法；（ⅠⅠ）ドライアイスとアミン等とを混合する方法；（ⅠⅠⅠ）（重）炭酸アンモニウムとアミン等とを混合して、アンモニアを弱塩基遊離させて除去する方法などが挙げられる。

上記（Ⅰ）の方法において炭酸ガスは、高純度ガスでもよく、大気中の CO_2 でもよい。また、 CO_2 の直接空気回収法（DAC: Direct Air Capture）としても知られるアミン吸収法などにより生成されたアミン等の（重）炭酸塩を用いてもよい。

[0024] <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。

[0025] 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。

い。

[0026] 上記コア粒子の粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ ～ $0.3\mu\text{m}$ 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、 1nm ～ 100nm が好ましく、 5nm ～ 80nm がより好ましい。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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）アンモニア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。

[0030] 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。

[0031] 砥粒の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ ～ $0.3\mu\text{m}$ がより好ましい。平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 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、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 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。

[0032] なお、上記粒径は、液中で砥粒が凝集せず分散している場合は、一次粒子の粒径である。また、上記粒径は、液中で砥粒が凝集している場合は、凝集粒子（二次粒子）の粒径である。いずれの場合も、平均粒径は、砥粒を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。

[0033] 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。

[0034] 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（0mV未満である）ことが好ましく、 -200mV ～ -10mV がより好ましく、 -150mV ～ -20mV が更に好ましく、 -100mV ～ -30mV 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、後述する水溶性ポリマーや、酸性化合物、添加剤等を用いて調整することができる。

[0035] <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。

[0036] <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。なお上記アミン等の（重）炭酸塩はpH調整剤にも含まれ得るが、本研磨剤においてはpH調整剤とは別のものとして取り扱うものとする。

[0037] （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、酸性化合物、塩基性化合物や、アミノ酸などの両性化合物、およ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。

[0038] 酸性化合物としては、無機酸、有機酸、また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、リン酸等が挙げられ、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。

有機酸としては、例えばアニオン性基としてカルボキシ基、スルホ基、またはホスホ基を有する化合物、および、これらのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

[0039] カルボキシ基を有する有機酸としては、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、DL-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。

[0040] 本研磨剤において、pH調整剤として酸を使用する場合、無機酸が好ましく、中でも硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、及びこれらのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。

[0041] 塩基性化合物としては、例えば、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などが挙げられる。

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。

[0042] pH調整剤は1種類を単独で、または2種以上を組み合わせで用いることができる。砥粒の凝集を抑制や、選択比をより向上する点から、本研磨剤のpHは7～11が好ましく、8～10.5がより好ましく、8.5～10が更に好ましい。pH調整剤は、上記pHになるように適宜調整すればよい。一例として、pH調整剤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。

[0043] (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。

[0044] 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。

[0045] 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前記研磨剤の全質量に対して0.01質量%~10.0質量%が好ましく、0.01質量%~5.0質量%がより好ましい。

[0046] 本研磨剤の調製方法は、媒体である水中に、砥粒と、アミン等の（重）炭酸塩と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。

また、アミン等の（重）炭酸塩は、（重）炭酸塩の状態で添加してもよく、アミン又はハロゲン化アンモニウム塩を添加した後の溶液に炭酸ガスを供給して（重）炭酸塩としてもよい。

[0047] [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、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン又は第4級アンモニウムの（重）炭酸塩と、水と、を含み、必要に応じて、更に、上記研磨剤におい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。

[0048] 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（重）炭酸塩の濃度を、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。

[0049] 上記研磨用添加液を、砥粒の分散液に添加することで、pH安定性が高く、研磨性能が安定した研磨剤を得ることができる。

[0050] 上記研磨用添加液において、(重)炭酸塩の含有割合(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。

[0051] [研磨方法]

本発明に係る研磨方法は、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、両者の相対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発明に係る研磨剤を使用し、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。

[0052] 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。本発明の研磨剤は、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。

なおストッパ膜としては、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。

[0053] S T I 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（T E O S）を原料にしてプラズマC V D法で成膜された、いわゆるP E - T E O S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C V D法で成膜された、いわゆるH D P膜を挙げることができる。また、その他のC V D法で成膜されたH A R P膜やF C V D膜、スピコートで成膜されるS O D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C V D法やプラズマC V D法で成膜したものやA L D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C V D法やプラズマC V D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。

[0054] 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、S T I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。

[0055] 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。

[0056] 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 $0.5 \sim 50 \text{ kPa}$ 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、 $3 \sim 40 \text{ kPa}$ 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、 $50 \sim 500 \text{ rpm}$ 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] [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、前記本発明に係る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。

[0060] 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

[0061] 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1～5が実施例であり、例6～9が比較例である。

[0062] [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。

[0063] <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。

[0064] [研磨剤]

<砥粒>

砥粒として粒径が80nm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。

<（重）炭酸塩>

トリエチルアミン、N-エチルジエタノールアミン、及び、N,N-ジメチルプロパン-1-アミンの水溶液を各々調製し、各水溶液に炭酸ガスを3

0～60分間バブリングして、各アミンの（重）炭酸塩水溶液を得た。

[0065] ＜研磨剤の調製＞

超純水にポリアクリル酸を所定量投入し、攪拌子とマグネチックスターラーを用いて液が透明になるまで攪拌し、ポリアクリル酸を十分に溶解させた。次に、pH調整剤を狙いpHになるまで投入し、pH値が安定になるまで十分に攪拌した。それから、セリア分散液を所定量投入して攪拌し、上記（重）炭酸塩水溶液を所定量投入して攪拌し、表1の例1～例8に示す組成及びpHの研磨剤（スラリー）を得た。また砥粒と、水とを混合し、pH調整剤を添加して表1に示すpHに調整することで、例9の研磨剤を得た。なお表1中、MEAはモノエタノールアミンを表す。

[0066] 〔評価〕

＜pH安定性評価＞

まず、調製直後の例1～例9の研磨剤のpHを測定した。その後、各研磨剤を500mlのアイボーイ 広口びん（アズワン製）に500g移し、栓を開けたまま2週間大気にさらした。2週間大気にさらしたスラリーのpHを測定し、調製直後のスラリーのpHと、大気にさらしたスラリーのpHの差を Δ pHとして、 Δ pHの大小からpHの安定性を確認した。なお、 Δ pHが小さいほど、pH安定性は高いといえる。結果を表1に示す。

＜臭気評価＞

嗅覚を用いた官能試験法により、臭気の強さを確認した。結果を表1に示す。

[0067]

[表1]

表 1			例 1	例 2	例 3	例 4	例 5
条件	砥粒	種類	セリア	セリア	セリア	セリア	セリア
		粒径 (nm)	80	80	80	80	80
		含有量 (質量%)	0.25	0.15	0.25	0.25	0.25
	(重) 炭酸塩	種類	トリエチルアミン炭酸塩	トリエチルアミン炭酸塩	トリエチルアミン炭酸塩	N-エチルジエタノールアミン炭酸塩	N,N-ジメチルプロパン-1-アミン炭酸塩
		炭酸塩の分子量	163.21	163.21	163.21	195.22	149.2
		(アミンとしての) 沸点 (°C)	89.7	89.7	89.7	249	66
		(アミンとしての) 融点 (°C)	-114.7	-114.7	-114.7	-50	-115.88
		(アミンとしての) 溶解度 (g/L)	112.4	112.4	112.4	∞	∞
		(共役酸の) pKa	10.75	10.75	10.75	8.6	9.83
		濃度 (mmol/L)	12.3	36.8	61.3	50.6	50.6
		含有量 (質量%)	0.20	0.60	1.00	0.99	0.75
	pH調整剤	種類	MEA	MEA	MEA	N-エチルジエタノールアミン	N,N-ジメチルプロパン-1-アミン
		p H	9.30	9.40	9.30	9.30	9.30
	Δ p H		0.28	0.25	0.20	0.10	0.18
	臭気		無	無	無	無	無

表 1 (続き)			例 6	例 7	例 8	例 9
条件	砥粒	種類	セリア	セリア	セリア	セリア
		粒径 (nm)	80	80	80	80
		含有量 (質量%)	0.25	0.25	0.25	0.25
	(重) 炭酸塩	種類	炭酸水素アンモニウム	炭酸水素アンモニウム	炭酸水素アンモニウム	無
		炭酸塩の分子量	79.056	79.056	79.056	-
		(アミンとしての) 沸点 (°C)	-33.34	-33.34	-33.34	-
		(アミンとしての) 融点 (°C)	-77.73	-77.73	-77.73	-
		(アミンとしての) 溶解度 (g/L)	899	899	899	-
		(共役酸の) pKa	9.25	9.25	9.25	-
		濃度 (mmol/L)	41.7	12.6	50.6	-
	pH調整剤	種類	MEA	MEA	MEA	MEA
		p H	9.50	9.00	9.00	9.50
	Δ p H		0.33	0.23	0.01	1.30
	臭気		有	有	有	無

[0068] 表 1 に示されるように、特定のアミン等の (重) 炭酸塩を含む例 1 ～例 5 の研磨剤は、p H が 7 ～ 1 1 の範囲において安定性に優れているとともに、臭気が抑制され、即ち、アンモニアの揮発が抑制されていることが確認された。アンモニアの揮発が抑制された本研磨剤を用いることで、研磨装置の汚染や腐食等が抑制できる。アンモニウムイオン (NH₄⁺) の (重) 炭酸塩である炭酸水素アンモニウムを用いた例 6 ～ 8 の炭酸塩は、臭気が発生しアンモニアの揮発が確認された。

[0069] [研磨試験]

次に、例 2 の研磨剤について、研磨試験を行った。

<研磨試験方法>

全自動CMP装置FREX300X (荏原製作所製) を用いて研磨剤の性

能を評価した。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2Psi、研磨定盤の回転数を80rpm、研磨ヘッドの回転数を81rpmとした。また研磨剤の供給速度は、250ミリリットル／分とした。

[0070] 研磨対象物（被研磨物）としては以下のものを用いた。

- ・酸化ケイ素膜：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。
- ・ポリシリコン膜：12インチシリコン基盤上に、シランを原料として、低圧CVDにより成膜した後、600℃で熱処理して得られたポリシリコン膜付きブランケットウェハ。
- ・窒化ケイ素膜：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。

[0071] <評価方法>

各膜厚の測定には、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）を研磨速度として算出した。

[0072] 上記研磨試験の結果は、以下の通りであった。

- ・酸化ケイ素膜研磨速度：1，300 Å／分
- ・ポリシリコン研磨速度：2，800 Å／分
- ・窒化ケイ素膜研磨速度：300 Å／分

上記の結果から、本研磨剤は、酸化膜及びポリシリコンの研磨性能に優れ、酸化膜と窒化膜との選択比も高いことが示された。また、本研磨剤は、Ru、Mo、Coなどの貴金属、及びCuを含む金属の研磨にも好適に用

いることができる。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明によれば、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、本発明の研磨方法は、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。

[0074] この出願は、2023年7月7日に出願された日本出願特願2023-112030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

[0075] 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、
第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン又は第4級アンモニウムの（重）炭酸塩と、水と、を含む研磨剤であって、
前記アミン又は前記アンモニウムが有する有機基が、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、およびアルカノール基から選択される基であり、
前記（重）炭酸塩の含有量は、前記研磨剤全体に対して、5 mmol/L～130 mmol/Lであり、
前記アミン又は前記アンモニウムの沸点は、0℃～500℃であり、
pHは7～11である、研磨剤。
- [請求項2] 前記（重）炭酸塩の分子量は、500以下である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項3] 前記アミン又は前記アンモニウムの融点は、-180℃～0℃である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項4] 前記（重）炭酸塩中のアンモニウムイオンのpKaと、研磨剤のpHとの差の絶対値が、3以下である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項5] 前記有機基は、アルカノール基を含む、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項6] 前記（重）炭酸塩は、第3級アミンの（重）炭酸塩を含む、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項7] 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、ゲルマニア粒子およ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8] 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9] 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10] 前記砥粒の含有量は、前記研磨剤の全質量に対して0.01質量%～10.0質量%である、請求項1に記載の研磨剤。
- [請求項11] 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1～10のいずれか一項に記載の研磨剤である、研磨方法。
- [請求項12] 請求項11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13] 第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン又は第4級アンモニウムの（重）炭酸塩と、水と、を含み、
前記アミン又は前記アンモニウムが有する有機基が、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、およびアルカノール基から選択される基である、研磨剤用添加液。
- [請求項14] 水に第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン又は第4級アンモニウム塩を溶解し、
当該水に炭酸ガスを供給して、（重）炭酸塩を生成する、
請求項13に記載の研磨剤用添加液の製造方法。