明　細　書

発明の名称 ： 研磨液及びこの研磨液を用いた基板の研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨液及びこの研磨液を用いた基板の研磨方法に関する。より詳細には、本発明は、半導体素子製造技術である、基板表面の平坦化工程、特に、層間絶縁膜、ＢＰＳＧ膜（ボロン、リンをドープした二酸化珪素膜）の平坦化工程、シャロートレンチ分離（ＳＴＩ）の形成工程等において使用される、研磨液及びこの研磨液を用いた基板の研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 現在のＵＬＳＩ半導体素子製造工程では、半導体素子の高密度・微細化のための加工技術が研究開発されている。その加工技術の一つであるＣＭＰ（ケミカルメカニカルポリッシング：化学機械研磨）技術は、半導体素子製造工程において、層間絶縁膜の平坦化、ＳＴＩ形成、プラグ及び埋め込み金属配線形成等を行う際に、必須の技術となってきている。

[0003] 従来、半導体素子製造工程において、酸化珪素膜等の無機絶縁膜はプラズマーＣＶＤ（化学気相成長）、低圧－ＣＶＤ（化学気相成長）等の方法で形成されている。この無機絶縁膜を平坦化するための化学機械研磨液として、フュームドシリカ系の研磨液を用いることが一般的に検討されている。フュームドシリカ系の研磨液は、四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長させて得られた粒子が配合されたスラリのｐＨを調整することによって製造される。但し、この様なフュームドシリカ系の研磨液は、研磨速度が低いという技術課題がある。

[0004] また、デザインルール０．２５μｍ以降の世代では、集積回路内の素子分離にＳＴＩが用いられている。ＳＴＩでは、基板上に成膜した余分な酸化珪素膜を取り除くためにＣＭＰ技術が使用される。この場合、任意の深さにて研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に研磨速度の低いストッパ膜が形成される。ストッパ膜には、窒化珪素膜等が使用される。余分な酸化珪素膜

を効率的に取り除くとともに、その後の研磨の進行を充分に抑制するには、酸化珪素膜とストッパ膜との研磨速度比が大きいことが望ましい。しかし、従来のコロイダルシリカ系の研磨液は、酸化珪素膜とストッパ膜との研磨速度比が３程度と小さく、ＳＴＩ用としては実用に耐える特性を有していない。

[0005] 一方、フォトマスクやレンズ等のガラス表面に対する研磨液として、酸化セリウム粒子を含む酸化セリウム研磨液が用いられている。酸化セリウム粒子は、シリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、研磨に際し研磨表面に傷が入りにくいことから、仕上げ鏡面研磨に有用である。また、酸化セリウム研磨液は、フュームドシリカ系やコロイダルシリカ系等のシリカ研磨液に比べ、研磨速度が速い利点がある。

[0006] 酸化セリウム研磨液として、下記特許文献１には、高純度酸化セリウム砥粒を用いた半導体用ＣＭＰ研磨液が記載されている。また、下記特許文献２には、酸化セリウム研磨液の研磨速度を制御し、グローバルな平坦性を向上させるために添加剤を加える技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平１０－１０６９９４号公報

特許文献2：特許３２７８５３２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、配線やＳＴＩのデザインルールの微細化の進展に伴い、前記のような酸化セリウム研磨液に対して更なる平坦性の向上（例えば、絶縁膜のディッシング量の低減）が求められている。また、半導体デバイスの生産のさらなる精度向上も求められており、例えば、トレンチ密度の異なる部分における絶縁膜の残膜厚差が小さいことや、ストッパー膜の過剰研磨の量が少ないことが求められている。さらに、同時に研磨プロセスの尤度が大き

いことも、精度の高い半導体デバイス生産には、重要なことである。

[0009] 本発明は、前記実情に鑑みてなされたものであり、基板の表面に形成された被研磨膜を研磨するＣＭＰ技術において、被研磨膜の研磨速度を向上させ、さらに研磨後の平坦性を向上させることが可能な研磨液及びこの研磨液を用いた基板の研磨方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、酸化セリウム粒子、有機酸Ａ、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する高分子化合物Ｂ及び水を含むＣＭＰ用の研磨液であって、有機酸Ａは、－ＣＯＯＭ基、－Ｐｈ－ＯＭ基、－SO_3M基及び－PO_3M_2基（式中、ＭはＨ、NH_4、Ｎａ及びＫから選択されるいずれか一種であり、Ｐｈは置換基を有していても良いフェニル基を示す）からなる群より選択される少なくとも一つの基を有しており、有機酸ＡのｐＫａが９未満であり、有機酸Ａの含有量が、研磨液全質量に対して０．００１～１質量％であり、高分子化合物Ｂの含有量が、研磨液全質量に対して０．０１～０．５０質量％であり、ｐＨは４．０以上７．０以下である、研磨液を提供する。

[0011] 本発明の研磨液では、基板の表面に形成された被研磨膜（例えば、層間絶縁膜、ＢＰＳＧ膜、ＳＴＩ膜）を研磨するＣＭＰ技術において、被研磨膜の研磨速度を向上させ、かつ研磨後の平坦性を向上させることができる。

[0012] 本発明の研磨液は、酸化セリウム粒子及び水を含む第１の液と、有機酸Ａ、高分子化合物Ｂ及び水を含む第２の液と、から構成される二液式研磨液として保存しておいてもよい。これにより、研磨液を使用する直前まで酸化セリウム粒子の分散安定性をより良好に保つことができるため、より効果的な研磨速度及び平坦性を得ることが可能である。

[0013] なお、本発明の研磨液は、前記第１の液が、分散剤をさらに含むことが好ましい。これにより、酸化セリウム粒子の分散安定性をさらに良好に保つことができる。

[0014] 本発明は、また、基板表面に形成された被研磨膜を本発明の研磨液を用いて研磨する、基板の研磨方法を提供する。本発明の研磨液を使用するこのよ

うな研磨方法によれば、被研磨膜の研磨速度を向上させ、さらに研磨後の平坦性を向上させることが可能である。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、基板の表面に形成された被研磨膜（例えば、ＳＴＩ膜）を研磨するＣＭＰ技術において、被研磨膜の研磨速度を向上させ、さらに研磨後の表面平坦性を向上させることが可能な研磨液及びこの研磨液を用いた基板の研磨方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]研磨特性の評価基板を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0018] ［研磨液］

本実施形態に係る研磨液は、酸化セリウム粒子と、分散剤と、有機酸Ａと、高分子化合物Ｂと、水とを含有するＣＭＰ用の研磨液である。以下、本実施形態に係る研磨液に含まれる各成分について詳細に説明する。

[0019] （酸化セリウム粒子）

酸化セリウム粒子としては、特に制限はなく、公知のものを使用することができる。一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、しゅう酸塩等のセリウム化合物を酸化することによって得られる。酸化セリウム粒子を作製する方法としては、焼成、過酸化水素等による酸化法等が挙げられる。

[0020] ＴＥＯＳ－ＣＶＤ法等で形成される酸化珪素膜の研磨に酸化セリウム粒子を使用する場合、酸化セリウム粒子の結晶子径（結晶子の直径）が大きく、かつ結晶歪みが少ない程、即ち結晶性が良い程、高速研磨が可能であるが、被研磨膜に研磨傷が入りやすい傾向がある。このような観点から、酸化セリウム粒子は、２個以上の結晶子から構成され、結晶粒界を有する粒子が好ましく、結晶子径が１～３００ｎｍの範囲内である粒子がより好ましい。

[0021] 前記結晶子径は走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による観察で測定することができる。具体的には、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察で得られた画像から

、粒子の長径と短径とを測定し、長径と短径との積の平方根を粒子径とする。

[0022] 酸化セリウム粒子中のアルカリ金属及びハロゲン類の含有率は、半導体素子の製造に係る研磨に好適に用いられることから、１０ｐｐｍ以下であることが好ましい。

[0023] 酸化セリウム粒子の平均粒径は、１０～５００ｎｍであることが好ましく、２０～４００ｎｍであることがより好ましく、５０～３００ｎｍであることが更に好ましい。酸化セリウム粒子の平均粒径が１０ｎｍ以上であれば、良好な研磨速度が得られる傾向があり、５００ｎｍ以下であれば、被研磨膜に傷がつきにくくなる傾向がある。

[0024] ここで、酸化セリウム粒子の平均粒径は、レーザ回折式粒度分布計（例えば、Ｍａｌｖｅｒｎ社製　商品名：Ｍａｓｔｅｒ　Ｓｉｚｅｒ　Ｍｉｃｒｏｐｌｕｓ、屈折率：１．９３、光源：Ｈｅ－Ｎｅレーザ、吸収０）で測定したＤ５０の値（体積分布のメジアン径、累積中央値）を意味する。平均粒径の測定には、適切な濃度（例えば、Ｈｅ－Ｎｅレーザに対する測定時透過率（Ｈ）が６０～７０％となる濃度）に研磨液を希釈したサンプルを用いる。なお、酸化セリウム研磨液が、後述するように酸化セリウム粒子を水に分散させた酸化セリウムスラリと、添加剤を水に溶解させた添加液とに分けて保存されている場合は、酸化セリウムスラリを適切な濃度に希釈して測定することができる。

[0025] 酸化セリウム粒子の含有量は、良好な研磨速度が得られる傾向がある観点で、研磨液全質量基準で０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましい。また、酸化セリウム粒子の含有量は、粒子の凝集が抑制されて被研磨膜に傷がつきにくくなる傾向がある観点で、２０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、１．５質量％以下が更に好ましい。

[0026] （有機酸Ａ）

本実施形態に係る研磨液は、有機酸Ａとして有機酸及び／又はその塩を含有する。これにより、研磨速度を向上させ、かつ研磨終了後の被研磨膜（例

えば、酸化珪素膜）の平坦性を向上させることができる。より詳細には、凹凸を有する被研磨面を研磨した場合に、研磨時間を短縮できることに加え、一部が過剰に研磨されて皿のように凹む現象、いわゆるディッシング（Ｄｉｓｈｉｎｇ）が生じることを抑制することができる。この効果は、有機酸及び／又はその塩と酸化セリウム粒子とを併用することにより、より効率的に得られる。

[0027] 有機酸及び／又はその塩は、－ＣＯＯＭ基、－Ｐｈ－ＯＭ基（フェノール性－ＯＭ基）、－SO_3Ｍ基及び－PO_3M_2基（式中、ＭはＨ、NH_4、Ｎａ及びＫからなる群より選択されるいずれか一種であり、Ｐｈは置換基を有していてもよいフェニル基を示す）からなる群より選択される少なくとも一つの基を有するものであり、水溶性の有機化合物であることが好ましい。

[0028] 有機酸Ａとしては、例えば、

ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シクロヘキサンカルボン酸、フェニル酢酸、安息香酸、ｏ－トルイル酸、ｍ－トルイル酸、ｐ－トルイル酸、ｏ－メトキシ安息香酸、ｍ－メトキシ安息香酸、ｐ－メトキシ安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、イソ酪酸、イソ吉草酸、ケイ皮酸、キナルジン酸、ニコチン酸、１－ナフトエ酸、２－ナフトエ酸、ピコリン酸、ビニル酢酸、フェニル酢酸、フェノキシ酢酸、２－フランカルボン酸、メルカプト酢酸、レブリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、１，９－ノナンジカルボン酸、１，１０－デカンジカルボン酸、１，１１－ウンデカンジカルボン酸、１，１２－ドデカンジカルボン酸、１，１３－トリデカンジカルボン酸、１，１４－テトラデカンジカルボン酸、１，１５－ペンタデカンジカルボン酸、１，１６－ヘキサデカンジカルボン酸、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、キノリン酸、キニン酸、ナフタル酸、フタル酸、イソフ

タル酸、テレフタル酸、グリコール酸、乳酸、３－ヒドロキシプロピオン酸、２－ヒドロキシ酪酸、３－ヒドロキシ酪酸、４－ヒドロキシ酪酸、３－ヒドロキシ吉草酸、５－ヒドロキシ吉草酸、キナ酸、キヌレン酸、サリチル酸、酒石酸、アコニット酸、アスコルビン酸、アセチルサリチル酸、アセチルリンゴ酸、アセチレンジカルボン酸、アセトキシコハク酸、アセト酢酸、３－オキソグルタル酸、アトロパ酸、アトロラクチン酸、アントラキノンカルボン酸、アントラセンカルボン酸、イソカプロン酸、イソカンホロン酸、イソクロトン酸、２－エチル－２－ヒドロキシ酪酸、エチルマロン酸、エトキシ酢酸、オキサロ酢酸、オキシ二酢酸、２－オキソ酪酸、カンホロン酸、クエン酸、グリオキシル酸、グリシド酸、グリセリン酸、グルカル酸、グルコン酸、クロコン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニル酢酸、ジ－Ｏ－ベンゾイル酒石酸、ジメチルコハク酸、ジメトキシフタル酸、タルトロン酸、タンニン酸、チオフェンカルボン酸、チグリン酸、デソキサル酸、テトラヒドロキシコハク酸、テトラメチルコハク酸、テトロン酸、デヒドロアセト酸、テレビン酸、トロパ酸、バニリン酸、パラコン酸、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシケイ皮酸、ヒドロキシナフトエ酸、ｏ－ヒドロキシフェニル酢酸、ｍ－ヒドロキシフェニル酢酸、ｐ－ヒドロキシフェニル酢酸、３－ヒドロキシ－３－フェニルプロピオン酸、ピバル酸、ピリジンジカルボン酸、ピリジントリカルボン酸、ピルビン酸、α－フェニルケイ皮酸、フェニルグリシド酸、フェニルコハク酸、フェニル酢酸、フェニル乳酸、プロピオル酸、ソルビン酸、２，４－ヘキサジエン二酸、２－ベンジリデンプロピオン酸、３－ベンジリデンプロピオン酸、ベンジリデンマロン酸、ベンジル酸、ベンゼントリカルボン酸、１，２－ベンゼンジ酢酸、ベンゾイルオキシ酢酸、ベンゾイルオキシプロピオン酸、ベンゾイルギ酸、ベンゾイル酢酸、Ｏ－ベンゾイル乳酸、３－ベンゾイルプロピオン酸、没食子酸、メソシュウ酸、５－メチルイソフタル酸、２－メチルクロトン酸、α－メチルケイ皮酸、メチルコハク酸、メチルマロン酸、２－メチル酪酸、ｏ－メトキシケイ皮酸、ｐ－メトキシケイ皮酸、メルカプトコハク酸、

メルカプト酢酸、Ｏ－ラクトイル乳酸、リンゴ酸、ロイコン酸、ロイシン酸、ロジゾン酸、ロゾール酸、α－ケトグルタル酸、Ｌ－アルコルビン酸、イズロン酸、ガラクツロン酸、グルクロン酸、ピログルタミン酸、エチレンジアミン四酢酸、シアン化三酢酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、Ｎ’－ヒドロキシエチル－Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリ酢酸及びニトリロトリ酢酸等のカルボン酸；

メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカンスルホン酸、ウンデカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、トリデカンスルホン酸、テトラデカンスルホン酸、ペンタデカンスルホン酸、ヘキサデカンスルホン酸、ヘプタデカンスルホン酸、オクタデカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ヒドロキシエタンスルホン酸、ヒドロキシフェノールスルホン酸及びアントラセンスルホン酸等のスルホン酸；

デシルホスホン酸及びフェニルホスホン酸等のホスホン酸、などが挙げられる。さらに、前記のカルボン酸、スルホン酸及びホスホン酸については、これらの主鎖のプロトンを１つ又は２つ以上、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ＯＨ、ＣＮ及びNO_2等の原子又は原子団で置換した誘導体であってもよい。これらは１種類を単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0029] 有機酸Ａ（有機酸及び又はその塩）の含有量は、研磨液全質量基準で０．００１～１質量％である。有機酸及び／又はその塩の含有量が０．００１質量％以上であれば、研磨終了後の被研磨膜（例えば、酸化珪素膜）の平坦性を向上させることができる傾向があり、この観点で、有機酸及び／又はその塩の含有量は０．００５質量％以上が好ましく、０．０１質量％以上がより好ましい。一方、含有量が１質量％以下であれば、被研磨膜の研磨速度が充分に向上する傾向があり、また酸化セリウム粒子の凝集が抑制される傾向があり、この観点で、有機酸及び／又はその塩の含有量は０．１質量％以下が好ましく、０．０５質量％以下がより好ましい。

[0030] 有機酸Ａは、室温（２５℃）における酸解離定数ｐＫａ（ｐＫａが２つ以上ある場合は一番低い第一段階のｐＫａ$_1$）が９未満であるが、ｐＫａとしては、８未満であることが好ましく、７未満であることがより好ましく、６未満であることが更に好ましく、５未満であることが最も好ましい。有機酸Ａのｐ Ｋａが９未満であれば、研磨液中で少なくともその一部以上が有機酸イオンとなって水素イオンを放出し、所望するｐＨ領域にｐＨを保つことができる。

[0031]（高分子化合物Ｂ）

本実施形態に係る研磨液は、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する高分子化合物Ｂを含む。ここで、カルボン酸基とは、－ＣＯＯＨで表される官能基であり、カルボン酸塩基とは、－ＣＯＯＸで表される官能基である（Ｘは塩基由来の陽イオンであり、例えば、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンが挙げられる）。特に、高分子化合物Ｂとしてカルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子及び／又はその塩を含有することが好ましい。これにより、研磨終了後の被研磨膜（例えば、酸化珪素膜）の平坦性を向上させることができる。より詳細には、凹凸を有する被研磨面を研磨した場合に、一部が過剰に研磨されて皿のように凹む現象、いわゆるディッシングが生じることを抑制することができる。この効果は、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子及び／又はその塩と、有機酸及び／又はその塩と、酸化セリウム粒子と、を併用することにより、より効率的に得られる。

[0032] 高分子化合物Ｂ（カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子）の具体例としては、

ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のカルボン酸基を有するモノマの単独重合体及び当該重合体のカルボン酸基の部分がアンモニウム塩等である

単独重合体、等が挙げられる。

[0033] また、カルボン酸塩基を有するモノマと、カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体との共重合体が挙げられる。その具体例としては、ポリ（メタ）アクリル酸、又はポリ（メタ）アクリル酸のカルボン酸基の一部が、カルボン酸アンモニウム塩基に置換されたポリマ（以下、ポリ（メタ）アクリル酸アンモニウムと称する）等が挙げられる。ここでポリ（メタ）アクリル酸とは、ポリアクリル酸とポリメタクリル酸の少なくとも一方であることを示す。

[0034] 高分子化合物Ｂとしては、前記の中でも、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のカルボン酸基を有するモノマの単独重合体及び当該重合体のカルボン酸基の部分がアンモニウム塩等である単独重合体が好ましく、（メタ）アクリル酸の単独重合体（ポリ（メタ）アクリル酸）及びそのアンモニウム塩がより好ましく、ポリアクリル酸及びそのアンモニウム塩が更に好ましい。

[0035] 高分子化合物Ｂの含有量は、研磨終了後の被研磨膜（例えば、酸化珪素膜）の平坦性を向上させることができる傾向がある観点で、研磨液全質量基準で０．０１質量％以上であるが、同様の観点で、０．０２質量％以上が好ましく、０．０５質量％以上がより好ましい。また、含有量が０．５０質量％以下であれば、被研磨膜の研磨速度が充分に向上する傾向があり、また酸化セリウム粒子の凝集が抑制される傾向がある観点で、高分子化合物Ｂの含有量は、研磨液全質量基準で０．５０質量％以下であるが、０．４０質量％以下が好ましく、０．３０質量％以下がより好ましく、０．２０質量％以下が更に好ましい。

[0036] 高分子化合物Ｂの重量平均分子量は、特に制限はないが、被研磨膜の研磨速度が充分に得られる傾向があり、また、酸化セリウム粒子の凝集を抑制しやすい傾向がある観点で、１００００００以下が好ましく、１００００以下がより好ましい。また、平坦性向上効果を得やすくなる傾向がある観点で、高分子化合物Ｂの重量平均分子量は、１０００以上が好ましい。なお、重量平

均分子量は、ＧＰＣ（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ：ゲル浸透クロマトグラフィー）で測定し、標準ポリオキシエチレン換算した値である。

[0037]（水）

水としては、特に制限されないが、脱イオン水、イオン交換水及び超純水等が好ましい。水の含有量は、前記各含有成分の含有量の残部でよく、研磨液中に含有されていれば特に限定されない。なお、研磨液は、必要に応じて水以外の溶媒、例えば、エタノール、アセトン等の極性溶媒等を更に含有してもよい。

[0038]（分散剤）

本実施形態に係る研磨液には、酸化セリウム粒子を分散させるための分散剤を含有させることができる。分散剤としては、水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤及び水溶性両性分散剤等が挙げられ、中でも、水溶性陰イオン性分散剤が好ましい。これらは一種類を単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。なお、高分子化合物Ｂとして例示された前記化合物（例えば、ポリアクリル酸アンモニウム）を分散剤として使用することもできる。

[0039] 水溶性陰イオン性分散剤としては、共重合成分としてアクリル酸を含む高分子及びその塩が好ましく、当該高分子の塩がより好ましい。共重合成分としてアクリル酸を含む高分子及びその塩としては、例えば、ポリアクリル酸及びそのアンモニウム塩、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体及びそのアンモニウム塩、並びに、アクリル酸アミドとアクリル酸との共重合体及びそのアンモニウム塩が挙げられる。

[0040] その他の水溶性陰イオン性分散剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン及び特殊ポリカルボン酸型高分子分散剤が挙げられる。

[0041] また、水溶性非イオン性分散剤としては、例えば、ポリエチレングリコー

ルモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、２－ヒドロキシエチルメタクリレート及びアルキルアルカノールアミドが挙げられる。

[0042] 水溶性陽イオン性分散剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン、ココナットアミンアセテート及びステアリルアミンアセテートが挙げられる。

[0043] 水溶性両性分散剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド及び２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインが挙げられる。

[0044] 分散剤の含有量は、酸化セリウム粒子の分散性を向上させて沈降を抑制し、被研磨膜の研磨傷を更に減らす観点から、研磨液全質量基準で０．００１～１０質量％の範囲が好ましい。

[0045] 分散剤の重量平均分子量は、特に制限はないが、１００～１５００００が好ましく、１０００～２００００がより好ましい。分散剤の分子量が１００以上であれば、酸化珪素膜又は窒化珪素膜等の被研磨膜を研磨するときに、良好な研磨速度が得られやすい傾向がある。分散剤の分子量が１５００００以下であれば、研磨液の保存安定性が低下しにくい傾向がある。なお、重量平均分子量は、ＧＰＣで測定し、標準ポリオキシエチレン換算した値である。

[0046] ［その他の添加剤］

本実施形態に係る研磨液は、有機酸及び／又はその塩、並びにカルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する水溶性有機高分子及び／又はその塩とは別の添加剤として水溶性高分子を使用することができる。このような水溶性高分子としては、例えば、アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びプルラン等の多糖類；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。

[0047] これら水溶性高分子の重量平均分子量は、５００以上が好ましい。なお、重量平均分子量は、ＧＰＣで測定し、標準ポリオキシエチレン換算した値である。また、これら水溶性高分子の含有量は、研磨液全質量基準で０．０１～５質量％が好ましい。

[0048] ［研磨液の調製・保存方法］

本実施形態に係る研磨液は、例えば、酸化セリウム粒子、水及び分散剤を配合して酸化セリウム粒子を分散させた後に、さらに有機酸Ａ及び高分子化合物Ｂを添加することによって得られる。なお、本実施形態に係る研磨液は、酸化セリウム粒子、分散剤、有機酸Ａ、高分子化合物Ｂ、水及び任意に水溶性高分子を含む一液式研磨液として保存してもよく、酸化セリウム粒子、分散剤及び水を含む酸化セリウムスラリ（第１の液）と、有機酸Ａ、高分子化合物Ｂ、水及び任意に水溶性高分子を含む添加液（第２の液）と、から構成される二液式研磨液として保存してもよい。

[0049] なお、二液式研磨液の場合は、有機酸Ａ及び高分子化合物Ｂ以外の添加剤は、酸化セリウムスラリと添加液のいずれに含まれてもよいが、酸化セリウム粒子の分散安定性に影響がない点で、添加液に含まれることが好ましい。

[0050] 酸化セリウムスラリと添加液とを分けた二液式研磨液として保存する場合、これら二液の配合を任意に変えることにより平坦化特性と研磨速度の調整が可能となる。二液式研磨液を用いて研磨する場合、酸化セリウムスラリ及び添加液をそれぞれ別の配管で送液し、これらの配管を供給配管出口の直前で合流させて両液を混合して研磨パッド上に供給する方法や、研磨直前に酸化セリウムスラリと添加液とを混合する方法を用いることができる。

[0051] 本実施形態に係る研磨液及びスラリは、貯蔵・運搬・保管等に係るコストを抑制できる観点で、使用時に水等の液状媒体で例えば２倍以上に希釈されて使用される、研磨液用貯蔵液又はスラリ用貯蔵液として保管することができる。前記各貯蔵液は、研磨の直前に液状媒体で希釈されてもよいし、研磨パッド上に貯蔵液と液状媒体を供給し、研磨パッド上で希釈されてもよい。

[0052] 前記貯蔵液の希釈倍率としては、倍率が高いほど貯蔵・運搬・保管等に係

るコストの抑制効果が高いため、２倍以上が好ましく、３倍以上がより好ましい。また、上限としては特に制限はないが、倍率が高いほど貯蔵液に含まれる成分の量が多く（濃度が高く）なり、保管中の安定性が低下する傾向があるため、一般的には１０倍以下が好ましく、７倍以下がより好ましく、５倍以下が更に好ましい。なお、三液以上に構成成分を分けてもよく、その場合についても同様である。

[0053] 本実施形態に係る研磨液は、所望のｐＨに調整して研磨に供する。ｐＨ調整剤としては特に制限はないが、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ホウ酸及び酢酸等の酸、並びに水酸化ナトリウム、アンモニア水、水酸化カリウム及び水酸化カルシウム等の塩基が挙げられる。研磨液が半導体研磨に使用される場合には、アンモニア水、酸成分が好適に使用される。ｐＨ調整剤としては、予めアンモニアで部分的に中和された水溶性高分子のアンモニウム塩を使用することができる。

[0054] なお、室温（２５℃）における研磨液のｐＨは４．０以上７．０以下である。ｐＨが４．０以上であることにより研磨液の保存安定性が向上する傾向があり、被研磨膜の傷の発生数が減少する傾向があり、同様の観点で、前記ｐＨは、４．５以上が好ましく、４．８以上がより好ましい。また、ｐＨが７．０以下であることにより、平坦性の向上効果を充分に発揮することができ、同様の観点で、前記ｐＨは６．５以下が好ましく、６．０以下がより好ましく、５．５以下が更に好ましい。研磨液のｐＨは、ｐＨメータ（例えば、横河電機株式会社製のＭｏｄｅｌ　ＰＨ８１（商品名））で測定することができる。例えば、標準緩衝液（フタル酸塩ｐＨ緩衝液ｐＨ：４．２１（２５℃）、中性リン酸塩ｐＨ緩衝液ｐＨ６．８６（２５℃））を用いて２点校正した後、電極を研磨液に入れて、２５℃で２分以上経過して安定した後の値を測定することで、研磨液のｐＨを測定することができる。

[0055] 次に、本実施形態に係る研磨液の、基板表面に形成された被研磨膜の研磨への応用（Ｕｓｅ）について説明する。

[0056] ［研磨方法］

本実施形態に係る基板の研磨方法は、基板表面に形成された被研磨膜を前記研磨液を用いて研磨する。より詳しくは、例えば、基板表面に形成された被研磨膜を研磨定盤の研磨パッドに押圧した状態で、前記研磨液を被研磨膜と研磨パッドとの間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する。

[0057] 基板としては、回路素子及び配線パターンが形成された段階の半導体基板や、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に無機絶縁膜が形成された基板等の半導体素子製造に係る基板などが挙げられる。

[0058] 前記被研磨膜としては、例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化珪素膜の複合膜等の無機絶縁膜などが挙げられる。このような基板上に形成された無機絶縁膜を、本実施形態に係る研磨液で研磨することによって、無機絶縁膜表面の凹凸を解消し、基板全面にわたって平滑な面とすることができる。また、本実施形態に係る研磨液は、シャロートレンチ分離にも使用できる。

[0059] 以下、無機絶縁膜が形成された半導体基板の場合を例に挙げて、基板の研磨方法を更に詳細に説明する。

[0060] 研磨装置としては、被研磨膜を有する半導体基板等の基板を保持するホルダーと、回転数を変更可能なモータ等が取り付けてあり、研磨パッド（研磨布）を貼り付け可能な研磨定盤と、を有する一般的な研磨装置を使用することができる。研磨装置としては、例えば、株式会社荏原製作所製の研磨装置：型番ＥＰＯ－１１１、ＡＭＡＴ製ＭＩＲＲＡ，Ｒｅｆｌｅｘｉｏｎ等を使用できる。

[0061] 研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン及び多孔質フッ素樹脂等を特に制限なく使用できる。また、研磨パッドには、研磨液が溜まるような溝加工が施されていることが好ましい。

[0062] 研磨条件に制限はないが、定盤の回転速度は、半導体基板が飛び出さないように２００回転／分以下の低回転が好ましく、半導体基板にかける圧力（加工荷重）は、研磨後に傷が発生しないように１００ｋＰａ以下が好ましい。研磨している間は、研磨パッドに研磨液をポンプ等で連続的に供給する。

この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。

[0063] 研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落として、乾燥させることが好ましい。

[0064] このように被研磨膜である無機絶縁膜を研磨液で研磨することによって、表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面が得られる。平坦化されたシャロートレンチを形成した後は、無機絶縁膜の上にアルミニウム配線を形成し、その配線間及び配線上に再度無機絶縁膜を形成後、研磨液を用いて当該無機絶縁膜を研磨して平滑な面を得る。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数を有する半導体基板を製造することができる。

[0065] 本実施形態に係る研磨液により研磨される無機絶縁膜としては、例えば、酸化珪素膜及び窒化珪素膜が挙げられる。酸化珪素膜は、リン及びホウ素等の元素がドープされていても良い。無機絶縁膜の作製方法としては、低圧ＣＶＤ法、プラズマＣＶＤ法等が挙げられる。

[0066] 低圧ＣＶＤ法による酸化珪素膜形成は、Ｓｉ源としてモノシラン：SiH_4、酸素源として酸素：O_2を用いる。このSiH_4-O_2系酸化反応を、４００℃以下の低温で行うことにより酸化珪素膜が得られる。場合によっては、ＣＶＤにより得られた酸化珪素膜は、１０００℃又はそれ以下の温度で熱処理される。高温リフローによる表面平坦化を図るために、酸化珪素膜にリン：Ｐをドープするときには、$SiH_4-O_2-PH_3$系反応ガスを用いることが好ましい。

[0067] プラズマＣＶＤ法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の２つが挙げられる。反応ガスとしては、Ｓｉ源としてSiH_4、酸素源としてN_2Oを用いたSiH_4-N_2O系ガスとテトラエトキシシラン（ＴＥＯＳ）をＳｉ源に用いたＴＥＯＳ－Ｏ系ガス（ＴＥＯＳ－プラズマＣＶＤ法）が挙げられる。基板温度は、２５０～４００℃、反応圧力は、６７～４００Ｐａが

好ましい。

[0068] 低圧ＣＶＤ法による窒化珪素膜形成は、Ｓｉ源としてジクロルシラン：SiH_2Cl_2、窒素源としてアンモニア：NH_3を用いる。このSiH_2Cl_2－NH_3系酸化反応を、９００℃の高温で行わせることにより窒化珪素膜が得られる。プラズマＣＶＤ法による窒化珪素膜形成は、反応ガスとしては、Ｓｉ源としてSiH_4、窒素源としてNH_3を用いたSiH_4－NH_3系ガスが挙げられる。基板温度は、３００～４００℃が好ましい。

[0069] 本実施形態に係る研磨液及び基板の研磨方法は、半導体基板に形成された無機絶縁膜だけでなく、各種半導体装置の製造プロセス等にも適用することができる。本実施形態に係る研磨液及び基板の研磨方法は、例えば、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス及び窒化珪素等の無機絶縁膜、ポリシリコン、Ａｌ、Ｃｕ、Ｔｉ、ＴｉＮ、Ｗ、Ｔａ及びＴａＮ等を主として含有する膜、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ＩＴＯ等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザＬＥＤ用サファイヤ基板、ＳｉＣ、ＧａＰ及びＧａＡｓ等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、並びに磁気ヘッド等を研磨することにも適用することができる。

実施例

[0070] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0071] （酸化セリウム粒子の作製）

市販の炭酸セリウム水和物４０ｋｇをアルミナ製容器に入れ、８３０℃、空気中で２時間焼成することにより黄白色の粉末を２０ｋｇ得た。この粉末の相同定をＸ線回折法で行ったところ酸化セリウムであることを確認した。得られた酸化セリウム粉末２０ｋｇを、ジェットミルを用いて乾式粉砕し、粉末状（粒子状）の酸化セリウムを得た。得られた粉末状の酸化セリウムを走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察したところ、結晶子サイズの粒子と、２

個以上の結晶子から構成され結晶粒界を有する粒子とが含まれていた。得られたＳＥＭ画像から任意に５０個の結晶子を選択し、それぞれについて長径と短径との積の平方根から粒子径を求めたところ、結晶子径はいずれも１～３００ｎｍの範囲に含まれていた。

[0072] （実施例１－１）

前記で作製した酸化セリウム粒子２００．０ｇと、脱イオン水７９５．０ｇとを混合し、分散剤としてポリアクリル酸アンモニウム水溶液（重量平均分子量：８０００、４０質量%）５ｇを添加して、攪拌しながら超音波分散を行い、酸化セリウム分散液を得た。超音波分散は、超音波周波数４００ｋＨｚ、分散時間２０分で行った。

[0073] その後、１リットル容器（高さ：１７０ｍｍ）に１ｋｇの酸化セリウム分散液を入れて静置し、沈降分級を行なった。分級時間１５時間後、水面からの深さ１３ｃｍより上の上澄みをポンプでくみ上げた。得られた上澄みの酸化セリウム分散液を、次いで酸化セリウム粒子の含有量が５質量%になるように、脱イオン水で希釈して酸化セリウムスラリを得た。

[0074] 酸化セリウムスラリ中における酸化セリウム粒子の平均粒径（Ｄ５０）を測定するため、Ｈｅ－Ｎｅレーザに対する測定時透過率（Ｈ）が６０～７０%になるように前記スラリを希釈して、測定サンプルとした。この測定サンプルをレーザ回折式粒度分布計Ｍａｓｔｅｒ　Ｓｉｚｅｒ　Ｍｉｃｒｏｐｌｕｓ（Ｍａｌｖｅｒｎ社製、商品名）を用い、屈折率：１．９３、吸収：０として測定したところ、Ｄ５０の値は１５０ｎｍであった。

[0075] 有機酸Ａとしてパラトルエンスルホン酸一水和物（ｐＫａ（２５℃）＝－２．８）０．１ｇと、脱イオン水８００ｇとを混合し、高分子化合物Ｂとしてポリアクリル酸水溶液（重量平均分子量：４０００、４０質量%）を２．５ｇ加えた後、アンモニア水（２５質量%）を加えてｐＨ４．５（２５℃）に調整した。さらに脱イオン水を加えて、全体量８５０ｇとして有機酸添加液とした。

[0076] ここに、前記の酸化セリウムスラリ１３４ｇを添加して、アンモニア水（

２５質量％）を加えて、ｐＨ５．０（２５℃）に調整し、さらに脱イオン水を加えて、全量を１０００ｇとし、酸化セリウム研磨液（酸化セリウム粒子含有量：０．６７質量％）を作製した。

[0077] また、前記と同様に測定サンプルを調製して、研磨液中の粒子の平均粒径をレーザ回折式粒度分布計で測定した結果、Ｄ５０の値は１５０ｎｍであった。

[0078]（絶縁膜の研磨）

研磨試験ウエハとして、ＳＥＭＡＴＥＣＨ社製の商品名「パタンウエハ７６４」（直径：３００ｍｍ）を用いた。この研磨試験ウエハとこれを用いた研磨特性の評価方法を、図１を用いて説明する。

[0079] 図１（ａ）は、研磨試験ウエハの一部分を拡大した模式断面図である。ウエハ１の表面には複数の溝が形成されていて、ウエハ１の凸部表面には厚さ１５０ｎｍ（１５００Å）の窒化珪素膜２が形成されている。溝の深さ（凸部の表面から凹部の底面までの段差）は５００ｎｍ（５０００Å）である。以下、凸部をアクティブ部、凹部をトレンチ部という。なお、図１には明示されていないが、ウエハ１には、トレンチ部／アクティブ部の断面幅が１００μｍ／１００μｍ、２０μｍ／８０μｍ及び８０μｍ／２０μｍである３つの領域が形成されている。

[0080] 図１（ｂ）は、研磨試験ウエハの一部分を拡大した模式断面図である。研磨試験ウエハは、アクティブ部の表面からの酸化珪素膜３の厚さが６００ｎｍ（６０００Å）となるように、プラズマＴＥＯＳ法によってアクティブ部及びトレンチ部に酸化珪素膜３が形成されている。研磨試験では、研磨試験ウエハの酸化珪素膜３を研磨して平坦化を行う。

[0081] 図１（ｃ）は、酸化珪素膜３を研磨した後の研磨試験ウエハの一部分を拡大した模式断面図である。アクティブ部の窒化珪素膜２表面で研磨を終了し、このときの研磨に要した時間を研磨時間とし、トレンチ部の深さ４からトレンチ部内の酸化珪素膜３の厚さ５を引いた値をディッシング量６とする。なお、研磨時間は短いほうが良く、ディッシング量６は小さい方が良い。

[0082] このような研磨試験ウエハの研磨には研磨装置（ＡＭＡＴ製のＲｅｆｌｅｘｉｏｎ）を用いた。基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに研磨試験ウエハをセットした。研磨装置の直径６００ｍｍの研磨定盤に、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッド（溝形状＝パーフォレートタイプ：Ｒｏｈｍ　ａｎｄ　Ｈａａｓ社製、型番ＩＣ１０１０）を貼り付けた。更に、被研磨膜である絶縁膜（酸化珪素被膜）面を下にして前記ホルダーを研磨定盤上に載せ、加工荷重を２１０ｇｆ／ｃｍ^2（２０．６ｋＰａ）に設定した。

[0083] 前記研磨パッド上に前記酸化セリウム研磨液を２５０ミリリットル／分の速度で滴下しながら、研磨定盤と研磨試験ウエハとをそれぞれ１３０回転／分で作動させて、研磨試験ウエハを研磨した。１００μｍ／１００μｍ領域のアクティブ部の窒化珪素膜が表面に露出したときの研磨時間を研磨終了時間とした。ただし、平坦性の評価は、その時間から２０％のオーバー研磨（例えば、研磨終了時間が１００秒とすると、その時点から追加で２０秒間多い時間研磨すること）したウエハについて行った。過剰に研磨することで、評価する項目の値に差が出やすく、評価がしやすいことと、また、過剰に研磨しても数字が良い（特性が良い）ということは、研磨プロセスの面からみてもプロセスの尤度があるということにつながり、有利であるので、その証明もできることからである。研磨後の研磨試験ウエハは、純水で良く洗浄後、乾燥した。

[0084] 平坦性の評価項目として、以下の３項目について評価した。

項目１：１００μｍ／１００μｍ領域のトレンチ部のディッシング（Ｄｉｓｈｉｎｇ）量：触針式段差計（型番Ｐ１６　ＫＬＡ－ｔｅｎｃｏｒ製）を用いて測定した。

項目２：１００μｍ／１００μｍ領域のアクティブ部のＳｉＮロス：ナノメトリクス社製の干渉式膜厚測定装置ナノスペック／ＡＦＴ５１００（商品名）を用い、研磨により除去された窒化珪素膜（ＳｉＮ膜）の厚さを測定した。

項目３：２０μｍ／８０μｍ領域及び８０μｍ／２０μｍ領域のトレンチ部

のＳｉＯ$_2$残膜厚差（ＳｉＯ$_2$密度差）：ナノメトリクス社製の干渉式膜厚測定装置ナノスペック／ＡＦＴ５１００（商品名）を用いて、それぞれの領域における酸化珪素膜（ＳｉＯ$_2$膜）の残膜厚を測定し、その差を求めた。

[0085]（実施例１－２～６－９及び比較例１－１～６－９）

研磨液のｐＨ、有機酸Ａの種類及び使用量、又は高分子化合物Ｂの使用量を表１～１９に示すものへ変更した以外は、実施例１－１と同様にして酸化セリウム研磨液を作製し、絶縁膜の研磨を行った。結果を同表に示す。表１～１９から、本発明により提供される研磨液により研磨速度及び平坦性が向上し、ディッシングの低減が達成されることが明らかとなった。

[0086][表1]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量（質量%）	名称	配合量（質量%）	研磨時間[s]	ﾃﾞｨｯｼﾝｸﾞ[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例1-1	3.5	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	0.01	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			
実施例1-2	4.5	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	0.01	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	160	250	330	44
実施例1-1	5.0	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	0.01	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	145	300	350	50
実施例1-3	6.0	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	0.01	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	150	320	400	56
比較例1-2	8.0	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	0.01	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	140	850	800	55
比較例1-3	9.0	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	0.01	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	135	950	900	56
比較例1-4	5.0	なし	-	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	135	700	750	120

[0087][表2]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量（質量%）	名称	配合量（質量%）	研磨時間[s]	ﾃﾞｨｯｼﾝｸﾞ[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例1-4	5.0	なし	-	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	135	700	750	120
比較例1-5	5.0	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	0.0001	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	140	600	650	100
実施例1-4	5.0	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	0.001	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	145	380	420	56
実施例1-1	5.0	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	0.01	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	145	300	350	50
実施例1-5	5.0	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	0.1	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	160	250	300	46
実施例1-6	5.0	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	1	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	175	260	280	42
比較例1-6	5.0	ﾊﾟﾗﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸一水和物	10	ﾎﾟﾘｱｸﾘﾙ酸（Mw=4000）	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0088]

[表3]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例1-7	5.0	パラトルエンスルホン酸一水和物	0.01	なし	-	130	600	700	200
比較例1-8	5.0	パラトルエンスルホン酸一水和物	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.001	135	550	650	160
実施例1-7	5.0	パラトルエンスルホン酸一水和物	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.01	140	340	400	60
実施例1-1	5.0	パラトルエンスルホン酸一水和物	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	145	300	350	50
実施例1-8	5.0	パラトルエンスルホン酸一水和物	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.20	155	260	320	44
実施例1-9	5.0	パラトルエンスルホン酸一水和物	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.40	164	240	320	42
比較例1-9	5.0	パラトルエンスルホン酸一水和物	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	1.00	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0089] [表4]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
実施例1-1	5.0	パラトルエンスルホン酸一水和物(pKa=-2.8)	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	145	300	350	50
実施例1-10	5.0	マレイン酸(pKa=1.8)	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	320	340	50
実施例1-11	5.0	リンゴ酸(pKa=3.4)	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	330	360	60
実施例1-12	5.0	コハク酸(pKa=4.2)	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	155	330	370	55
実施例1-13	5.0	酢酸(pKa=4.8)	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	290	330	45
実施例1-14	5.0	プロピオン酸(pKa=4.9)	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	310	360	60
比較例1-10	7.0	カテコール(pKa=9.2)	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	750	800	110
比較例1-11	7.0	フェノール(pKa=10.0)	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	700	750	105

[0090] [表5]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例2-1	3.5	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			
実施例2-2	4.5	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	170	270	320	48
実施例2-1	5.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	330	360	60
実施例2-3	6.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	155	310	390	54
比較例2-2	8.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	840	790	54
比較例2-3	9.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	145	930	920	55
比較例2-4	5.0	なし	-	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	700	750	120

[0091]

[表6]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例2-4	5.0	なし	-	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	700	750	120
比較例2-5	5.0	リンゴ酸	0.0001	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	145	630	650	110
実施例2-4	5.0	リンゴ酸	0.001	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	148	380	420	50
実施例2-1	5.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	330	360	60
実施例2-5	5.0	リンゴ酸	0.1	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	162	260	320	48
実施例2-6	5.0	リンゴ酸	1	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	170	240	290	45
比較例2-6	5.0	リンゴ酸	10	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0092] [表7]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例2-7	5.0	リンゴ酸	0.01	なし	-	125	600	720	230
比較例2-8	5.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.001	140	550	660	180
実施例2-7	5.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.01	145	340	390	60
実施例2-1	5.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	330	360	60
実施例2-8	5.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.20	160	250	320	48
実施例2-9	5.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.40	168	260	320	50
比較例2-9	5.0	リンゴ酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	1.00	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0093] [表8]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例3-1	3.5	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			
実施例3-2	4.5	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	160	270	330	45
実施例3-1	5.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	290	330	45
実施例3-3	6.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	340	390	55
比較例3-2	8.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	840	790	55
比較例3-3	9.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	134	940	900	52
比較例3-4	5.0	なし	-	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	700	750	120

[0094]

[表9]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例3-4	5.0	なし	-	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	700	750	120
比較例3-5	5.0	酢酸	0.0001	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	142	620	670	100
実施例3-4	5.0	酢酸	0.001	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	145	360	410	56
実施例3-1	5.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	290	330	45
実施例3-5	5.0	酢酸	0.1	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	165	260	310	46
実施例3-6	5.0	酢酸	1	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	176	270	290	42
比較例3-6	5.0	酢酸	10	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0095] [表10]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例3-7	5.0	酢酸	0.01	なし	-	132	620	710	220
比較例3-8	5.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.001	136	560	660	150
実施例3-7	5.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.01	140	350	420	55
実施例3-1	5.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	290	330	45
実施例3-8	5.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.20	155	250	320	43
実施例3-9	5.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.40	165	230	310	40
比較例3-9	5.0	酢酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	1.00	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0096] [表11]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例4-1	3.5	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			
実施例4-2	4.5	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	170	280	350	50
実施例4-1	5.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	155	330	370	55
実施例4-3	6.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	155	320	400	60
比較例4-2	8.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	840	820	50
比較例4-3	9.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	145	980	940	55
比較例4-4	5.0	なし	-	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	700	750	125

[0097]

[表12]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例4-4	5.0	なし	-	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	700	750	125
比較例4-5	5.0	コハク酸	0.0001	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	650	700	115
実施例4-4	5.0	コハク酸	0.001	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	148	390	430	58
実施例4-1	5.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	155	330	370	55
実施例4-5	5.0	コハク酸	0.1	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	165	280	330	48
実施例4-6	5.0	コハク酸	1	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	180	280	300	48
比較例4-6	5.0	コハク酸	10	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0098] [表13]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例4-7	5.0	コハク酸	0.01	なし	-	140	640	740	240
比較例4-8	5.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.001	145	580	670	190
実施例4-7	5.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.01	150	350	420	55
実施例4-1	5.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	155	330	370	55
実施例4-8	5.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.20	155	280	340	50
実施例4-9	5.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.40	170	260	330	48
比較例4-9	5.0	コハク酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	1.00	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0099] [表14]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例5-1	3.5	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			
実施例5-2	4.5	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	260	330	52
実施例5-1	5.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	320	340	50
実施例5-3	6.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	310	380	52
比較例5-2	8.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	130	830	810	50
比較例5-3	9.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	130	930	870	60
比較例5-4	5.0	なし	-	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	700	750	120

[0100]

[表15]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例5-4	5.0	なし	-	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	700	750	120
比較例5-5	5.0	マレイン酸	0.0001	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	590	640	105
実施例5-4	5.0	マレイン酸	0.001	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	370	410	52
実施例5-1	5.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	320	340	50
実施例5-5	5.0	マレイン酸	0.1	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	155	240	290	48
実施例5-6	5.0	マレイン酸	1	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	170	220	270	50
比較例5-6	5.0	マレイン酸	10	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0101] [表16]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例5-7	5.0	マレイン酸	0.01	なし	-	120	580	680	230
比較例5-8	5.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.001	132	570	620	180
実施例5-7	5.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.01	136	340	400	58
実施例5-1	5.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	320	340	50
実施例5-8	5.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.20	150	250	310	44
実施例5-9	5.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.40	160	230	310	50
比較例5-9	5.0	マレイン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	1.00	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0102] [表17]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例6-1	3.5	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			
実施例6-2	4.5	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	160	250	330	44
実施例6-1	5.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	310	360	60
実施例6-3	6.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	330	390	60
比較例6-2	8.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	140	840	780	55
比較例6-3	9.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	138	940	910	60
比較例6-4	5.0	なし	-	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	700	750	120

[0103]

[表18]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例6-4	5.0	なし	-	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	135	700	750	120
比較例6-5	5.0	プロピオン酸	0.0001	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	142	630	660	110
実施例6-4	5.0	プロピオン酸	0.001	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	146	380	420	55
実施例6-1	5.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	310	360	60
実施例6-5	5.0	プロピオン酸	0.1	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	158	260	310	42
実施例6-6	5.0	プロピオン酸	1	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	165	260	300	40
比較例6-6	5.0	プロピオン酸	10	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

[0104] [表19]

		有機酸A		高分子化合物B		研磨結果			
No.	pH	名称	配合量(質量%)	名称	配合量(質量%)	研磨時間[s]	ディッシング[Å]	SiO_2残膜厚差[Å]	SiNロス[Å]
比較例6-7	5.0	プロピオン酸	0.01	なし	-	130	650	720	210
比較例6-8	5.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.001	142	580	690	180
実施例6-7	5.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.01	145	350	390	62
実施例6-1	5.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.10	150	310	360	60
実施例6-8	5.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.20	156	270	320	48
実施例6-9	5.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	0.40	165	260	320	50
比較例6-9	5.0	プロピオン酸	0.01	ポリアクリル酸(Mw=4000)	1.00	酸化セリウム粒子の凝集のため評価中止			

符号の説明

[0105] １…ウエハ、２…窒化珪素膜、３…プラズマＴＥＯＳ法によって形成された酸化珪素膜、４…トレンチ部の深さ、５…研磨後のトレンチ部の酸化珪素膜厚、６…ディッシング量。

請求の範囲

[請求項1] 酸化セリウム粒子、有機酸Ａ、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有する高分子化合物Ｂ及び水を含むＣＭＰ用の研磨液であって、

前記有機酸Ａは、－ＣＯＯＭ基、－Ｐｈ－ＯＭ基、－SO_3M基及び－PO_3M_2基（式中、ＭはＨ、NH_4、Ｎａ及びＫからなる群より選択されるいずれか一種であり、Ｐｈは置換基を有していても良いフェニル基を示す）からなる群より選択される少なくとも一つの基を有しており、

前記有機酸ＡのｐＫａが９未満であり、

前記有機酸Ａの含有量が、研磨液全質量に対して０．００１～１質量％であり、

前記高分子化合物Ｂの含有量が、研磨液全質量に対して０．０１～０．５０質量％であり、ｐＨが４．０以上７．０以下である、研磨液。

[請求項2] 前記酸化セリウム粒子及び前記水を含む第１の液と、前記有機酸Ａ、前記高分子化合物Ｂ及び前記水を含む第２の液と、から構成される二液式研磨液として保存される、請求項１に記載の研磨液。

[請求項3] 前記第１の液が、分散剤をさらに含む、請求項２に記載の研磨液。

[請求項4] 基板表面に形成された被研磨膜を請求項１～３のいずれか一項に記載の研磨液を用いて研磨する、基板の研磨方法。