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] 本発明は、酸化珪素膜用研磨液組成物、これを調製するための研磨キット及び酸化珪素膜研磨用添加剤組成物、並びに当該酸化珪素膜用研磨液組成物を用いた半導体装置の製造方法及び凹凸段差面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技術が必須の技術となっている。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ようになってきている。

[0004] 特許文献１には、酸化珪素膜の高研磨速度の確保とスクラッチ低減を目的として、特定のベタイン構造化合物又は当該ベタイン構造化合物の重合体を含むＣＭＰ用の研磨剤が開示されている。特許文献２には、タングステン等の金属成分の研磨に適したＣＭＰ組成物であって、第４級アンモニウム化合物（例えば第４級アンモニウム置換ポリマー）等のアミノ化合物を含む組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００９－２６０２３６号公報

特許文献2：特開２０１５－１９５３９１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献１等に開示された従来の酸化珪素膜用の研磨液組成物を用いる場合よりも、より高速で酸化珪素膜を研磨可能とする研磨剤組成物の提供が望まれている。

[0007] 本発明は、酸化珪素膜を高速で研磨可能な酸化珪素膜用研磨液組成物、これを調製するための研磨キット及び酸化珪素膜研磨用添加剤組成物、並びに当該酸化珪素膜用研磨液組成物を用いた半導体装置の製造方法及び凹凸段差面の研磨方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物は、酸化セリウム粒子と、水溶性高分子化合物と、水系媒体と、を含み、前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、酸化珪素膜用研磨液組成物に関する。

[0009] 本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を調製するための研磨液キットは、

酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した第１液と、

前記第１液が収納された容器とは別の容器に収納され、水系媒体を含む第２液とを含み、

前記第１液及び前記第２液のうちのいずれか一方又は双方が、水溶性高分子化合物を更に含有し、

前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、研磨液キットに関する。

[0010] 本発明の酸化珪素膜研磨用添加剤組成物は、酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した分散液とともに使用される、酸化珪素膜研磨用添加剤組成物であって、

水系媒体と、前記水系媒体に溶解された水溶性高分子化合物とを含み、

前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、酸化珪素膜研磨用添加剤組成物に関する。

[0011] 本発明の半導体装置の製造方法は、本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含む。

[0012] 本発明の酸化珪素膜の研磨方法は、本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含み、前記酸化珪素膜は、半導体装置の製造過程で形成される絶縁膜である。

発明の効果

[0013] 本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物、研磨キット、又は酸化珪素膜研磨用添加剤組成物を用いて調製される本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を、酸化珪素膜の研磨に使用すれば、酸化珪素膜を高速研磨できる。したがって、本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いる、半導体装置の製造方法及び酸化珪素膜の研磨方法は、半導体装置の生産性の向上に寄与し得る。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は、一態様において、酸化セリウム粒子と、水溶性高分子化合物と、水系媒体と、を含み、前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、酸化珪素膜用研磨液組成物である。本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物（以下、「本発明の研磨液組成物」と略称する場合もある。）を、酸化珪素膜の研磨に使用すれば、酸化珪素膜を高速で研磨できる。

[0015] 本願において、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。前記ベタイン構造は、前記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。また、カルボベタインホモポリマーとは、カルボベタイン構造を含む構成単位を含むホモポリマーであり、カルボベタイン構造とは、ベタイン構造の負電荷が、解離したカルボキシ基によるもので

ある。スルホベタインホモポリマーとは、スルホベタイン構造を含む構成単位を含むホモポリマーであり、スルホベタイン構造とは、ベタイン構造の負電荷が、解離したスルホン酸基によるものである。

[0016] ［酸化セリウム粒子］

本発明の研磨液組成物は、研磨砥粒として酸化セリウム粒子（CeO_2粒子）を含有する。前記酸化セリウム粒子の製法については、特に制限はなく、湿式合成にて得られたセリウム化合物を焼成、粉砕して得られる粉砕酸化セリウム、ゾルゲル法などのビルドアッププロセスで得られるコロイダル酸化セリウム等が、上記酸化セリウム粒子として使用できる。本発明において、酸化セリウム粒子は、酸化セリウムを主成分とする複合酸化物粒子等であってもよい。

[0017] 本発明の研磨液組成物に含まれる前記酸化セリウム粒子の含有量は、酸化珪素膜の研磨速度向上の観点から、０．０１質量％以上が好ましく、０．０５質量％以上がより好ましく、０．１質量％以上が更に好ましく、０．１５質量％以上が更により好ましく、０．２質量％以上が更により好ましく、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、８質量％以下がより好ましく、７質量％以下が更に好ましく、６質量％以下が更により好ましく、５質量％以下が更により好ましい。

[0018] 酸化セリウム粒子の平均一次粒子径は、酸化珪素膜の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、１５ｎｍ以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生抑制の観点から、３００ｎｍ以下が好ましく、２５０ｎｍ以下がより好ましく、２００ｎｍ以下が更に好ましい。

[0019] ここで、平均一次粒子径（ｎｍ）は、ＢＥＴ（窒素吸着）法によって算出される比表面積Ｓ（m^2／ｇ）を用いて下記式で算出される粒径（真球換算）を意味する。

平均一次粒子径（ｎｍ）＝８２０／Ｓ

[0020] 本発明の研磨液組成物に含まれる前記酸化セリウム粒子の平均結晶子径は、酸化珪素膜の研磨速度確保の観点から、５ｎｍ以上が好ましく、１０ｎｍ

以上がより好ましく、１５ｎｍ以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生抑制の観点から、１００ｎｍ以下が好ましく、８０ｎｍ以下がより好ましく、５０ｎｍ以下が更に好ましい。

[0021] 本発明の研磨液組成物に含まれる前記酸化セリウム粒子の体積平均粒子径（Ｄ５０）は、研磨速度向上の観点から、１０ｎｍ以上が好ましく、２０ｎｍ以上がより好ましく、３０ｎｍ以上が更に好ましく、５０ｎｍ以上が更により好ましく、そして、研磨傷発生抑制の観点から、５００ｎｍ以下が好ましく、４００ｎｍ以下がより好ましく、３００ｎｍ以下が更に好ましい。

[0022] ここで、体積平均粒子径（Ｄ５０）は、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して５０％になる粒径を意味する。体積平均粒子径（Ｄ５０）は、各々、レーザー回折／散乱式粒度分布計（例えば、商品名ＬＡ－９２０、堀場製作所製）で測定して得られる。

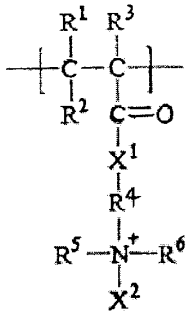
[0023] ［ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物］

本発明の研磨液組成物は、研磨速度向上の観点から、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）（以下、「高分子Ｘ」と略称する場合もある。）を含む。ここで、「水溶性」とは、水（２０℃）に対して２ｇ／１００ｍＬ以上の溶解度を有することをいう。高分子Ｘとしては、研磨速度向上の観点から、ベタイン構造を含む構成単位を含むホモポリマー（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）、ベタイン構造を含む構成単位を含むコポリマーが挙げられるが、好ましくは、下記構成単位Ａを含むホモポリマー又はコポリマーである。

[0024] （構成単位Ａ）

高分子Ｘは、研磨速度向上の観点から、構成単位Ａとして、好ましくは下記式（１）で表される構成単位を含む。構成単位Ａは、例えば、ベタイン基を含む不飽和単量体を由来とする構成単位である。

[化1]



(1)

[0025] 前記式（１）中、

R^1～R^3：同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基

R^4：炭素数１以上４以下のアルキレン基、又は－Y^1－ＯＰO_3^-－Y^2－

Y^1、Y^2：同一又は異なって、炭素数１以上４以下のアルキレン基

R^5、R^6：同一又は異なって、炭素数１以上４以下の炭化水素基

X^1：Ｏ又はＮR^7

R^7：水素原子又は炭素数１以上４以下の炭化水素基

X^2：炭素数１以上４以下の炭化水素基、－$R^{17}SO_3^-$、又は－$R^{18}COO^-$

R^{17}、R^{18}：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。

ただし、X^2は、R^4が炭素数１以上４以下のアルキレン基のとき、－$R^{17}SO_3^-$、又は－$R^{18}COO^-$であり、R^4が－Y^1－ＯＰO_3^-－Y^2－のとき、炭素数１以上４以下の炭化水素基である。

[0026] R^1及びR^2は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及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。

[0027] R^3は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及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。

[0028] X^1は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、Ｏ（酸素原子）が好ましい。

[0029] R^4は、研磨速度向上の観点から、炭素数２又は３のアルキレン基、又は－Y^1－ＯＰO_3^-－Y^2－が好ましく、炭素数２のアルキレン基、又は－Y^1－ＯＰ

O_3^-－Y^2－がより好ましく、－Y^1－OPO_3^-－Y^2－が更に好ましく、そして、不飽和単量体の入手容易性及び単量体の重合性の観点からは、炭素数２のアルキレン基が好ましい。

[0030] Y^1、Y^2は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及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。

[0031] R^5、R^6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、それぞれ、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0032] X^2は、R^4が炭素数１以上４以下のアルキレン基のとき、－$R^{17}SO_3^-$、又は－$R^{18}COO^-$であり、研磨速度向上の観点から、－$R^{18}COO^-$が好ましい。X^2は、R^4が－Y^1－OPO_3^-－Y^2－のとき、炭素数１以上４以下の炭化水素基であり、研磨速度向上の観点から、メチル基がより好ましい。

[0033] R^{17}の炭素数は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、１以上３以下が好ましく、２以上３以下がより好ましい。R^{18}の炭素数は、不飽和単量体の入手容易性の観点、単量体の重合性の観点及び研磨速度向上の観点から、１以上３以下が好ましく、１以上２以下がより好ましい。

[0034] 構成単位Ａのベタイン構造は、研磨速度向上の観点から、好ましくは、スルホベタイン構造、カルボベタイン構造、又はホスホベタイン構造であり、より好ましくはカルボベタイン構造、又はホスホベタイン構造であり、更に好ましくはホスホベタイン構造である。尚、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り、スルホベタイン構造及びカルボベタイン構造については上記の通りである。

[0035] 構成単位Ａとしては、研磨速度向上の観点から、好ましくは、スルホベタインメタクリレート、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、及びカルボキシベタインメタクリレートから選ばれる少なくとも１種の単量体に由来する構成単位が好ましく、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリ

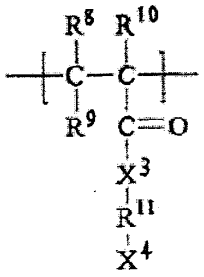
ン及びカルボキシベタインメタクリレートから選ばれる少なくとも１種の単量体に由来する構成単位がより好ましく、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンに由来する構成単位が更に好ましい。

[0036] （構成単位Ｂ）

高分子Ｘが、構成単位Ａ以外の構成単位Ｂを更に含むコポリマーである場合、研磨速度向上の観点から、構成単位Ｂは、好ましくは、研磨液組成物中において、カチオン性を呈する、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、及びこれらの塩のうちの少なくとも１つの基を含む構成単位である。これらの基を構成する窒素原子は、好ましくはアルキレン基（但し、前記アルキレン基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）の炭素原子に隣接し、より好ましくは炭素が２以上のアルキレン基（但し、前記アルキレン基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）の炭素原子に隣接している。構成単位Ｂは、研磨速度向上の観点から、好ましくは第２級アミノ基、第３級アミノ基、第４級アンモニウム基、及びこれらの塩のうちの少なくとも１つの基を含み、より好ましくは、第４級アンモニウム基、及びその塩うちの少なくとも１つの基を含む。前記高分子Ｘが、ベタイン構造を含む構成単位Ａと研磨液組成物中でカチオン性を呈する構成単位Ｂとを含む共重合体であると、構成単位Ａが、酸化珪素膜の親水化に寄与して酸化セリウム粒子が酸化珪素膜表面に効率良く供給されるとともに、構成単位Ｂが、負電荷を帯びた酸化珪素膜への前記高分子Ｘへの吸着、延いては、酸化珪素膜の親水化を促すことにより、酸化珪素膜の研磨速度が向上するものと推察される。

[0037] 構成単位Ｂとしては、研磨速度向上の観点から、例えば、下記式（２）で表される構成単位が好ましい。

[化2]



(2)

[0038] ただし、式（２）中、

R^8～R^{10}：同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基

X^3：Ｏ又はNR^{19}

R^{19}：水素原子又は炭素数１以上４以下の炭化水素基

R^{11}：炭素数１以上２２以下のアルキレン基（ただし、前記アルキレン基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）

X^4：$N^+R^{12}R^{13}R^{14}$又は$NR^{15}R^{16}$

R^{12}～R^{14}：同一又は異なって、炭素数１以上４以下の炭化水素基

R^{15}～R^{16}：同一又は異なって、水素原子又は炭素数１以上４以下の炭化水素基

を示す。

[0039] R^8及びR^9は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及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。

[0040] R^{10}は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及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。

[0041] X^3は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、Ｏが好ましい。

[0042] X^4は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、$N^+R^{12}R^{13}R^{14}$が好ましく、R^{12}～R^{14}は、同様の観点から、それぞれ、同一又は異なって、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。構成単位Ｂは、中和された塩の形態を取ってもよい。対イオンとしては、塩化物イオン等のハロゲンイオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イ

オン等が挙げられ、入手性の観点から塩化物イオンが好ましい。

[0043] R^{11}は、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、炭素数１以上２２以下のアルキレン基（ただし、前記炭化水素基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）が好ましく、前記アルキレン基の炭素数は、同様の観点から、２以上が好ましく、３以下が好ましく、そして、３がより好ましい。

[0044] 構成単位Ｂとしては、不飽和単量体の入手容易性、単量体の重合性及び研磨速度向上の観点から、構造中に１級アミン、２級アミン、３級アミンを有するメタクリレート等のアミノ基を有する不飽和単量体、構造中に４級アンモニウムカチオンを有するメタクリレート等のカチオン基を有する不飽和単量体、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種の単量体に由来する構成単位がより好ましく、ＴＨＭＰＡ、ＭＯＥＡ及びＭＯＥＤＥＡから選ばれる少なくとも１種の単量体に由来する構成単位が更に好ましく、ＴＨＭＰＡに由来する構成単位が更により好ましい。

[0045] （構成単位Ｂと構成単位Ａのモル比）

高分子Ｘにおける構成単位Ｂと構成単位Ａのモル比（構成単位Ｂ／構成単位Ａ）は、研磨速度向上の観点から、好ましくは９０／１０以下、より好ましくは７０／３０以下、更に好ましくは４０／６０以下であり、同様の観点から、好ましくは５／９５以上、より好ましくは１５／８５以上である。

[0046] （構成単位Ａ及び構成単位Ｂ以外の構成単位）

高分子Ｘは、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位Ａ及び構成単位Ｂ以外の構成単位を含有してもよい。構成単位Ａ及び構成単位Ｂ以外の構成単位としては、スチレン等の疎水性不飽和単量体に由来する構成単位が好ましい。

[0047] 高分子Ｘ中の構成単位Ａ及び構成単位Ｂの合計の含有量は、好ましくは９９質量％以上、より好ましくは９９．５質量％以上、更に好ましくは９９．９質量％以上、より更に好ましくは９９．９５質量％以上であり、１００質量％であってもよい。

[0048] （高分子Ｘの重量平均分子量）

高分子Ｘの重量平均分子量は、研磨速度向上の観点から、好ましくは１，０００以上、より好ましくは５，０００以上、更に好ましくは１０，０００以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは３，０００，０００以下、より好ましくは２，０００，０００以下、更に好ましくは１，０００，０００以下である。尚、高分子Ｘの重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0049] （高分子Ｘの含有量）

研磨液組成物における高分子Ｘの含有量は、研磨速度向上の観点から、好ましくは０．０００５質量％以上、より好ましくは０．００１質量％以上、更に好ましくは０．００２質量％以上、更により好ましくは０．００３質量％以上、更により好ましくは０．００５質量％以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは１．０質量％以下、より好ましくは０．７質量％以下、更に好ましくは０．４質量％以下、更により好ましくは０．２質量％以下、更により好ましくは０．０８質量％以下である。

[0050] 研磨液組成物における酸化セリウム粒子と高分子Ｘの質量比（酸化セリウム粒子/高分子Ｘ）は、研磨速度向上の観点から、好ましくは０．１以上、より好ましくは１．０以上、更に好ましくは５．０以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは５００以下、より好ましくは２００以下、更に好ましくは８０以下である。

[0051] ［水系媒体］

本発明の研磨液組成物は、媒体として、水系媒体を含有する。水系媒体としては、水、及び水と水に可溶な溶媒との混合物が挙げられる。前記水に可溶な溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコ

ールが挙げられ、酸化珪素膜の研磨の際の安全性向上の観点からエタノールが好ましい。また、前記水系媒体としては、半導体装置の品質向上、及び揮発性が低いことによる研磨液組成物のハンドリング性の向上並びに酸化珪素膜の研磨の際の安全性向上の観点から、イオン交換水、蒸留水、超純水等の水がより好ましい。

[0052] 本発明の研磨液組成物における水系媒体の含有量は、酸化セリウム粒子、高分子Ｘ及び下記任意成分を除いた残余とすることができる。

[0053] ［任意成分］

本発明の研磨液組成物は、研磨速度向上の効果を損なわない範囲で、その他の成分を含有することができる。その他の成分としては、ｐＨ調整剤、高分子Ｘ以外の研磨助剤、窒化珪素研磨抑制剤、増粘剤、分散剤、防錆剤、塩基性物質、界面活性剤等が挙げられる。これらの任意成分の含有量は、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、研磨速度の確保の観点から、５質量％以下が好ましく、３質量％以下がより好ましく、２質量％以下が更に好ましい。

[0054] 前記ｐＨ調整剤としては、例えば、酸性化合物、アルカリ化合物及びこれらの塩等が挙げられる。前記酸性化合物の塩としては、好ましくは、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及びアミン塩から選ばれる少なくとも１種であり、より好ましくは、アンモニウム塩である。塩基性化合物が塩の形態を取る場合の対イオンとしては、好ましくは水酸化物イオン、塩化物イオン及びヨウ化物イオンから選ばれる少なくとも１種であり、より好ましくは水酸化物イオン及び塩化物イオンから選ばれる少なくとも１種である。

[0055] 酸性化合物としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸；酢酸、シュウ酸、クエン酸、及びリンゴ酸等の有機酸；等が挙げられる。なかでも、汎用性の観点から、塩酸、硝酸及び酢酸から選ばれる少なくとも１種が好ましく、塩酸及び酢酸から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

[0056] アルカリ化合物としては、例えば、アンモニア、及び水酸化カリウム等の

無機アルカリ化合物；アルキルアミン、及びアルカノールアミン等の有機アルカリ化合物；等が挙げられる。なかでも、半導体基板の品質向上の観点から、アンモニア及びアルキルアミンから選ばれる少なくとも１種が好ましく、アンモニアがより好ましい。

[0057] 前記高分子Ｘ以外の研磨助剤としては、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤等が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルエーテル酢酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、及びアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリアクリルアミド等のノニオン性ポリマー、及びポリオキシアルキレンアルキルエーテル等が挙げられる。当該研磨助剤は、分岐高分子、又は架橋高分子であってもよいが、本発明の研磨液組成物には、研磨速度向上の観点から、分岐高分子及び架橋高分子を含まないことが好ましい。

[0058] 本発明の研磨液組成物が、窒化珪素膜上の酸化珪素膜の研磨に使用される場合、当該研磨液組成物は、一態様として、窒化珪素膜の研磨を抑制する研磨助剤として、アニオン性高分子化合物Ｙ（以下、「高分子Ｙ」ともいう）を含有することが好ましい。高分子Ｙを含む本発明の研磨液組成物の一例では、酸化珪素膜を高速研磨し且つ窒化珪素膜の研磨を抑制可能として高い研磨選択性を実現できる。したがって、当該研磨液組成物を用いる、半導体装置の製造方法及び酸化珪素膜の研磨方法は、半導体装置の品質向上及び生産性の向上に寄与し得る。

[0059] 高分子Ｙのアニオン性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、ホスホン酸基等が挙げられ、好ましくは、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基が挙げられる。これらのアニオン性基は中和された塩の形態を取ってもよい。アニオン性基が塩の形態を取る場合の対イオンとしては、金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン等が挙げられ、半導体装置の品質向上の観点から、アンモニウムイオンが好ましい。

[0060] 高分子Ｙとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルホス

ホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、（メタ）アクリル酸とモノメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体、アニオン基を有する（メタ）アクリレートとモノメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体、アルキル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸とモノメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体、（メタ）アクリル酸と２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）との共重合体、これらのアルカリ金属塩、及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも１種が挙げられ、半導体基板の品質向上の観点から、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリル酸、（メタ）アクリル酸と２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）との共重合体及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも１種が好ましく、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、（メタ）アクリル酸と２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）との共重合体及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

[0061] 高分子Ｙの重量平均分子量は、研磨速度の確保及び窒化珪素膜の方が酸化珪素膜よりも研磨されにくいという研磨の選択性（研磨選択性）の向上の観点から、１，０００以上が好ましく、３，０００以上がより好ましく、５，０００以上が更に好ましく、そして、５５０万以下が好ましく、１００万以下がより好ましく、１０万以下が更に好ましい。高分子Ｙの重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0062] 本発明の研磨液組成物中の高分子Ｙの含有量は、研磨速度の確保及び研磨選択性の向上の観点から、０．００１質量％以上が好ましく、０．００１５質量％以上がより好ましく、０．００２５質量％以上が更に好ましく、そして、５質量％以下が好ましく、３質量％以下がより好ましく、２質量％以下が更に好ましい。

[0063] 本発明の研磨液組成物中の酸化セリウム粒子の含有量に対する高分子Ｙの含有量の比（酸化セリウム粒子／高分子Ｙ）は、酸化珪素膜の研磨速度の確

保及び研磨選択性の向上の観点から、０．０５以上が好ましく、０．０８以上がより好ましく、０．１２以上が更に好ましく、そして、５００以下が好ましく、２５０以下がより好ましく、１５０以下が更に好ましい。

[0064] ［研磨液組成物］

本発明の研磨液組成物は、酸化セリウム粒子及び水系媒体を含む分散液（スラリー）と、高分子Ｘと、必要に応じてその他の任意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、本発明の研磨液組成物は、酸化セリウム粒子及び水系媒体を含むスラリー、高分子Ｘと水系媒体とを含む高分子水溶液と、必要に応じてその他の任意成分を配合してなるものである。本発明において「配合する」とは、酸化セリウム粒子、高分子Ｘ及び水系媒体、並びに必要に応じてその他の任意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。本発明の研磨液組成物の製造方法における各成分の配合量は、上述した本発明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。

[0065] 本発明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。

[0066] 本発明の研磨液組成物のｐＨは、研磨速度向上の観点から、好ましくは２．５以上、より好ましくは３．０以上、更に好ましくは３．５以上、更により好ましくは４．０以上、更により好ましくは５．５以上であり、保存安定性の観点から好ましくは１２．０以下、より好ましくは１１．５以下、更に好ましくは１１．０以下である。本発明の研磨液組成物が、窒化珪素膜上の酸化珪素膜の研磨に使用される場合、本発明の研磨液組成物のｐＨは、酸化珪素膜の研磨速度の確保及び研磨選択性の向上の観点から、好ましくは２．５以上、より好ましくは３．０以上、更に好ましくは３．５以上、更により好ましくは４．０以上、更により好ましくは５．５以上であり、そして、好

ましくは９．５以下、より好ましくは８．０以下、更に好ましくは７．５以下である。本発明において、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した値である。本発明の研磨液組成物のｐＨは、具体的には、実施例に記載の方法で測定できる。

[0067] 本発明の「研磨液組成物中の各成分の含有量」とは、研磨液組成物を研磨に使用する時点での前記各成分の含有量をいう。本発明の研磨液組成物は、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、必要に応じて前述の水系媒体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。

[0068] ［被研磨膜］

本発明の研磨液組成物を用いれば、酸化珪素膜の高速研磨が可能であるので、３次元的に記録素子が配置された３次元ＮＡＮＤ型フラッシュメモリ等を構成する酸化珪素膜の研磨や、半導体装置等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に好適に使用できる。

[0069] ［研磨液キット］

本発明は、他の態様において、研磨液組成物を製造するための研磨液キット（２液型研磨液組成物）である。当該研磨液キットは、例えば、酸化セリウム粒子が水系媒体に分散された酸化セリウム粒子分散液（第１液）と、その残余（第２液）とから構成され、各々が別の容器に収容され、相互に混合されていない状態で保存されており、使用時に混合される。

[0070] 酸化セリウム粒子分散液（第１液）と、その残余（第２液）とから構成され、各々が別の容器に収容され、相互に混合されていない状態で保存されており、使用時に混合される。高分子Ｘは、第１液及び第２液のうちのいずれか一方又は双方に含まれていてもよい。前記第１液及び第２液には、各々、必要に応じて任意成分として、上記した［任意成分］が含まれていても良い。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。

[0071] 第１液及び第２液における各成分の含有量は、第１液と第２液とを混合した際に、研磨液組成物を研磨に使用する時点での研磨液組成物における好ましい含有量となるように設定してもよいし、第１液と第２液と水とを混合した際に、研磨液組成物を研磨に使用する時点での研磨液組成物における好ましい含有量となるように設定してもよい。

[0072] ［酸化珪素膜研磨用添加剤組成物］

本発明は、他の態様において、酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した分散液（第１液）と共に使用され、水系媒体と、水系媒体に溶解された高分子Ｘを含む酸化珪素膜研磨用添加剤組成物（以下、「添加剤組成物」と略称する。）に関する。添加剤組成物には、必要に応じて任意成分として、上記した［任意成分］が含まれていても良い。添加剤組成物は、添加剤組成物とは別に供給される酸化セリウム粒子の水分散液と、使用時に混合され、必要に応じて水系媒体や任意成分が混合されることにより、酸化珪素膜の研磨速度の向上が可能な研磨液組成物が得られる。

[0073] 添加剤組成物における、高分子Ｘの含有量は、添加剤組成物の濃縮化の観点から、好ましくは０．００５質量％以上、より好ましくは０．０１質量％以上、更に好ましくは０．０３質量％以上であり、そして、酸化セリウム粒子の水分散液との混合時の取り扱い容易性の観点から、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、更に好ましくは５質量％以下である。

[0074] ［半導体装置の製造方法］

本発明は、他の態様において、本発明の研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜の窒化珪素膜と接する面の反対面、例えば、酸化珪素膜の凹凸段差面を研磨する工程（以下、「本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程」ともいう）を含む、半導体装置の製造方法（以下、「本発明の半導体基板の製造方法」ともいう。）に関する。本発明の半導体装置の製造方法によれば、酸化珪素膜の高速研磨が可能であるので、半導体装置を効率よく製造できるという効果が奏されうる。

[0075] 酸化珪素膜の凹凸段差面は、例えば、酸化珪素膜を化学気相成長法等の方法で形成した際に酸化珪素膜の下層の凹凸段差に対応して自然に形成されものであってもよいし、リソグラフィー法等を用いて凹凸パターンを形成することにより得られたものであってもよい。

[0076] 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。

[0077] 本発明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、３０～２００ｒ／分、被研磨基板の回転数は、例えば、３０～２００ｒ／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。

[0078] 本発明の研磨液組成物を用いた研磨工程において、用いられる研磨パッド

の材質等については、従来公知のものが使用できる。研磨パッドの材質としては、例えば、硬質発泡ポリウレタン等の有機高分子発泡体や無発泡体等が挙げられるが、なかでも、硬質発泡ポリウレタンが好ましい。

[0079] ［酸化珪素膜の研磨方法］

本発明は、他の態様において、本発明の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含み、前記酸化珪素膜は、半導体装置の製造過程で形成される絶縁膜である、酸化珪素膜の研磨方法（以下、本発明の研磨方法ともいう）に関する。前記工程において、例えば、窒化珪素膜上の酸化珪素膜を研磨する工程を含む。

[0080] 本発明の研磨方法を使用することにより、研磨速度を向上できるため、半導体装置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、上述した本発明の半導体装置の製造方法と同じようにすることができる。

[0081] 本願は、さらに下記発明を開示する。

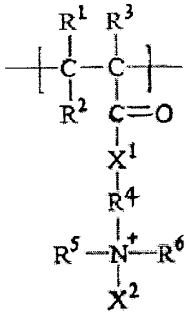
［１］ 酸化セリウム粒子と、水溶性高分子化合物と、水系媒体と、を含み、

前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、酸化珪素膜用研磨液組成物。

［２］ 前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む構成単位Ａと前記構成単位Ａ以外の構成単位であって第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、及びこれらの塩のうちの少なくとも１つの基を含む構成単位Ｂとを含んだ水溶性高分子化合物である、前記［１］に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［３］ 前記水溶性高分子化合物が、下記式（１）で表される構成単位ａを含んだ水溶性高分子化合物である前記［１］又は［２］に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[化3]



(1)

前記式（１）中、

R^1～R^3：同一又は異なって、水素原子、メチル基、又はエチル基

R^4：炭素数１以上４以下のアルキレン基、又は－Y^1－ＯＰO_3^-－Y^2－

Y^1、Y^2：同一又は異なって、炭素数１以上４以下のアルキレン基

R^5、R^6：同一又は異なって、炭素数１以上４以下の炭化水素基

X^1：Ｏ又はＮR^7

R^7：水素原子又は炭素数１以上４以下の炭化水素基

X^2：炭素数１以上４以下の炭化水素基、－R^{17}ＳO_3^-、又は－R^{18}ＣＯＯ$^-$

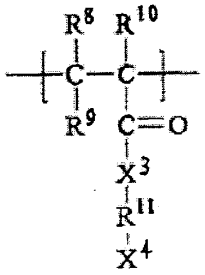
R^{17}、R^{18}：同一又は異なって、炭素数１以上４以下のアルキレン基

を示す。

ただし、X^2は、R^4が炭素数１以上４以下のアルキレン基のとき、－R^{17}ＳO_3^-、又は－R^{18}ＣＯＯ$^-$であり、R^4が－Y^1－ＯＰO_3^-－Y^2－のとき、炭素数１以上４以下の炭化水素基である。

［４］　前記水溶性高分子化合物が、下記式（２）で表される構成単位ｂを含んだ水溶性高分子化合物である、前記［２］又は［３］に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

[化4]



(2)

ただし、式（２）中、

R^8～R^{10}：同一又は異なって、水素原子、メチル基又はエチル基

X^3：Ｏ又はＮR^{19}

R^{19}：水素原子又は炭素数１以上４以下の炭化水素基

R^{11}：炭素数１以上２２以下のアルキレン基（ただし、前記アルキレン基の水素原子は水酸基で置換されていてもよい。）

X^4：$N^+R^{12}R^{13}R^{14}$又はＮ$R^{15}R^{16}$

R^{12}～R^{14}：同一又は異なって、炭素数１以上４以下の炭化水素基

R^{15}～R^{16}：同一又は異なって、水素原子又は炭素数１以上４以下の炭化水素基

を示す。

［５］　前記水溶性高分子化合物が、好ましくは、スルホベタイン構造、カルボベタイン構造、又はホスホベタイン構造を含む水溶性高分子化合物であり、より好ましくはカルボベタイン構造、又はホスホベタイン構造を含む水溶性高分子化合物であり、更に好ましくはホスホベタイン構造を含む水溶性高分子化合物である、前記［１］から［４］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［６］　前記構成単位Ａは、好ましくは、スルホベタインメタクリレート、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、及びカルボキシベタインメタクリレートから選ばれる少なくとも１種の単量体に由来する構成単位であり、より好ましくは、メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン及びカルボキシベタインメタクリレートから選ばれる少なくとも１種の単量体に

由来する構成単位であり、更に好ましくはメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンに由来する構成単位である、前記［２］に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［７］　前記構成単位Ｂが、好ましくは、第２級アミノ基、第３級アミノ基、第４級アンモニウム基、及びこれらの塩のうちの少なくとも１つの基を含み、より好ましくは、第４級アンモニウム基、及びその塩うちの少なくとも１つの基を含み、更に好ましくは、第４級アンモニウム基を含む、前記［２］に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［８］　前記構成単位Ｂは、好ましくは、構造中に１級アミン、２級アミン、３級アミンを有するメタクリレート等のアミノ基を有する不飽和単量体、構造中に４級アンモニウムカチオンを有するメタクリレート等のカチオン基を有する不飽和単量体、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種の単量体に由来する構成単位であり、より好ましくは、ＴＨＭＰＡ、ＭＯＥＡ及びＭＯＥＤＥＡから選ばれる少なくとも１種の単量体に由来する構成単位であり、更に好ましくは、ＴＨＭＰＡに由来する構成単位である、前記［２］に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［９］　前記水溶性高分子化合物における構成単位Ｂと構成単位Ａのモル比（構成単位Ｂ／構成単位Ａ）が、好ましくは９０／１０以下、より好ましくは７０／３０以下、更に好ましくは４０／６０以下であり、好ましくは５／９５以上、より好ましくは１５／８５以上である、前記［２］に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［10］　前記水溶性高分子化合物の重量平均分子量が、好ましくは１，０００以上、より好ましくは５，０００以上、更に好ましくは１０，０００以上であり、そして、好ましくは３，０００，０００以下、より好ましくは２

，０００，０００以下、更に好ましくは１，０００，０００以下である、前記［１］から［９］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［11］　前記研磨液組成物における前記水溶性高分子化合物の含有量が、好ましくは０．０００５質量％以上、より好ましくは０．００１質量％以上、更に好ましくは０．００２質量％以上、更により好ましくは０．００３質量％以上、更により好ましくは０．００５質量％以上であり、そして、好ましくは１．０質量％以下、より好ましくは０．７質量％以下、更に好ましくは０．４質量％以下、更により好ましくは０．２質量％以下、更により好ましくは０．０８質量％以下である、前記［１］から［10］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［12］　前記研磨液組成物における前記酸化セリウム粒子と前記水溶性高分子化合物の質量比（酸化セリウム粒子/水溶性高分子化合物）は、好ましくは０．１以上、より好ましくは１．０以上、更に好ましくは５．０以上であり、そして、好ましくは５００以下、より好ましくは２００以下、更に好ましくは８０以下である、前記［１］から［11］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［13］前記研磨液組成物に含まれる前記酸化セリウム粒子の含有量は、０．０１質量％以上が好ましく、０．０５質量％以上がより好ましく、０．１質量％以上が更に好ましく、０．１５質量％以上が更により好ましく、０．２質量％以上が更により好ましく、そして、１０質量％以下が好ましく、８質量％以下がより好ましく、７質量％以下が更に好ましく、６質量％以下が更により好ましく、５質量％以下が更により好ましい、前記［１］から［12］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［14］　更に、アニオン性高分子化合物を含む、前記［１］から［13］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［15］　前記アニオン性高分子化合物が、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、及びこれらの塩から選ばれるアニオン性基を含む、前記［14］に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［16］ 前記アニオン性高分子化合物は、好ましくは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、（メタ）アクリル酸とモノメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体、アニオン基を有する（メタ）アクリレートとモノメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体、アルキル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸とモノメトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体、（メタ）アクリル酸と２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）との共重合体、これらのアルカリ金属塩、及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも１種であり、より好ましくは、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリル酸、（メタ）アクリル酸と２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）との共重合体、及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも１種であり、更に好ましくは、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、（メタ）アクリル酸と２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）との共重合体、及びこれらのアンモニウム塩から選ばれる少なくとも１種である、前記［14］又は［15］に記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［17］ 前記アニオン性高分子化合物の重量平均分子量は、１，０００以上が好ましく、３，０００以上がより好ましく、５，０００以上が更に好ましく、そして、５５０万以下が好ましく、１００万以下がより好ましく、１０万以下が更に好ましい、前記［14］から［16］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［18］前記研磨液組成物に含まれる前記アニオン性高分子化合物の含有量が、０．００１質量％以上が好ましく、０．００１５質量％以上がより好ましく、０．００２５質量％以上が更に好ましく、そして、５質量％以下が好ましく、３質量％以下がより好ましく、２質量％以下が更に好ましい、前記［14］から［17］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［19］ 前記研磨液組成物に含まれる前記酸化セリウム粒子の含有量に対

する前記アニオン性高分子化合物の含有量の比（酸化セリウム粒子／アニオン性高分子化合物）は、０．０５以上が好ましく、０．０８以上がより好ましく、０．１２以上が更に好ましく、そして、５００以下が好ましく、２５０以下がより好ましく、１５０以下が更に好ましい、前記［14］から［18］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物。

［20］　前記［１］から［19］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含む、半導体装置の製造方法。

［21］　前記工程は、窒化珪素膜上の酸化珪素膜を研磨する工程である、前記［20］に記載の半導体装置の製造方法。

［22］　前記［１］から［19］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物を用いて、酸化珪素膜を研磨する工程を含み、前記酸化珪素膜は、半導体装置の製造過程で形成される絶縁膜である、酸化珪素膜の研磨方法。

［23］　前記工程は、窒化珪素膜上の酸化珪素膜を研磨する工程である、前記［22］に記載の酸化珪素膜の研磨方法。

［24］　前記［１］から［19］のいずれかに記載の酸化珪素膜用研磨液組成物の、酸化珪素膜の研磨のための使用。

［25］　酸化珪素膜用研磨液組成物を調製するための研磨液キットであって、

酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した第１液と、

前記第１液が収納された容器とは別の容器に収納され、水系媒体を含む第２液とを含み、

前記第１液及び前記第２液のうちのいずれか一方又は双方が、水溶性高分子化合物を更に含有し、

前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、研磨液キット。

［26］　酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した分散液とともに使用される、酸化珪素膜研磨用添加剤組成物であって、

水系媒体と、前記水系媒体に溶解された水溶性高分子化合物とを含み、

前記水溶性高分子化合物が、ベタイン構造を含む水溶性高分子化合物（但しカルボベタインホモポリマー、スルホベタインホモポリマーを除く）である、酸化珪素膜研磨用添加剤組成物。

実施例

[0082] １．研磨液組成物の調製

［実施例１～１２及び比較例１～８の研磨液組成物の調製］

酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した酸化セリウム粒子スラリーと、高分子Ｘ又はその比較対象物が水系媒体に溶解し、必要に応じてｐＨ調整剤が添加された高分子溶液とを混合して、実施例１～１２及び比較例１～８の研磨液組成物を調製した。但し、比較例１～２の研磨液組成物については、高分子Ｘの比較対象物は未添加である。ｐＨ調整剤には、１Ｎ塩酸水溶液又は１Ｎアンモニウム水溶液を用いた。実施例１～１２及び比較例１～８の研磨液組成物の２５℃におけるｐＨは表２に示した通りである。各研磨液組成物における、酸化セリウム粒子、高分子Ｘ及びその比較対象物の含有量は、各々、表２に記載の通りとした。

[0083] ［実施例１３～２９及び比較例９～１６の研磨液組成物の調製］

酸化セリウム粒子が水系媒体に分散した酸化セリウム粒子スラリーと、高分子Ｘ又はその比較対象物とアニオン性高分子化合物（高分子Ｙ）とが水系媒体に溶解し、必要に応じてｐＨ調整剤が添加された高分子溶液（添加剤組成物）とを混合して、実施例１３～２９及び比較例９～１６の研磨液組成物を調製した。但し、比較例９、１１の研磨液組成物については、高分子Ｘの比較対象物は未添加、比較例１０の研磨液組成物については、高分子Ｘの比較対象物及び高分子Ｙは未添加である。ｐＨ調整剤には、１Ｎ塩酸水溶液又は１Ｎアンモニウム水溶液を用いた。実施例１３～２９及び比較例９～１６の研磨液組成物の２５℃におけるｐＨは表３に示した通りである。各研磨液組成物における、酸化セリウム粒子、高分子Ｘ又はその比較対象物、高分子Ｙの含有量は、各々、表３に記載の通りとした。

[0084] 実施例１～２９及び比較例１～１６の研磨液組成物の調製に用いた酸化セリウム粒子の詳細は下記の通りである。

粉砕セリアＡ（粉砕セリア、平均一次粒子径＝３７．９ｎｍ，Ｄ５０＝１６５ｎｍ、平均結晶子径＝２３．２ｎｍ）

ＨＣ－６０（コロイダルセリア、ソルベイ・スペシャルケム・ジャパン社製、製品名ＺＥＮＵＳ ＨＣ-６０ 、平均一次粒子径６７．７ｎｍ，Ｄ５０＝１３７ｎｍ、平均結晶子径＝３７．６ｎｍ）

[0085] 実施例１～２９の研磨液組成物の調製に用いた、高分子Ｘ及びその比較対象物の構成モノマーの詳細は下記及び表１に示した通りである。

・ＭＰＣ：２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン

・ＳＢＭＡ：[２－(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチル－（３－スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド

・ＣＢＭＡ：N-（２-カルボキシエチル）-N-メタクリロキシエチル-N，N-ジメチルアンモニウムベタイン

・ＴＨＭＰＡ：Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルーＮ－（２－ヒドロキシー３－メタクリロイルオキシプロピル）－アンモニウムクロライド

・ＭＯＥＡ：メタクリル酸２－アミノエチル塩酸塩

・ＭＯＥＤＥＡ：メタクリル酸２－（ジエチルアミノ）エチル

[0086]

[表1]

構成モノマー	式(1)中の構造	式(2)中の構造
SBMA	$R^1=R^2=H$、$R^3=CH_3$、$R^4=C_2H_4$、$R^5=R^6=CH^3$、$X^1=O$、$X^2=-R^{17}SO_3^-$、$R^{17}=C_3H_6$	-
MPC	$R^1=R^2=H$、$R^3=CH_3$、$R^4=-Y^1-OPO_3^--Y^2-$、$Y^1=Y^2=C_2H_4$、$R^5=R^6=CH_3$、$X^1=O$、$X^2=CH_3$	-
THMPA	-	$R^8=R^9=H$、$R^{10}=CH_3$、$X_3=O$ $R^{11}=CH_2CH(OH)CH_2$ $X^4=N^+R^{12}R^{13}R^{14}$, $R^{12}=R^{13}=R^{14}=CH_3$
CBMA	$R^1=R^2=H$、$R^3=CH_3$、$R^4=C_2H_4$、$R^5=R^6=CH_3$、$X^1=O$、$X^2=-R^{18}COO^-$、$R^{18}=CH_2$	-
MOEA	-	$R^8=R^9=H$、$R^{10}=CH_3$、$X_3=O$ $R^{11}=C_2H_4$ $X^4=NR^{15}R^{16}$ $R^{15}=R^{16}=H$
MOEDEA	-	$R^8=R^9=H$、$R^{10}=CH_3$、$X_3=O$ $R^{11}=C_2H_4$ $X^4=NR^{15}R^{16}$ $R^{15}=R^{16}=CH_2CH_3$

[0087] ［高分子Ｘ１の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を６０ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこに２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（東京化成工業（株）製）５．０ｇ、ブレンマーＱＡ（日油（株）製）２．０ｇ、超純水４０ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．０５７ｇ、超純水２０ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、高分子Ｘ１を含有するポリマー水溶液を得た。高分子Ｘ１における構成単位のモル比（ＴＨＭＰＡ/ＭＰＣ）は２０/８０であり、高分子Ｘ１の重量平均分子量は５００，０００であった。

[0088] ［高分子Ｘ２の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を５２ｇ入れ、６５℃まで昇

温させた。そこに２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（東京化成工業（株）製）５．０ｇ、ブレンマーＱＡ（日油（株）製）０．４２ｇ、超純水３５ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．０４８ｇ、超純水１７ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、高分子Ｘ２を含有するポリマー水溶液を得た。高分子Ｘ２における構成単位のモル比（ＴＨＭＰＡ/ＭＰＣ）は５/９５であり、高分子Ｘ２の重量平均分子量は３００，０００であった。

[0089] ［高分子Ｘ３の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を９０ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこに２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（東京化成工業（株）製）５．０ｇ、ブレンマーＱＡ（日油（株）製）８．１ｇ、超純水６０ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．０９２ｇ、超純水３０ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、高分子Ｘ３を含有するポリマー水溶液を得た。高分子Ｘ３における構成単位のモル比（ＴＨＭＰＡ/ＭＰＣ）は５０/５０であり、高分子Ｘ３の重量平均分子量は５２０，０００であった。

[0090] ［高分子Ｘ４の製造］

内容量１０００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を２１０ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこに２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（東京化成工業（株）製）５．０ｇ、ブレンマーＱＡ（日油（株）製）３２．２ｇ、超純水１４０ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．２３ｇ、超純水７０ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、高分子Ｘ４を含有するポリマー水溶液を得た。高分子Ｘ４における構成単位のモル比（ＴＨＭＰＡ/ＭＰＣ）は８０/２０であり、高分子Ｘ４の重量平均分子量は１５０，０００であった。

[0091] ［高分子Ｘ５の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を６４ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこにN-（２-カルボキシエチル）-N-メタクリロキシエチル-N，N-ジメチルアンモニウムベタイン（大阪有機化学工業（株）製）５．０ｇ、ブレンマーＱＡ（日油（株）製）２．７６ｇ、超純水４３ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．０７９ｇ、超純水２１ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、高分子Ｘ５を含有するポリマー水溶液を得た。高分子Ｘ５における構成単位のモル比（ＴＨＭＰＡ/ＣＢＭＡ）は２０/８０であり、高分子Ｘ５の重量平均分子量は３１０，０００であった。

[0092] ［高分子Ｘ６の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を６１ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこに[２－(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチル－（３－スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド（ＳＩＧＭＡ－ＡＬＤＲＩＣＨ製）５．０ｇ、ブレンマーＱＡ（日油（株）製）２．１２ｇ、超純水４０ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．０６１ｇ、超純水２０ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、高分子Ｘ６を含有するポリマー水溶液を得た。高分子Ｘ６における構成単位のモル比（ＴＨＭＰＡ/ＳＢＭＡ）は２０/８０であり、高分子Ｘ６の重量平均分子量４６０，０００であった。

[0093] ［高分子Ｘ７の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を５７ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこに２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（東京化成工業（株）製）５．０ｇ、メタクリル酸２－アミノエチル塩酸塩（ＳＩＧＭＡ－ＡＬＤＲＩＣＨ製）０．７０ｇ、超純水３８ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．０５７ｇ、超純水１９ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、高分子Ｘ７を含有するポリマー水溶液を得た。高分子Ｘ７におけ

る構成単位のモル比（ＭＯＥＡ/ＭＰＣ）は２０/８０であり、高分子Ｘ７の重量平均分子量は３３０，０００であった。

[0094] ［高分子Ｘ８の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を５８ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこに２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（東京化成工業（株）製）５．０ｇ、メタクリル酸２－(ジエチルアミノ)エチル（東京化成工業（株）製）０．７８ｇ、超純水３９ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．０５７ｇ、超純水１９ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、高分子Ｘ８を含有するポリマー水溶液を得た。高分子Ｘ８における構成単位のモル比（ＭＯＥＤＥＡ/ＭＰＣ）は２０/８０であり、高分子Ｘ８の重量平均分子量は２５０，０００であった。

[0095] ［高分子Ｘ９］

ＭＰＣ（２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン）ホモポリマー（Ｌｉｐｉｄｕｒｅ－ＨＭ、日油(株)製）

[0096] 比較例１～１６の研磨剤組成物の調製に用いた高分子Ｘの比較対象物の詳細は下記の通りである。

［比較対象物Ｘ１１］

カルボベタインモノマー（Ｎ-（２-カルボキシエチル）-Ｎ-メタクリロキシエチル-Ｎ，Ｎ-ジメチルアンモニウムベタイン、大阪有機化学工業（株）製）

[0097] ［比較対象物Ｘ１２の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を５０ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこにＮ-（２-カルボキシエチル）-Ｎ-メタクリロキシエチル-Ｎ，Ｎ-ジメチルアンモニウムベタイン（大阪有機化学工業（株）製）５．０ｇ、超純水３３ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．０６３ｇ、超純水１７ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、比較対象物Ｘ１２（ＣＢＭＡ

ホモポリマー）を含有するポリマー水溶液を得た。比較対象物Ｘ１２の重量平均分子量は３６０，０００であった。

[0098] ［比較対象物Ｘ１３の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を５０ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこに[２－(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチル－（３－スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド（ＳＩＧＭＡ－ＡＬＤＲＩＣＨ製）５．０ｇ、超純水３３ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．０４９ｇ、超純水１７ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、比較対象物Ｘ１３（ＳＢＭＡホモポリマー）を含有するポリマー水溶液を得た。比較対象物Ｘ１３の重量平均分子量は４４０，０００であった。

[0099] ［比較対象物Ｘ１４］

ベタイン（トリメチルグリシン、和光純薬工業（株）製）

[0100] ［比較対象物Ｘ１５の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を５０ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこにブレンマーＱＡ（日油（株）製）１０．０ｇ、超純水３３ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．０５７ｇ、超純水１７ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、比較対象物Ｘ１５（ＴＨＭＰＡホモポリマー）を含有するポリマー水溶液を得た。比較対象物Ｘ１５の重量平均分子量は２２０，０００であった。

[0101] ［比較対象物Ｘ１６の製造］

内容量５００ｍＬの４つ口フラスコに超純水を７５ｇ入れ、６５℃まで昇温させた。そこにメタクリル酸（ＭＡＡ、東京化成工業（株）製）２．０ｇ、ブレンマーＱＡ（日油（株）製）１１．０ｇ、超純水５０ｇを混合させた溶液と、Ｖ－５０（和光純薬工業（株）製）０．１３ｇ、超純水２５ｇ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。６時間熟成させた後に室温に戻し、比較対象物Ｘ１６を含有するポリマー水溶液を得た。比較対

象物Ｘ１６における構成単位のモル比（ＴＨＭＰＡ/ＭＡＡ）は５０/５０であり、比較対象物Ｘ１６の重量平均分子量は２８０，０００であった。

[0102] 実施例１４～２９、比較例９、１１、１２～１６の研磨剤組成物の調製に用いた高分子Ｙの詳細は下記の通りである。

[0103] ［ＰＡＡの調製］

還流管、攪拌装置、温度計、窒素導入管を取り付けた、セパラブルフラスコに、脱イオン交換水796.75ｇを仕込み、98℃に昇温した。ここにアクリル酸（和光純薬工業(株)製、特級試薬、純度98%）875.3ｇと、開始剤としての過硫酸アンモニウム（和光純薬工業(株)製、特級試薬、純度98%）116ｇを溶解した溶液を2時間かけて滴下し、98℃を保持したまま重合し、98℃を保ったまま熟成を1時間実施して重量平均分子量23000のポリアクリル酸を得た。これを40℃まで冷却し、この温度を保持したまま28質量%アンモニア水（和光純薬工業(株)製、特級試薬）721.2ｇを1時間かけて滴下し、中和度100%のポリアクリル酸アンモニウムを調製した。

[0104] ・ポリビニルホスホン酸、丸善石油化学(株)製、重量平均分子量９１００

・ポリビニルスルホン酸（ポリ（ビニルスルホン酸、ナトリウム塩）溶液、和光純薬工業（株）製、重量平均分子量４０００－６０００）

・Ｐ（ＡＡ/ＡＭＰＳ）：（モル比（ＡＡ/ＡＭＰＳ）＝80/20、アクリル酸/アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸共重合体、東亜合成(株)製、重量平均分子量２４０００）

[0105] ２．各種パラメーターの測定方法

［高分子Ｘ及びその比較対象物の重量平均分子量］

研磨液組成物の調製に用いた高分子Ｘ及びその比較対象物の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法を下記の条件で適用して得たクロマトグラム中のピークに基づき算出した。

装置：ＨＬＣ－８３２０　ＧＰＣ（東ソー株式会社、検出器一体型）

カラム：ＴＳＫｇｅｌ　α-Ｍ（東ソー(株)製）を２本直列に連結

溶離液：０．１５ｍｏｌNa_2SO_4／１％CH_3COOH／水

流量：１．０ｍＬ／ｍｉｎ

カラム温度：４０℃

検出器：ＲＩ　検出器

標準物質：プルラン

[0106] ［高分子Ｙ等の重量平均分子量］

研磨液組成物の調製に用いた高分子Ｙの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法を下記の条件で適用して得たクロマトグラム中のピークに基づき算出した。

装置：ＨＬＣ－８３２０　ＧＰＣ（東ソー株式会社、検出器一体型）

カラム：Ｇ４０００ＰＷＸＬとＧ２５００ＰＷＸＬ　（東ソー(株)製）を直列に連結

溶離液：０．２ＭＭＰＢ／CH_3CN＝９０／１０

流量：１．０ｍＬ／ｍｉｎ

カラム温度：４０℃

検出器：ＲＩ、ＵＶ　検出器

標準物質：ポリエチレングリコール

[0107] ［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（東亜電波工業株式会社、ＨＭ－３０Ｇ）を用いて測定した値であり、電極の研磨液組成物への浸漬後１分後の数値である。

[0108] ［酸化セリウム粒子の平均一次粒子径］

酸化セリウム粒子の平均一次粒子径（ｎｍ）は、ＢＥＴ（窒素吸着）法によって算出される比表面積Ｓ（m^2／ｇ）を用いて下記式で算出される粒径（真球換算）を意味し、下記式により算出される。

下記式中、比表面積Ｓは、酸化セリウム粒子のスラリー１０ｇを１１０℃で減圧乾燥して水分を除去したものをメノウ乳鉢で解砕し、得られた粉末を流動式比表面積自動測定装置フローソーブ２３００（島津製作所製）を用いて測定することにより求めた。

平均一次粒子径（ｎｍ）＝８２０／Ｓ

[0109] ［酸化セリウム粒子の平均結晶子径］

平均結晶子径は、粉末Ｘ線回折によって求めた。即ち、酸化セリウム粒子のスラリーを１２０℃の乾燥機にて乾燥した後、乳鉢で粉砕してCeO_2粉末を得た。この粉末についてＸ線回折装置（リガク製、ＲＩＮＴ２５００、ＣｕＫα線、λ＝１．５４１８Å）を用いて測定角度１０°～７０°で測定し、２８°～３０°付近に観測されるCeO_2の主ピーク（１，１，１）面のピーク値を用い、シェラー式（下記式）に従って平均結晶子径を算出した。

平均結晶子径＝Ｃ×λ／β／ｃｏｓθ

λ：ＣｕＫα線の波長（１．５４１８Å）

β：半値幅（°）

θ：回折角度（°）

Ｃ：定数＝０．９

[0110] ［酸化セリウム粒子の体積平均粒子径（Ｄ５０）］

酸化セリウム粒子の体積平均粒子径（Ｄ５０）は、以下の条件で測定した。分散媒としてイオン交換水を測定槽に注入し、分散媒を攪拌、循環状態にして、研磨液組成物を分散媒中に滴下し、研磨液組成物と分散媒の混合液のレーザー光透過率が８０～９０％となるように徐々に研磨液組成物を加えた。上記透過率に到達後、超音波による分散処理を行わずに粒度分布を測定し、体積平均粒子径（Ｄ５０）を求めた。

測定機器　：堀場製作所製　レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置ＬＡ－９２０

攪拌速度：４

循環速度：４

分散媒：イオン交換水

相対屈折率：１．６５

[0111] ３．研磨液組成物（実施例１～２９、比較例１～１６）の評価

［評価用サンプル］

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。

[0112] ［研磨条件］

研磨試験機　：片面研磨機（テクノライズ製ＴＲ１５Ｍ－ＴＲＫ１、定盤径３８ｃｍ）　研磨パッド　：品番ＩＣ－１０００／Ｓｕｂａ４００（ニッタ・ハース（株）製）

定盤回転数　：１００ｒｐｍ

ヘッド回転数：１１０ｒｐｍ（回転方向は定盤と同じ）

研磨荷重　　：３００ｇ重／ｃｍ^2

研磨液供給量：５０ｍＬ／ｍｉｎ（３．１２５ｇ／（ｃｍ^2・ｍｉｎ））

研磨時間　　：１分

[0113] ［酸化珪素膜の研磨速度の測定］

表１に示した研磨液組成物を用いて、上記研磨条件で評価用サンプルを研磨した。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。研磨後の評価用サンプルについて、凸部の残存膜厚を光干渉式膜厚計（商品名：ＶＭ－１２３０、（株）ＳＣＲＥＥＮセミコンダクターソリューションズ製）を用いて測定した。

[0114] 研磨前及び研磨後において、光干渉式膜厚測定装置（商品名：ＶＭ－１２３０、（株）ＳＣＲＥＥＮセミコンダクターソリューションズ製）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。

酸化珪素膜の研磨速度（ｎｍ／分）

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

[0115] ［窒化珪素膜（酸化ストッパ膜）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窒化珪素膜試験片を用い、定盤

及びホルダーの回転時間（研磨時間）を２０秒としたこと以外は、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、膜厚の測定及び研磨速度の算出を行った。窒化珪素膜の研磨速度を下記表３に示した。

[0116] ［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、下記表２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（ｎｍ／分）／窒化珪素膜の研磨速度（ｎｍ／分）

[0117]

[表2]

表2

研磨液組成物									評価
	酸化セリウム粒子		高分子X及びその比較対象物					pH (25℃)	酸化珪素膜研磨速度 (nm/min)
	種類	含有量 (質量%)	種類	構成モノマー種類	構成モノマーの重合比率	重量平均分子量	含有量 (質量%)		
比較例1	粉砕セリアA	0.3	未添加					6.5	162
実施例1	粉砕セリアA	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.001	6.5	201
実施例2	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	6.5	572
実施例3	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.1	6.5	253
実施例4	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.5	6.5	187
実施例5	粉砕セリアA	0.3	X2	THMPA/MPC	5/95	300,000	0.01	6.5	524
実施例6	粉砕セリアA	0.3	X3	THMPA/MPC	50/50	520,000	0.01	6.5	411
実施例7	粉砕セリアA	0.3	X4	THMPA/MPC	80/20	150,000	0.01	6.5	243
実施例8	粉砕セリアA	0.3	X5	THMPA/CBMA	20/80	310,000	0.01	6.5	361
実施例9	粉砕セリアA	0.3	X6	THMPA/SBMA	20/80	460,000	0.01	6.5	250
実施例10	粉砕セリアA	0.3	X7	MOEA/MPC	20/80	330,000	0.01	6.5	428
実施例11	粉砕セリアA	0.3	X8	MOEDEA/MPC	20/80	250,000	0.01	6.5	455
比較例2	HC-60	0.3	未添加					6.5	291
実施例12	HC-60	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	6.5	412
比較例3	粉砕セリアA	0.3	X11	CBMAモノマー	-	-	0.05	5.1	165
比較例4	粉砕セリアA	0.3	X12	CBMAホモポリマー	0/100	360,000	0.05	5.1	163
比較例5	粉砕セリアA	0.3	X13	SBMAホモポリマー	0/100	440,000	0.01	6.5	157
比較例6	粉砕セリアA	0.3	X14	ベタイン	-	-	0.01	6.5	169
比較例7	粉砕セリアA	0.3	X15+X12[1)]	THMPAホモポリマーと CBMAホモポリマーの混合物	-	-	0.01	6.5	131
比較例8	粉砕セリアA	0.3	X16	アニオン基を有する単量体と カチオン基を有する単量体のコポリマー	-	280,000	0.01	6.5	164

1)X15とX12の混合比(質量比)は2:8である。

[0118] 表２に示されるように、実施例１～１２の研磨液組成物は、比較例１～８の研磨液組成物に比べて、酸化珪素膜の研磨速度が速かった。

[0119]

[表3]

表3	研磨液組成物											評価		
	セリア粒子		高分子XまたはZまたはその比較対象物					高分子Y			pH (25℃)	酸化珪素膜研磨速度 (nm/min)	窒化珪素膜研磨速度 (nm/min)	研磨選択比
	種類	含有量 (質量%)	種類	構成モノマー種類	比率	重量平均分子量	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)					
比較例1	粉砕セリアA	0.3			未添加			未添加			6.5	162	65	2.5
比較例9	粉砕セリアA	0.3			未添加			PAA	0.4		6.5	143	9.3	15.2
実施例13	粉砕セリアA	0.3	X9	MPCホモポリマー	-	100,000	0.01	未添加			6.5	189	61.3	3.1
実施例14	粉砕セリアA	0.3		MPCホモポリマー	-	100,000	0.01	PAA	0.4		6.5	181	9	20.1
実施例2	粉砕セリアA	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	未添加			6.5	572	144	4.0
実施例15	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	PAA	0.4		6.5	740	11.2	66.1
実施例16	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.001	PAA	0.4		6.5	194	9.6	20.2
実施例17	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.1	PAA	0.4		6.5	312	14.3	21.8
実施例18	粉砕セリアA	0.3	X2	THMPA/MPC	5/95	300,000	0.01	PAA	0.4		6.5	702	12.3	57.0
実施例19	粉砕セリアA	0.3	X3	THMPA/MPC	50/50	520,000	0.01	PAA	0.4		6.5	534	10.1	52.9
実施例20	粉砕セリアA	0.3	X4	THMPA/MPC	80/20	150,000	0.01	PAA	0.4		6.5	277	13.1	21.1
実施例21	粉砕セリアA	0.3	X7	MOEA/MPC	20/80	330,000	0.01	PAA	0.4		6.5	592	10.4	56.9
実施例22	粉砕セリアA	0.3	X8	MOEDEA/MPC	20/80	250,000	0.01	PAA	0.4		6.5	640	10.9	58.7
実施例23	粉砕セリアA	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	PAA	0.01		6.5	611	22.3	27.4
実施例24	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	PAA	0.1		6.5	629	12.8	49.1
実施例25	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	PAA	0.7		6.5	195	8.2	23.8
実施例26	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	ポリビニルホスホン酸	0.4		6.5	688	10.3	66.8
実施例27	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	ポリビニルスルホン酸	0.4		6.5	266	12.5	21.3
実施例28	粉砕セリアA	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	P(AA/AMPS)	0.4		6.5	735	9.9	74.2
比較例10	HC-60	0.3	未添加					未添加			6.5	291	170	1.7
比較例11	HC-60	0.3	未添加					PAA	0.4		6.5	63	4.8	13.1
実施例12	HC-60	0.3	X1	THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	未添加			6.5	412	215	1.9
実施例29	HC-60	0.3		THMPA/MPC	20/80	500,000	0.01	PAA	0.4		6.5	373	6.5	57.4
比較例12	粉砕セリアA	0.3	X11	CBMAモノマー	-	-	0.01	PAA	0.4		5.1	87	8.4	10.4
比較例13	粉砕セリアA	0.3	X12	CBMAホモポリマー	-	360,000	0.01	PAA	0.4		5.1	79	9.2	8.6
比較例14	粉砕セリアA	0.3	X13	SBMAホモポリマー	-	440,000	0.01	PAA	0.4		6.5	142	10.3	13.8
比較例15	粉砕セリアA	0.3	X14	ベタイン	-	-	0.01	PAA	0.4		6.5	138	9.3	14.8
比較例16	粉砕セリアA	0.3	X16	THMPA/MAA	50/50	280,000	0.01	PAA	0.4		6.5	131	11.3	11.6

[0120] 表３に示されるように、高分子Ｘと高分子Ｙの両方を含む実施例１３～２

９の研磨液組成物を用いれば、窒化珪素膜の研磨を抑制し且つ酸化珪素膜を高速研磨可能として高い研磨選択性を実現できる。

産業上の利用可能性

[0121] 以上説明したとおり、本開示に係る研磨液組成物は、高密度化又は高集積化用の半導体装置の製造方法において有用である。