

明 細 書

発明の名称：研磨剤、研磨剤用添加液および研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨剤、研磨剤用添加液および研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、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およ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] また近年、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。図1A、図1Bの例ではまず、図1Aに示すように、シリコン基板1の素子領域を窒化ケイ素膜2等でマスクした後、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、凸部である窒化ケイ素膜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] S T IにおけるCMPでは、二酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜との選択比（研磨速度比）を高くすることで、窒化ケイ素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。このように窒化ケイ素膜をストッパー膜として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、上記ストッパー膜の研磨速度を抑制する手法として、特定の官能基が直接結合した第1の分子鎖と、当該第1の分子鎖から分岐した第2の分子鎖を有するポリマーを含有する特定の研磨液が開示されている。

[0006] また特許文献2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、水を含有し、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

[0007] 特許文献1：国際公開第2017/043139号
特許文献2：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

[0008] 本発明の課題は、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜との選択比が高く、研磨傷の原因となる砥粒の凝集が抑制される研磨剤、および研磨剤用添加液、並びに、高速研磨が可能で研磨傷が抑制された研磨方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係る研磨剤は、
砥粒と、水溶性ポリマーと、水と、を含み、
前記水溶性ポリマーは、不飽和ジカルボン酸、その誘導体、およびそれら

の塩から選択される少なくとも1つである単量体（A）と、単量体（A）以外の単量体（B）との共重合体であり、

前記単量体（B）は、エチレン性二重結合を含み、酸性基を含まない単量体であり、

前記水溶性ポリマーの酸価が200～450mg KOH/gである。

[0010] 本発明に係る研磨剤用添加液は、

水溶性ポリマーと、水と、を含み、

前記水溶性ポリマーは、不飽和ジカルボン酸、その誘導体、およびそれらの塩から選択される少なくとも1つである単量体（A）と、単量体（A）以外の単量体（B）との共重合体であり、

前記単量体（B）は、エチレン性二重結合を含み、酸性基を含まない単量体であり、

前記水溶性ポリマーの酸価が200～450mg KOH/gである。

[0011] 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、前記研磨剤として上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研磨方法である。

発明の効果

[0012] 本発明により、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜との選択比が高く、砥粒の凝集が抑制される研磨剤、および研磨剤用添加液、並びに、高速研磨が可能で研磨傷が抑制された研磨方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1A]従来の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]従来の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

[0014] 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、以下の記載および図面は、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。

[0015] 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 ）のストッパー膜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。

本発明において、水溶性とは、「25℃において水100gに対して10mg以上溶解する」ことを意味する。

「（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、その前後に記載された数値を下限値および上限値として含む。

[0016] [研磨剤]

本発明に係る研磨剤（以下、本研磨剤とも記す。）は、砥粒と、水溶性ポリマーと、水と、を含み、前記水溶性ポリマーが、不飽和ジカルボン酸、その誘導体、およびそれらの塩から選択される少なくとも1つである単量体（A）と、単量体（A）以外の単量体（B）との共重合体であり、前記単量体（B）が、エチレン性二重結合を含み、酸性基を含まない単量体であり、前記水溶性ポリマーの酸価が200～450mg KOH/gであることを特徴とする。

[0017] 本研磨剤を、例えば、STIにおける酸化ケイ素膜（例えば、二酸化ケイ

素膜)を含む被研磨面のCMPに使用した場合、研磨傷を抑制しながら、酸化ケイ素膜に対して高い研磨速度を達成することができる一方、窒化ケイ素膜に対する研磨は抑制され、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素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。

本研磨剤が上記の効果を発揮する機構については未解明な部分もあるが、上記特定の水溶性ポリマーが、被研磨面(特に、窒化ケイ素面)と、砥粒との双方に吸着するためであると推測される。水溶性ポリマーが有するカルボキシ基、その誘導体およびそれらの塩(以下、カルボキシ基等ということがある)は、窒化ケイ素面に吸着しやすく、吸着した水溶性ポリマーにより窒化ケイ素面の研磨が抑制される。特に酸価が450mg KOH/g以下の水溶性ポリマーを用いることで、窒化ケイ素と酸化ケイ素との選択比が高くなる。一方、砥粒に吸着する水溶性ポリマーは、当該砥粒の凝集を抑制し、粗大な粒子の発生を抑制する。特に酸価が200mg KOH/g以上の水溶性ポリマーを用いることで、砥粒に吸着しやすくなるとともに、水溶性ポリマーの溶解性が向上して、水溶性ポリマー同士の凝集も抑制される。

[0018] 本研磨剤は、少なくとも、砥粒と、水溶性ポリマーと、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。

[0019] <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、およ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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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、アルミナ粒子また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、また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種類を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0023] 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。

[0024] 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（Ⅴ）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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 前記砥粒の含有量は、研磨剤の全質量に対して0.01質量%～10.0質量%が好ましく、0.05質量%～2.0質量%がより好ましく、0.1質量%～1.5質量%が更に好ましく、0.15質量%～1.0質量%が特に好ましい。砥粒の含有割合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。

[0029] <水溶性ポリマー>

本研磨剤において、水溶性ポリマーは、不飽和ジカルボン酸、その誘導体

、およびそれらの塩から選択される少なくとも1つである単量体（A）と、単量体（A）以外の単量体であって、エチレン性二重結合を含み、酸性基を含まない単量体（B）との共重合体であって、酸価が200～450mg KOH/gである。上記特定の水溶性ポリマーを用いることで、研磨傷を抑制しながら、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜との高い選択比を得ることができる。

水溶性ポリマーは、少なくとも、単量体（A）由来の構造単位と、単量体（B）由来の構造単位を含むものであり、本発明の効果を奏する範囲で更に他の構造単位を含んでいてもよいものである。

[0030] （単量体（A））

単量体（A）は、不飽和ジカルボン酸、当該不飽和ジカルボン酸の誘導体、不飽和ジカルボン酸の塩、および不飽和ジカルボン酸の誘導体の塩より選択される1種以上からなる。当該単量体（A）は、水溶性ポリマーの砥粒や窒化ケイ素面への吸着に寄与するとともに、水溶性ポリマーの酸価を調整する。

[0031] 単量体（A）における不飽和ジカルボン酸は、一分子中にカルボキシ基を2個有し、かつ、エチレン性二重結合を有する化合物であればよい。2個のカルボキシ基は、例えば無水マレイン酸などのように酸無水物となっていてよい。なお、本研磨剤の使用態様では、水溶性ポリマー中の酸無水物は、通常、加水分解している。

不飽和ジカルボン酸は、環構造を有していてもよく、環構造を有しない鎖式化合物であってもよいが、被研磨面等への吸着性の点から、鎖式化合物が好ましい。

また、エチレン性二重結合の数は1以上であればよく、1～2が好ましく、1であることがより好ましい。

不飽和ジカルボン酸の具体例としては、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、2-アリルマロン酸、イソプロピリデンコハク酸等が挙げられ、重合性の点から、中でも、マレイン酸、イタコン酸ま

たはフマル酸が好ましく、マレイン酸がより好ましい。なお、不飽和ジカルボン酸は1種類を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0032] 不飽和ジカルボン酸の塩は、前記不飽和ジカルボン酸の2つのカルボキシ基のうち少なくとも一方が塩となった化合物をいう。なお、不飽和ジカルボン酸の塩は、単量体の時点で塩形成したものだけでなく、不飽和ジカルボン酸を共重合した後に塩形成したものを含むものとする。

[0033] カルボン酸塩 (COO^- とも記す。) としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。具体的には、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、モノエタノールアンモニウム塩、ジエタノールアンモニウム塩、トリエタノールアンモニウムが挙げられ、金属不純物の混入を考慮しなくてよい点からアンモニウム塩が好ましい。

[0034] 不飽和ジカルボン酸の誘導体は、前記不飽和ジカルボン酸の2つのカルボキシ基のうち少なくとも一方が誘導体化された化合物である。なお、不飽和ジカルボン酸の誘導体は、単量体の時点で誘導体化したものだけでなく、不飽和ジカルボン酸を共重合した後に誘導体化（例えば、エステル化）したものを含むものとする。また、共重合した後に誘導体化を解除してもよく、例えば、共重合した後にエステルを加水分解してもよい。

[0035] 誘導体化されたカルボキシ基 (COR とも記す。但しRは置換基である。) としては、エステル ($\text{C}(=\text{O})\text{OR}^1$ 、但しR¹は有機基である。)、アミド ($\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2\text{R}^3$ 、但しR²およびR³は各々独立に水素原子または有機基である。) 等が挙げられる。

[0036] R¹における有機基としては、置換基を有していてもよく、炭素-炭素結合間に酸素原子を有していてもよい飽和炭化水素基が好ましい。当該飽和炭化水素基は、直鎖であってもよく、分岐または環構造を有していてもよい。飽和炭化水素基が有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子などが挙げられる。また、炭素-炭素結合間に酸素原子を有する飽和炭化水素基としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレン

オキサイド ($-(R^{11}O)_nH$ 、但し、 R^{11} は炭素数1～6のアルキレン基、 n は1以上の整数、好ましくは1～50の整数である。)などが挙げられる。 R^1 中の炭素数は、1～50が好ましく、2～30がより好ましく、5～20が更に好ましい。

[0037] R^2 および R^3 は各々独立に水素原子または有機基である。 R^2 または R^3 が有機基の場合、当該有機基としては R^1 と同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。

[0038] 不飽和ジカルボン酸の誘導体中の2個のカルボン酸は、互いに同一の誘導体となっていてよく、異なる誘導体となっていてよい。また2個のカルボキシ基のうち一方のみが誘導体化されたものであってもよい。

不飽和ジカルボン酸の誘導体としては、不飽和ジカルボン酸モノエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、不飽和ジカルボン酸モノアミド、不飽和ジカルボン酸ジアミドなどが挙げられる。不飽和ジカルボン酸の誘導体は、被研磨面等への吸着性の点から、中でも、不飽和ジカルボン酸モノエステルまたは不飽和ジカルボン酸ジエステルを含むことが好ましい。

[0039] 不飽和ジカルボン酸の誘導体の塩は、前記不飽和ジカルボン酸の一方が誘導体化された誘導体であって、他方が塩形成した化合物である。なお、不飽和ジカルボン酸の誘導体の塩は、単量体の時点で誘導体化および／または塩形成したものだけでなく、不飽和ジカルボン酸を共重合した後に誘導体化および／または塩形成したものを含むものとする。なお、不飽和ジカルボン酸の誘導体の塩中の、カルボン酸の誘導体および塩は、上述の通りであり好ましい態様も同様である。さらに中でも、不飽和ジカルボン酸モノエステルの塩が好ましい。

[0040] 単量体(A)は、不飽和ジカルボン酸、当該不飽和ジカルボン酸の誘導体、不飽和ジカルボン酸の塩、および不飽和ジカルボン酸の誘導体の塩より選択される1種以上からなる。単量体(A)がこれらの2種以上を含む場合、例えば、不飽和ジカルボン酸の種類が異なる2種以上の組み合わせであってもよく、また例えば、1種以上の不飽和ジカルボン酸と、1種以上の不飽和ジ

カルボン酸の誘導体および／または塩の組み合わせであってもよい。

[0041] 単量体（A）は、水溶性ポリマーの砥粒や窒化ケイ素面への吸着の点から、中でも、不飽和ジカルボン酸、および、不飽和ジカルボン酸の塩から選択される1種以上を含むことが好ましい。

[0042] （単量体（B））

単量体（B）は、エチレン性二重結合を含み、酸性基を含まない、単量体（A）以外の化合物である。当該単量体（B）は、砥粒の凝集抑制や、窒化ケイ素面の研磨速度抑制などに寄与するとともに、水溶性ポリマーの酸価を調整する。

単量体（B）1分子中のエチレン性二重結合の数は1以上であればよく、1～2が好ましく、1であることがより好ましい。単量体（B）は、酸性基を有しないモノマーの中から1種類を単独で、または2種類以上を選択して用いることができる。

[0043] 単量体（B）としては、環構造を有する単量体であってもよく、環構造を有しない単量体であってもよい。砥粒の凝集抑制や、窒化ケイ素面の研磨速度抑制の点からは、単量体（B）が環構造を有する単量体を含むことが好ましい。

[0044] 環構造を有する単量体としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環環状オレフィンおよびこれらの誘導体；

シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエンなどの環状共役ジエンまたはこれらの誘導体；

ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロデセン、テトラシクロドデセン、ヘキサシクロヘプタデセンなどの多環状オレフィンおよびこれらの誘導体；

ビニルシクロブタン、ビニルシクロブテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロヘプテン、ビニルシクロオクタン、ビニルシ

クロオクテン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジンなどのビニル脂環式炭化水素およびこれらの誘導体；

スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、p-t-ブチルスチレン、クロロメチルスチレン、o-（またはp-, m-）ヒドロキシスチレン、o-（またはp-, m-）ヒドロキシフェニルアクリレート、などのビニル芳香族系単量体およびこれらの誘導体；などが挙げられる。

[0045] また、環構造を有しない単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、イソプロピレン、イソブテン、イソペンテン、イソヘキセン、イソヘプテン、イソオクテン、イソノネン、イソデセン、などのオレフィンおよびこれらの誘導体；

ブタジエン、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどの脂肪族共役ジエンおよびこれらの誘導体；

（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸n-アミル、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸エステルおよびこれらの誘導体；

アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピルおよびメタクリル酸 β -ヒドロキシエチルなどのエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステルおよびその誘導体；

アクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸グリシジルなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよびその誘導体；

アクロレインおよびアリルアルコール等のビニル化合物およびその誘導体；

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリルおよびその誘導体；

アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドおよびジアセトンアクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸アミドおよびその誘導体；などが挙げられる。

[0046] 単量体（B）は、砥粒の凝集抑制や、窒化ケイ素面の研磨速度抑制の点から、中でも、5員環または6員環を含む化合物、および炭素数3～7のオレフィンを含むことが好ましく、更に、スチレン、N-ビニルピロリドン、4-ビニルピリジンまたはイソブチレンを含むことがより好ましく、スチレンまたはイソブチレンを含むことが更に好ましい。単量体（B）がこれらである場合、後述する水溶性ポリマーの疎水性が好適となり、選択比がより向上することとなる。

[0047] （他の単量体）

水溶性ポリマーは、本発明の効果を奏する範囲で更に他の単量体を有していてもよい。他の単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸等が挙げられる。他の単量体の割合は、水溶性ポリマーを構成する単量体全量に対し、10mol%以下が好ましく、5mol%以下がより好ましく、1mol%以下が更に好ましい。

[0048] （水溶性ポリマーのその他の特徴）

前記各単量体が、エチレン性二重結合の数が1の単官能モノマーの場合、鎖状の水溶性ポリマーが得られる。当該水溶性ポリマーは、単量体（A）と単量体（B）がランダムに結合したランダム共重合体であってもよく、単量体（A）および単量体（B）が各々1以上のブロックを形成してなるブロック共重合体であってもよい。

[0049] 窒化ケイ素面および砥粒に対する水溶性ポリマーの吸着性を、下記式（1）から評価することができる。

$$X = (\text{前記水溶性ポリマー中のCOOHおよびCOO}^- \text{の数}) / (\text{前記水溶性ポリマー中のCOOH、COO}^- \text{およびCORの数}) \quad \cdots (1)$$

[0050] Xは、水溶性ポリマー中に存在するカルボキシ基由来の構造のうち、誘導体化されていないものの割合を示す値である。ここで、カルボン酸誘導体（

COR)と比べると、カルボキシ基(COOH)およびカルボキシ酸塩(COO⁻)は、親水性相互作用や静電相互作用などにより、窒化ケイ素面および砥粒への吸着性に優れる傾向がある。従って、Xが大きいほど、窒化ケイ素面および砥粒に対する水溶性ポリマーの吸着性が高くなりやすい。

[0051] 窒化ケイ素面に水溶性ポリマーが吸着すると、窒化ケイ素面に保護膜が形成されることとなり、砥粒による窒化ケイ素面の研磨が抑制される。従って、高い選択比を得ることができる。

砥粒に水溶性ポリマーが吸着すると、主に立体障害により砥粒の分散性が向上する。砥粒の分散性が高いと、砥粒が凝集した粗大粒子の発生が抑制されるので、研磨傷が生じにくい。

以上のような観点から、Xは大きい方が好ましい。具体的には、Xは0.5以上が好ましく、0.55以上がより好ましく、0.6以上が更に好ましく、0.65以上が更に好ましく、0.7以上が特に好ましく、0.75以上が極めて好ましく、0.8以上が最も好ましい。なお、Xの上限値は1である。

Xの値は、例えば、水溶性ポリマー合成における単量体の仕込み量から算出される。他には、¹³C-NMR測定結果のピーク面積から求めることも可能である。

なお、Xの値は、各単量体を共重合して水溶性ポリマーを得るにあたり、単量体を適宜選択することや、共重合した後に誘導体化又はその解除をすることにより調整することが可能である。

[0052] 水溶性ポリマーを構成する単量体(A)のモル比は、単量体全量に対して5mol%以上が好ましく、10mol%以上がより好ましい。単量体(A)のモル比が5mol%以上であれば、水溶性ポリマーがCOOHおよびCOO⁻を十分に有することとなり、窒化ケイ素面および砥粒に対する水溶性ポリマーの吸着性が向上する。

水溶性ポリマーを構成する単量体(A)のモル比は、単量体全量に対して70mol%以下が好ましく、60mol%以下がより好ましく、50mol%

1%以下が更に好ましく、40mol%以下が特に好ましく、35mol%以下が極めて好ましい。単量体（A）のモル比が70mol%以下であれば、水溶性ポリマーが十分に単量体（B）を有することとなり、水溶性ポリマーの疎水性が高くなる。窒化ケイ素面に吸着した水溶性ポリマーにより形成される保護膜は、当該水溶性ポリマーの疎水性が高いほど、砥粒が近づきにくくなるので、選択比がより向上する。

[0053] 水溶性ポリマーの酸価は、上述のXおよび単量体（A）のモル比に依存する傾向がある。すなわち、Xが大きいほど、および／または単量体（A）のモル比が大きいほど、酸価は大きい値となりやすい。

水溶性ポリマーの酸価は、200mg KOH/g以上が好ましく、230mg KOH/g以上がより好ましく、250mg KOH/g以上が更に好ましい。水溶性ポリマーの酸価が200mg KOH/g以上であれば、Xおよび単量体（A）のモル比の少なくとも一方が十分に大きいこととなり、窒化ケイ素面および砥粒に対する水溶性ポリマーの吸着性が向上する。また、水溶性ポリマーの酸価が200mg KOH/g以上であれば、当該水溶性ポリマーの水に対する溶解性が向上し、当該水溶性ポリマー同士の凝集が抑制される。

水溶性ポリマーの酸価は、450mg KOH/g以下が好ましく、420mg KOH/g以下がより好ましく、400mg KOH/g以下が更に好ましい。水溶性ポリマーの酸価が450mg KOH/g以下であれば、単量体（A）のモル比が一定値以下となるので、上述の通り、選択比がより向上する。

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。

[0054] 水溶性ポリマーの重量平均分子量は、例えば10万以下の範囲で適宜調整すればよい。重量平均分子量は500以上が好ましく、1000以上がより好ましく、5000以上が更に好ましい。重量平均分子量が500以上であ

れば、上述の水溶性ポリマーの吸着性が十分となる。また、重量平均分子量は、50000以下が好ましく、40000以下がより好ましく、30000以下が更に好ましく、20000以下が特に好ましく、15000以下が極めて好ましく、10000以下が最も好ましい。重量平均分子量が50000以下であれば、水溶性ポリマー同士の凝集が抑制される。

なお、重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフ（GPC）により測定されたポリスチレン換算による値である。

[0055] 本研磨剤中の水溶性ポリマーの含有割合（濃度）は、酸化ケイ素膜に対して高い研磨速度が得られるとともに高い選択比が得られる点から、研磨剤の全質量に対して0.001～10.0質量%が好ましく、0.01～5.0質量%がより好ましく、0.01～2.0質量%がさらに好ましい。

[0056] （水溶性ポリマーの製造方法）

水溶性ポリマーの製造方法は、公知の重合法の中から適宜選択すればよい。例えばランダム共重合体の場合、単量体（A）と、単量体（B）と、必要に応じて他のモノマーと、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。

[0057] <水>

本研磨剤は、砥粒（A）と金属塩（B）と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ものの、水溶性ポリマー等への影響、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。

[0058] <他の成分>

本研磨剤は、上記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。他の成分としては、pH調整剤、凝集防止剤、分散剤、潤滑剤、粘度付与剤、粘度調整剤、防腐剤などが挙げられる。

[0059] （pH調整剤）

本研磨剤は、pHを所定の値にするために、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。本研磨剤においては、pH調整剤として酸（酸性化合物）を含むことが好ましいが好ましい。酸としては、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、例えば酸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、中でも、1分子中に1～2個のカルボキシ基を有する有機酸が好ましい。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て用いることができる。

[0060] 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；等が挙げられる。

[0061] 上記有機酸としては、中でも、酢酸、グルコン酸、乳酸、ピコリン酸、リンゴ酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、2－ヒドロキシイソ酪酸、2－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸および2－ビス（ヒドロキシメチル）酪酸から選択される1種以上を含むことが好ましく、更に、ピコリン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、2－ヒドロキシイソ酪酸、2－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸および2－ビス（ヒドロキシメチル）酪酸から選択される1種以上を含むことがより好ましい。pH調整剤としてこれらの有機酸を用いると、酸化ケイ素膜に対して高い研磨速度を達成できると共に、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜との高い選択比を得ることができる。このような効果を発揮する機構については未解明な部分もあるが、これらの有機酸と、本発明の水溶性ポリマーとを併用すると、砥粒と酸化ケイ素膜との相互作用が大きくなり、かつ、窒化ケイ素膜に水溶性ポリマーが吸着しやすくなり保護膜が好適に形成されるためと推定される。

[0062] また、pH調整剤として、塩基性化合物を含有してもよい。塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、水酸化カリウム；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、エチレンジアミン等の有機アミンが挙げられる。

[0063] 本研磨剤のpHは5～8が好ましい。pHが8以下であると、窒化ケイ素膜の研磨速度がより抑制され、選択比が更に向上する。またpHが5以上であると、酸化ケイ素膜の研磨速度がより向上し、選択比が更に向上する。本研磨剤のpHは、中でも、5.2～7.8がより好ましい。

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0.005～2.0質量%とすることができ、0.01～1.5質量%が好ましく、0.01～0.3質量%がより好ましい。

[0064] 分散剤は砥粒を分散媒中に安定的に分散させるために用いるものであり、陰イオン性、陽イオン性、ノニオン性、両性の界面活性剤等が挙げられる。

また潤滑剤は、研磨剤の潤滑性を向上し、研磨速度の面内均一性を向上させるために必要に応じて用いられるモノであり、例えば、ポリエチレングリコール、ポリグリセリンなどの水溶性高分子が挙げられる。

[0065] 本研磨剤の調製方法は、媒体である水中に、砥粒と、水溶性ポリマーと、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、水溶性ポリマーの水溶液（研磨用添加液ともいう）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することが好ましい。この方法によれば、上記分散液および研磨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。

[0066] [研磨用添加液]

本発明に係る研磨用添加液は、上記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、水溶性ポリマーと、水と、を含み、前記水溶性ポリマーが、不飽和ジカルボン酸、その誘導体、およびそれらの塩から選択される少なくとも1つである単量体（A）と、単量体（A）以外の単量体（B）との共重合体であり、前記単量体（B）が、エチレン性二重結合を含み、酸性基を含まない単量体であり、前記水溶性ポリマーの酸価が200～4

50 mg KOH / g である。

[0067] 上記研磨用添加液を、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、窒化ケイ素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。

[0068] 上記研磨用添加液は、少なくとも水溶性ポリマーと、水と、を含むものであり、必要に応じて、更に、pH調整剤、凝集防止剤、分散剤、潤滑剤、粘度付与剤、粘度調整剤、防腐剤等を含んでいてもよい。なお、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。

なお、砥粒の分散液と研磨用添加液との2液に分け、これらを混合して研磨剤を調製する場合は、分散液における酸化セリウム粒子の濃度、および研磨用添加液における水溶性ポリマーの濃度を、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するすることができる。より具体的には、例えば、分散液における酸化セリウム粒子の濃度と、添加液における水溶性ポリマーの濃度をいずれも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。

[0069] 上記研磨用添加液において、水溶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。

[0070] [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。

[0071] 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窒化ケイ素膜と酸化ケイ素膜とが積層されたブランケットウェハ、およ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。

[0072] 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、スピコートで製膜されるＳＯＤ膜を使用することもできる。窒化ケイ素膜としては、シランまた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。

[0073] 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。

[0074] 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および研磨パッド２４は、半導体基板２１と同程度また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および研磨パッド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。

[0075] 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 ～ 50 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 ～ 40 kPa 程度がより好ましい。研磨定盤 23 および研磨ヘッド 22 の回転数は、50 ～ 500 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。

[0076] 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。

[0077] 本研磨方法によれば、研磨傷を抑制しながら、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素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。

[0078] 以下、本発明を実施例およ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。なお例 1 ～ 4 および例 8 ～ 12 が実施例であり、例 5 ～ 7 が比較例である。

[0079] [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。

[0080] <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：L A - 9 5 0) を使用して測定した。

[0081] <砥粒の凝集度>

粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上である粒子を粗大粒子とみなし、個数カウント型粒度分布測定装置（日本インテグリス合同会社製、装置名：AccuSizer 780）を用いて、温度を $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ に設定して粗大粒子数を 3 回測定し、その平均値を粗大粒子数とした。そして、例 1 の研磨剤の粗大粒子数に対する粗大粒子数の比を砥粒の凝集度とした。

[0082] <酸価>

J I S K 0070 : 1992 に記載の方法により測定した。

[0083] <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 $1.0\text{mL}/\text{min}$ カラム温度 40°C
- ・標準 PEO/PEG を用いた換算で算出

[0084] <選択比>

全自動CMP装置 FLEX 300X (荏原製作所製) を用いて評価した。研磨パッドは、2 層パッド (Rodel 社製 IC-1570)、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 21kPa 、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 $250\text{mL}/\text{分}$ とした。

選択比の評価のための研磨対象物として、12 インチシリコン基盤上に、テトラエトキシシランまたはモノシランを原料にプラズマ 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ウェハを使用した。また、同様

にCVDにより窒化ケイ素膜が成膜された窒化ケイ素膜付きウェハ（以下、これらを「ブランケットウェハ」という。）を用いた。

なお、ブランケットウェハ上に成膜された二酸化ケイ素膜と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。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、およ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（nm/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。

[0085] [水溶性ポリマー]

水溶性ポリマーA1：マレイン酸アンモニウム塩（単量体（A））と、スチレン（単量体（B））とを1：2（モル比）の比率で含む共重合体。Mwは8000、酸価は350mg KOH/g、Xは1である。なお、「マレイン酸アンモニウム塩」とは、マレイン酸の2つのカルボキシ基のうち少なくとも一方がアンモニウム塩となった化合物である（以下同じ）。

水溶性ポリマーA2：マレイン酸アンモニウム塩（単量体（A））と、スチレン（単量体（B））とを1：3（モル比）の比率で含む共重合体。Mwは10000、酸価は275mg KOH/g、Xは1である。

水溶性ポリマーA3：マレイン酸アンモニウム塩、およびマレイン酸のエステル誘導体のアンモニウム塩（単量体（A））と、スチレン（単量体（B））とを1：2（モル比）の比率で含む共重合体。Mwは5000～10000、酸価は220mg KOH/g、Xは0.7である。なお、「マレイン酸のエステル誘導体」とは、マレイン酸の2つのカルボキシ基のうち少なくとも一方がエステル化された化合物である。

水溶性ポリマーB：マレイン酸アンモニウム塩（単量体（A））と、スチレン（単量体（B））とを1：1（モル比）の比率で含む共重合体。Mwは8000、酸価は480mg KOH/g、Xは1である。

水溶性ポリマーC：マレイン酸モノエステルモノアンモニウム塩（単量体（A））と、スチレン（単量体（B））とを1：1（モル比）の比率で含む共重合体。ただし単量体（A）は少量のマレイン酸ジエステルを含んでいる。Mwは7000、酸価は180mg KOH/g、Xは0.4である。

水溶性ポリマーD：Mwが5000、酸価が約780mg KOH/gのポリアクリル酸を用いた。Xは1である。

[0086] [例1]

酸化セリウム粒子と、分散剤である分子量5000のポリアクリル酸アンモニウムとを、100：0.7の質量比になるように、脱イオン水に加えて攪拌しながら混合し、超音波分散、フィルタリングを施して、酸化セリウム粒子の濃度が10質量%、分散剤の濃度が0.07質量%の酸化セリウム粒子分散液を調製した。なお、酸化セリウム粒子の平均二次粒子径は0.11μmであった。

[0087] 次に、脱イオン水に、水溶性ポリマーAを研磨剤の全量に対して濃度が0.005質量%になるように加え、上記酸化セリウム分散液を研磨剤の全量に対して、酸化セリウム粒子の濃度が0.25質量%になるように加え、さらに2-ヒドロキシイソ酪酸を加えてpHが6.0になるよう調整して、研磨剤（1）を得た。なお、前記酸化セリウム粒子1つあたりのセリアの含有量の平均値は、95質量%以上であった。

[0088] [例2～例7]

例1において、水溶性ポリマー、pH調整剤、目標pHを表1のように変更した以外は、例1と同様にして、研磨剤（2）～（7）を得た。

[0089] 例1～7で得られた研磨剤（1）～（7）の選択比と、研磨剤中の砥粒の凝集度を上記の方法により測定した。結果を表1に示す。

[0090]

[表1]

表1			例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
研磨剤	水溶性 ポリマー	種類	A1	A1	A2	A3	B	C	D
		Mw[g/mol]	8000	8000	10000	5000～ 10000	8000	7000	5000
		X	1	1	1	0.7	1	0.4	1
	pH調整剤		2-ヒドロキシ イソ酪酸	コハク酸	マレイン酸	アズピン酸	2-ヒドロキシ イソ酪酸	2-ヒドロキシ イソ酪酸	モノエタノール アミン
	pH		6	5.8	5.8	5.8	6	7.4	6
評価	選択比		53	58	100	46	17	45	16
	粗大粒子数 (例1に対する比)		1	0.6	1.3	1.6	0.6	3	1.6

[0091] 水溶性ポリマーとして酸価の高いポリマーB又はポリマーDを用いた例5及び例7の研磨剤は、粗大粒子数は抑制されるものの、選択比が20以下と低いものであった。一方、水溶性ポリマーとして酸価の高いポリマーCを用いた例6の研磨剤は粗大粒子数が例1に対して2倍を超えており砥粒の凝集が認められた。これらに対し、酸価が200～450mg KOH/gの水溶性ポリマーを用いた例1～例4の研磨剤は、高い選択比（例えば20以上）と、砥粒凝集の抑制（例えば粗大粒子数が2以下）とを同時に達成できることが示された。このように、単量体（A）と、単量体（A）以外の単量体（B）との共重合体であって、酸価が200～450mg KOH/gの水溶性ポリマーを用いた本発明の研磨剤は、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜との選択比が高く、研磨傷の原因となる砥粒の凝集が抑制されることが示された。

[0092] [例8～例12]

例1において、pH調整剤の種類を表2に示す通り変更した以外は、例1と同様にして、研磨剤（8）～（12）を得た。

例1、および例8～例12で得られた研磨剤（1）、研磨剤（8）～（12）の二酸化ケイ素膜の研磨速度（O×レート）と、選択比を上記の方法により測定した。結果を表2に示す。なお表2中の「選択比」は例12の選択比に対する比の値を記載している。

[0093]

[表2]

表2

		例1	例8	例9	例10	例11	例12
研磨剤	水溶性ポリマー	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	pH調整剤	2-ヒドロキシ イソ酪酸	コハク酸	マレイン酸	ピコリン酸	アジピン酸	クエン酸
	pH	6	6	6	6	6	6
評価	Oxレート	2000	2300	1800	1400	2100	1500
	選択比	1.2	1.6	1.7	1.2	1.7	1

[0094] pH調整剤として有機酸を用いた、例1および例8～例12の研磨剤はいずれも二酸化ケイ素膜の研磨速度に優れ、選択比も高いものであった。中でも有機酸がモノカルボン酸またはジカルボン酸である例1および例8～例11の研磨剤は更に選択比が高いことが示された。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明によれば、例えば、酸化ケイ素を含む被研磨面のCMPにおいて、研磨傷抑制しながら、酸化ケイ素膜と窒化ケイ素膜との高い選択比を達成することができる。したがって、本発明の研磨剤および研磨方法は、半導体デバイス製造におけるSTI用絶縁膜の平坦化に適している。

[0096] この出願は、2022年1月28日に出願された日本出願特願2022-11486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

[0097] 1…シリコン基板、2…窒化ケイ素膜、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、水溶性ポリマーと、水と、を含み、
前記水溶性ポリマーが、不飽和ジカルボン酸、その誘導体、およびそれらの塩から選択される少なくとも1つである単量体（A）と、単量体（A）以外の単量体（B）との共重合体であり、
前記単量体（B）が、エチレン性二重結合を含み、酸性基を含まない単量体であり、
前記水溶性ポリマーの酸価が200～450mg KOH/gである、研磨剤。
- [請求項2] 以下の式（1）から求められるXが0.5以上である、請求項1に記載の研磨剤。
$$X = (\text{前記水溶性ポリマー中のCOOHおよびCOO}^- \text{の数}) / (\text{前記水溶性ポリマー中のCOOH、COO}^- \text{およびCORの数}) \quad \cdot \cdot (1)$$

ただし、Rは置換基である。
- [請求項3] 前記単量体（A）が、不飽和ジカルボン酸、およびその塩から選択される少なくとも1つである、請求項1または2に記載の研磨剤。
- [請求項4] 更にpH調整剤を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨剤。
- [請求項5] 前記pH調整剤が、酸を含む、請求項4に記載の研磨剤。
- [請求項6] 前記酸が、1～2個のカルボキシ基を有する有機酸を含む、請求項5に記載の研磨剤。
- [請求項7] 前記有機酸が、酢酸、グルコン酸、乳酸、ピコリン酸、リンゴ酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸および2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸から選択される少なくとも1つを含む、請求項6に記載の研磨剤。
- [請求項8] 前記不飽和ジカルボン酸が、マレイン酸、イタコン酸およびフマル

酸から選ばれる少なくとも1つを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の研磨剤。

[請求項9] 前記単量体（B）が、環構造を有する単量体、および炭素数3～7のオレフィンから選ばれる少なくとも1つを含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の研磨剤。

[請求項10] 前記単量体（B）が、スチレン、N-ビニルピロリドン、4-ビニルピリジンおよびイソブチレンから選ばれる少なくとも1つを含む、請求項9に記載の研磨剤。

[請求項11] 前記単量体（B）が、スチレンまたはイソブチレンを含む、請求項9または10に記載の研磨剤。

[請求項12] 前記水溶性ポリマーの重量平均分子量が1万以下である、請求項1～11のいずれか1項に記載の研磨剤。

[請求項13] pHが5～8である、請求項1～12のいずれか1項に記載の研磨剤。

[請求項14] 水溶性ポリマーと、水と、を含み、
前記水溶性ポリマーが、不飽和ジカルボン酸、その誘導体、およびそれらの塩から選択される少なくとも1つである単量体（A）と、単量体（A）以外の単量体（B）との共重合体であり、
前記単量体（B）が、エチレン性二重結合を含み、酸性基を含まない単量体であり、
前記水溶性ポリマーの酸価が200～450mg KOH/gである、研磨剤用添加液。

[請求項15] 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、前記研磨剤として請求項1～13のいずれか1項に記載の研磨剤を使用し、半導体基板の酸化ケイ素を含む被研磨面を研磨する研磨方法。