

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7209583号  
(P7209583)

(45)発行日 令和5年1月20日(2023.1.20)

(24)登録日 令和5年1月12日(2023.1.12)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 K 3/14 (2006.01)	C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	C 0 9 K 3/14 5 5 0 D
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	B 2 4 B 37/00 H
	H 0 1 L 21/304 6 2 2 X
	H 0 1 L 21/304 6 2 2 D

請求項の数 8 (全15頁)

(21)出願番号	特願2019-88286(P2019-88286)	(73)特許権者	000000918 花王株式会社
(22)出願日	令和1年5月8日(2019.5.8)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番 10号
(65)公開番号	特開2020-183481(P2020-183481 A)	(74)代理人	110000040 弁理士法人池内アンドパートナーズ
(43)公開日	令和2年11月12日(2020.11.12)	(72)発明者	山口 哲史 和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内
審査請求日	令和4年3月7日(2022.3.7)	(72)発明者	菅原 将人 和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内
		審査官	小久保 敦規

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化珪素膜用研磨液組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化セリウム粒子(成分A)と、水溶性高分子(成分B)と、N-オキシド化合物(成分C)と、水系媒体とを含有し、

成分Bは、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、及びこれらの塩から選ばれる少なくとも1つの基を含む構成単位b1と、非イオン性の構成単位b2とを含む水溶性高分子であり、

成分Cは、少なくとも1つの水素原子がヒドロキシル基で置換された含窒素複素芳香環骨格を含むN-オキシド化合物又はその塩である、酸化珪素膜用研磨液組成物。

【請求項2】

成分Bは、ジアリルアルキルアンモニウム塩とアクリルアミドの共重合体である、請求項1に記載の研磨液組成物。

【請求項3】

成分Cは、少なくとも1つの水素原子がヒドロキシル基に置換されたピリジン環を有するN-オキシド化合物、少なくとも1つの水素原子がヒドロキシル基に置換されたキノリン環を有するN-オキシド化合物、及びこれらの塩から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の研磨液組成物。

【請求項4】

成分Bの含有量が、0.0005質量%以上1質量%以下である、請求項1から3のいずれかに記載の研磨液組成物。

**【請求項 5】**

成分 C の含有量が、0.0005 質量%以上 1 質量%以下である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の研磨液組成物。

**【請求項 6】**

成分 A の含有量が、0.001 質量%以上 6 質量%以下である、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の研磨液組成物。

**【請求項 7】**

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の研磨液組成物を用いて被研磨膜を研磨する工程を含む、半導体基板の製造方法。

**【請求項 8】**

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の研磨液組成物を用いて被研磨膜を研磨する工程を含む、研磨方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は、酸化セリウム粒子を含有する酸化珪素膜用研磨液組成物、これを用いた半導体基板の製造方法及び基板の研磨方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

ケミカルメカニカルポリッシング (CMP) 技術とは、加工しようとする被研磨基板の表面と研磨パッドとを接触させた状態で研磨液をこれらの接触部位に供給しつつ被研磨基板及び研磨パッドを相対的に移動させることにより、被研磨基板の表面凹凸部分を化学的に反応させると共に機械的に除去して平坦化させる技術である。

**【0003】**

現在では、半導体素子の製造工程における、層間絶縁膜の平坦化、シャロートレンチ素子分離構造 (以下「素子分離構造」ともいう) の形成、プラグ及び埋め込み金属配線の形成等を行う際には、この CMP 技術が必須の技術となっている。近年、半導体素子の多層化、高精細化が飛躍的に進み、半導体素子の歩留まり及びスループット (収量) の更なる向上が要求されるようになってきている。それに伴い、CMP 工程に関しても、研磨傷フリーで且つより高速な研磨が望まれるようになってきている。

**【0004】**

例えば、特許文献 1 には、湿式セリア粒子、官能化窒素含有ヘテロ環等の官能化ヘテロ環、カチオン性ポリマー、pH 調節剤、及び水性担体を含み、pH 約 1 ~ 6 の CMP 用研磨液組成物が提案されている。

特許文献 2 には、研磨剤、アミノ化合物、ラジカル発生型酸化剤、ラジカル補足剤、及び水性キャリアを含む CMP 用研磨液組成物が提案されている。ラジカル補足剤の一例として、2-ヒドロキシピリジン等のヒドロキシル置換複素環式芳香族化合物や、1-(2-ヒドロキシメチル)ピペラジン-N-オキシド等の N-オキシド化合物が挙げられている (同文献の請求項 2、段落 [0032]、[0034] 等)。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【文献】特表 2018-513229 号公報  
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】**

近年の半導体分野においては高集積化が進んでおり、配線の複雑化や微細化が求められている。そのため、CMP 研磨では、砥粒の粒径を小さくすることで欠陥の低減を図っているが、この場合研磨速度が低下する問題があり、酸化珪素膜の研磨速度の向上が要求さ

10

20

30

40

50

れている。

さらに、基板上に形成された凹凸パターンを研磨する場合、凸部のサイズ（線幅）によって研磨速度が異なり、凸部の研磨速度の線幅依存性が大きいという問題がある。例えば、図1（a）に示すような基板1上に形成された酸化珪素膜2の凹凸パターンを研磨する場合、図1（b）に示すように線幅が大きい領域S2の凸部よりも線幅が小さい領域S1の凸部の方が優先的に研磨され、仕上がりの平坦性が悪くなってしまう。そのため、凸部の研磨速度の線幅依存性が小さく、あらゆるパターンを均一に平坦化できる研磨液組成物が求められている。

【0007】

そこで、本開示は、凹凸パターンにおける研磨速度の線幅依存性を低減し、酸化珪素膜の研磨速度向上に優れる酸化珪素膜用研磨液組成物、これを用いた半導体基板の製造方法及び研磨方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示は、一態様において、酸化セリウム粒子（成分A）と、水溶性高分子（成分B）と、N-オキシド化合物（成分C）と、水系媒体とを含有し、成分Bは、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、及びこれらの塩から選ばれる少なくとも1つの基を含む構成単位b1と、非イオン性の構成単位b2とを含む水溶性高分子であり、成分Cは、少なくとも1つの水素原子がヒドロキシル基で置換された含窒素複素芳香環骨格を含むN-オキシド化合物又はその塩である、酸化珪素膜用研磨液組成物に関する。

20

【0009】

本開示は、その他の態様において、本開示の研磨液組成物を用いて被研磨膜を研磨する工程を含む、半導体基板の製造方法に関する。

【0010】

本開示は、その他の態様において、本開示の研磨液組成物を用いて被研磨膜を研磨する工程を含む、研磨方法に関する。

【発明の効果】

【0011】

本開示によれば、一態様において、凹凸パターンにおける研磨速度の線幅依存性を低減し、酸化珪素膜の研磨速度向上に優れる酸化珪素膜用研磨液組成物を提供できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、基板（1）上に形成された酸化珪素膜（2）の凹凸パターンを研磨する工程の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明者らが鋭意検討した結果、酸化セリウム（以下、「セリア」ともいう）粒子を砥粒として用いる研磨液組成物に、特定の水溶性高分子と特定のN-オキシド化合物とを含有させることで、凹凸パターンにおける研磨速度の線幅依存性を低減し、酸化珪素膜の研磨速度を向上できるという知見に基づく。

40

【0014】

本開示は、一又は複数の実施形態において、酸化セリウム粒子（成分A）と、水溶性高分子（成分B）と、N-オキシド化合物（成分C）と、水系媒体とを含有し、成分Bは、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、及びこれらの塩から選ばれる少なくとも1つの基を含む構成単位b1と、非イオン性の構成単位b2とを含む水溶性高分子であり、成分Cは、少なくとも1つの水素原子がヒドロキシル基で置換された含窒素複素芳香環骨格を含むN-オキシド化合物又はその塩である、酸化珪素膜用研磨液組成物（以下、「本開示の研磨液組成物」ともいう）に関する。本開示の研磨液組成物によれば、凹凸パターンにおける研磨速度の線幅依存性を低減し、酸化珪素膜の

50

研磨速度を向上できる。

【 0 0 1 5 】

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

酸化珪素膜の研磨には、一般的に、セリア粒子が使用されている。通常、セリア粒子中のセリウムは4価であり、まれに酸素(O)が脱落して3価になる。セリア粒子中の3価のセリウムは、酸化珪素膜のSi-O結合を弱めて、酸化珪素膜が脆弱化し、研磨を促進させると考えられる。

本開示では、セリア粒子(成分A)と特定のN-オキシド化合物(成分C)とを併用することで、成分Cのヒドロキシル基がセリア粒子の表面に存在している4価のセリウムを3価に還元し、セリア粒子中に存在する3価のセリウムの割合が多くなることから、酸化珪素膜のSi-O結合への作用が促進されて酸化珪素膜の脆弱化が進み、研磨速度が向上すると考えられる。

10

さらに本開示では、特定の水溶性高分子(成分B)が酸化珪素膜と酸化セリウム粒子の双方に吸着し、酸化珪素膜と酸化セリウムのバインダーとして機能して、凹凸パターンの線幅に依らず、均一に研磨が進行し、研磨速度の線幅依存性を低減できると考えられる。

但し、本開示はこれらのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

【 0 0 1 6 】

[ 酸化セリウム(セリア)粒子(成分A) ]

本開示の研磨液組成物は、研磨砥粒としてセリア粒子(以下、単に「成分A」ともいう)を含有する。成分Aは、1種類でもよいし、2種以上の組合せであってもよい。

20

【 0 0 1 7 】

成分Aの製造方法、形状、及び表面状態については特に限定されなくてもよい。成分Aとしては、例えば、コロイダルセリア、不定形セリア、セリアコートシリカ等が挙げられる。

コロイダルセリアは、例えば、特表2010-505735号公報の実施例1~4に記載の方法で、ビルドアッププロセスにより得ることができる。

不定形セリアとしては、例えば、粉碎セリアが挙げられる。粉碎セリアの一実施形態としては、例えば、炭酸セリウムや硝酸セリウムなどのセリウム化合物を焼成、粉碎して得られる焼成粉碎セリアが挙げられる。粉碎セリアのその他の実施形態としては、例えば、無機酸や有機酸の存在下でセリア粒子を湿式粉碎することにより得られる単結晶粉碎セリアが挙げられる。湿式粉碎時に使用される無機酸としては、例えば硝酸が挙げられ、有機酸としては、例えば、カルボキシル基を有する有機酸が挙げられ、具体的には、ピコリン酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、アミノ安息香酸及びp-ヒドロキシ安息香酸から選ばれ、少なくとも1種が挙げられる。湿式粉碎方法としては、例えば、遊星ビーズミル等による湿式粉碎が挙げられる。

30

セリアコートシリカとしては、例えば、特開2015-63451号公報の実施例1~14もしくは特開2013-119131号公報の実施例1~4に記載の方法で、シリカ粒子表面の少なくとも一部が粒状セリアで被覆された構造を有する複合粒子が挙げられ、該複合粒子は、例えば、シリカ粒子にセリアを沈着させることで得ることができる。

【 0 0 1 8 】

成分Aの形状としては、例えば、略球状、多面体状、ラズベリー状が挙げられる。

40

【 0 0 1 9 】

成分Aの平均一次粒子径は、研磨速度向上の観点から、5nm以上が好ましく、10nm以上がより好ましく、20nm以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生の抑制の観点から、300nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましく、150nm以下が更に好ましい。より具体的には、成分Aの平均一次粒子径は、5nm以上300nm以下が好ましく、10nm以上200nm以下がより好ましく、20nm以上150nm以下が更に好ましい。本開示において、成分Aの平均一次粒子径は、BET(窒素吸着)法によって算出されるBET比表面積 $S$ ( $m^2/g$ )を用いて算出される。BET比表面積は、実施例に記載の方法により測定できる。

50

## 【 0 0 2 0 】

本開示の研磨液組成物中の成分 A の含有量は、成分 A、成分 B、成分 C 及び水の合計含有量を 1 0 0 質量% とすると、研磨速度向上の観点から、0 . 0 0 1 質量% 以上が好ましく、0 . 0 5 質量% 以上がより好ましく、0 . 0 7 質量% 以上が更に好ましく、0 . 1 質量% 以上が更に好ましく、そして、研磨傷発生抑制の観点から、6 質量% 以下が好ましく、1 質量% 以下がより好ましく、0 . 7 質量% 以下が更に好ましく、0 . 5 質量% 以下が更に好ましい。より具体的には、成分 A の含有量は、0 . 0 0 1 質量% 以上 6 質量% 以下が好ましく、0 . 0 5 質量% 以上 1 質量% 以下がより好ましく、0 . 0 7 質量% 以上 0 . 7 質量% 以下が更に好ましく、0 . 1 質量% 以上 0 . 5 質量% 以下が更に好ましい。成分 A が 2 種以上の組合せである場合、成分 A の含有量はそれらの合計含有量をいう。

10

## 【 0 0 2 1 】

[ 水溶性高分子 ( 成分 B ) ]

本開示の研磨液組成物に含まれる成分 B は、第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基、第 3 級アミノ基、第 4 級アンモニウム基、及びこれらの塩から選ばれる少なくとも 1 つの基を含む構成単位 ( 以下、「構成単位 b 1」ともいう ) と、非イオン性の構成単位 ( 以下、「構成単位 b 2」ともいう ) とを含む水溶性高分子である。成分 B は、1 種類単独で用いてもよいし、2 種以上の組合せであってもよい。本開示において、「水溶性」とは、水 ( 2 0 ) に対して 0 . 5 g / 1 0 0 m L 以上の溶解度、好ましくは 2 g / 1 0 0 m L 以上の溶解度を有することをいう。

20

## 【 0 0 2 2 】

構成単位 b 1 は、第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基、第 3 級アミノ基、第 4 級アンモニウム基、及びこれらの塩から選ばれる少なくとも 1 つの基を含む構成単位であって、研磨速度向上の観点及び線幅依存性を低減する観点から、アリル基を 2 つ有するアミン化合物又はその塩が好ましく、ジアリルアルキルアンモニウム塩がより好ましい。塩としては、例えば塩酸塩、臭化水素酸塩、酢酸塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩、アミド硫酸塩、メタンスルホン酸塩などが挙げられ、これらの中でも、研磨速度向上の観点及び線幅依存性を低減する観点から、塩酸塩が好ましい。構成単位 b 1 の具体例としては、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド由来の構成単位が挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

構成単位 b 2 は、非イオン性の構成単位である。本開示において、非イオン性の構成単位とは、水溶液中において電離しない構成単位をいう。構成単位 b 2 は、研磨速度向上の観点及び線幅依存性を低減する観点から、一又は複数の実施形態において、アクリルアミド化合物由来の構成単位が好ましく、アクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N - ( ヒドロキシメチル ) アクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N , N - ジエチルアクリルアミド、N - ( イソプロピル ) アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリンから選ばれる少なくとも 1 種のアクリルアミド化合物由来の構成単位がより好ましく、アクリルアミド由来の構成単位が更に好ましい。

30

## 【 0 0 2 4 】

成分 B としては、研磨速度向上の観点及び線幅依存性を低減する観点から、ジアリルアルキルアンモニウム塩とアクリルアミドの共重合体が好ましい。ジアリルアルキルアンモニウム塩とアクリルアミドの共重合体の具体例としては、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドの共重合体が挙げられる。

40

## 【 0 0 2 5 】

成分 B の全構成単位中における構成単位 b 1 及び構成単位 b 2 の合計含有量は、研磨速度向上の観点及び線幅依存性を低減する観点から、9 0 ~ 1 0 0 モル% が好ましく、9 5 ~ 1 0 0 モル% がより好ましく、9 9 ~ 1 0 0 モル% が更に好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

成分 B の全構成単位中における、構成単位 a と構成単位 b とのモル比 ( a / b ) は、研磨速度の向上の観点及び線幅依存性を低減する観点から、9 0 / 1 0 ~ 1 0 / 9 0 が好ま

50

しく、85/15～20/80がより好ましく、80/20～30/70が更に好ましく、70/30～40/60がより更に好ましい。

【0027】

成分Bは、構成単位b1及びb2以外のその他の構成単位をさらに有していてもよい。その他の構成単位としては、エチレン性不飽和スルホン酸化合物由来の構成単位や、エチレン性不飽和カルボン酸化合物由来の構成単位、エチレン性不飽和リン酸化合物由来の構成単位、スチレン等の疎水性不飽和単量体等が挙げられる。

【0028】

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

10

【0029】

本開示の研磨液組成物中の成分Bの含有量は、成分A、成分B、成分C、及び水系媒体の合計含有量を100質量%とすると、研磨速度向上の観点及び線幅依存性を小さくする観点から、0.0005質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.002質量%以上が更に好ましく、0.005質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.3質量%以下が更に好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。より具体的には、成分Bの含有量は、0.0005質量%以上1質量%以下が好ましく、0.001質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.002質量%以上0.3質量%以下が更に好ましく、0.005質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。成分Bが2種以上の組合せである場合、成分Bの含有量はそれらの合計の含有量をいう。

20

【0030】

[N-オキシド化合物（成分C）]

本開示の研磨液組成物に含まれる成分Cは、少なくとも1つの水素原子がヒドロキシル基で置換された含窒素複素芳香環骨格を含むN-オキシド化合物又はその塩である。上記の塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、有機アミン塩、アンモニウム塩等が挙げられる。成分Cは、1種類単独で用いてもよいし、2種以上の組合せであってもよい。

30

【0031】

本開示において、N-オキシド化合物とは、一又は複数の実施形態において、N-オキシド基（N-O基）を有する化合物を示す。N-オキシド化合物は、N-O基を1又は2以上有することができ、入手容易性の点からは、N-O基の数は1つが好ましい。

【0032】

本開示において、含窒素複素芳香環骨格に含まれる少なくとも1つの窒素原子がN-オキシドを形成する。成分Cに含まれる含窒素複素芳香環としては、一又は複数の実施形態において、単環又は2環の縮合環が挙げられる。成分Cに含まれる含窒素複素芳香環の窒素原子数としては、一又は複数の実施形態において、1～3個が挙げられ、研磨速度向上の観点及び線幅依存性を低減する観点から、1又は2個が好ましく、1個がより好ましい。

40

成分Cに含まれる含窒素複素芳香環骨格としては、一又は複数の実施形態において、ピリジンN-オキシド骨格、キノリンN-オキシド骨格等から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。本開示において、ピリジンN-オキシド骨格とは、ピリジン環に含まれる窒素原子がN-オキシドを形成している構成を示す。キノリンN-オキシドと骨格は、キノリン環に含まれる窒素原子がN-オキシドを形成している構成を示す。

【0033】

50

成分Cとしては、一又は複数の実施形態において、少なくとも1つの水素原子がヒドロキシ基で置換されたピリジン環を有するN-オキシド化合物、少なくとも1つの水素原子がヒドロキシ基で置換されたキノリン環を有するN-オキシド化合物、及びこれらの塩から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらの中でも、研磨速度向上の観点及び線幅依存性を低減する観点から、成分Cとしては、少なくとも1つの水素原子がヒドロキシ基で置換されたピリジン環を有するN-オキシド化合物又はその塩が好ましい。

【0034】

成分Cの具体例としては、2-ヒドロキシピリジンN-オキシド、3-ヒドロキシピリジンN-オキシド、8-ヒドロキシキノリンN-オキシド等が挙げられる。

【0035】

本開示の研磨液組成物中の成分Cの含有量は、成分A、成分B、成分C、及び水系媒体の合計含有量を100質量%とすると、研磨速度向上の観点及び線幅依存性を低減する観点から、0.0005質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.002質量%以上が更に好ましく、0.005質量%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.3質量%以下が更に好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。より具体的には、成分Bの含有量は、0.0005質量%以上1質量%以下が好ましく、0.001質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.002質量%以上0.3質量%以下が更に好ましく、0.005質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。成分Cが2種以上の組合せである場合、成分Cの含有量はそれらの合計の含有量をいう。

【0036】

本開示の研磨液組成物中における成分Bと成分Cとの質量比B/C（成分Bの含有量/成分Cの含有量）は、研磨速度向上及び線幅依存性を低減する観点から、0.01以上が好ましく、0.05以上がより好ましく、0.1以上が更に好ましく、0.5以上が更に好ましく、そして、100以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましく、5以下が更に好ましい。より具体的には、質量比B/Cは、0.01以上100以下が好ましく、0.05以上20以下がより好ましく、0.1以上10以下が更に好ましく、0.5以上5以下が更に好ましい。

【0037】

[水系媒体]

本開示の研磨液組成物に含まれる水系媒体としては、蒸留水、イオン交換水、純水及び超純水等の水、又は、水と溶媒との混合溶媒等が挙げられる。上記溶媒としては、水と混合可能な溶媒（例えば、エタノール等のアルコール）が挙げられる。水系媒体が、水と溶媒との混合溶媒の場合、混合媒体全体に対する水の割合は、本開示の効果が妨げられない範囲であれば特に限定されなくてもよく、経済性の観点から、例えば、95質量%以上が好ましく、98質量%以上がより好ましく、実質的に100質量%が更に好ましい。被研磨基板の表面清浄性の観点から、水系媒体としては、水が好ましく、イオン交換水及び超純水がより好ましく、超純水が更に好ましい。本開示の研磨液組成物中の水系媒体の含有量は、成分A、成分B、成分C及び必要に応じて配合される後述する任意成分を除いた残余とすることができる。

【0038】

[任意成分]

本開示の研磨液組成物は、pH調整剤、成分B以外の水溶性高分子、界面活性剤、増粘剤、分散剤、防錆剤、防腐剤、塩基性物質、研磨速度向上剤、窒化珪素膜研磨抑制剤、ポリシリコン膜研磨抑制剤等の任意成分をさらに含有することができる。本開示の研磨液組成物が任意成分をさらに含有する場合、本開示の研磨液組成物中の任意成分の含有量は、研磨速度向上の観点及び線幅依存性を低減する観点から、0.001質量%以上が好ましく、0.0025質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、そして、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましい。より具体的には、任意成分の含有量は、0.001質量%以上1質量%以下

10

20

30

40

50

が好ましく、0.0025質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下が更に好ましい。

#### 【0039】

##### [研磨液組成物]

本開示の研磨液組成物は、例えば、成分A、成分B、成分C及び水系媒体、並びに、所望により上述した任意成分を公知の方法で配合する工程を含む製造方法によって製造できる。例えば、本開示の研磨液組成物は、少なくとも成分A、成分B、成分C及び水系媒体を配合してなるものとすることができる。成分Aが複数種類のセリア粒子の組合せである場合、成分Aは、複数種類のセリア粒子をそれぞれ配合することにより得ることができる。成分Bが複数種類の水溶性高分子の組合せである場合、成分Bは、複数種類の水溶性高分子をそれぞれ配合することにより得ることができる。成分Cが複数種類のN-オキシド化合物の組合せである場合、成分Cは、複数種類のN-オキシド化合物をそれぞれ配合することにより得ることができる。本開示において「配合する」とは、成分A、成分B、成分C及び水系媒体、並びに必要に応じて上述した任意成分を同時に又は順に混合することを含む。混合する順序は特に限定されない。前記配合は、例えば、ホモミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機及び湿式ボールミル等の混合器を用いて行うことができる。本開示の研磨液組成物の製造方法における各成分の配合量は、上述した本開示の研磨液組成物中の各成分の含有量と同じとすることができる。

10

#### 【0040】

本開示の研磨液組成物の実施形態は、全ての成分が予め混合された状態で市場に供給される、いわゆる1液型であってもよいし、使用時に混合される、いわゆる2液型であってもよい。2液型の研磨液組成物の一実施形態としては、成分Aを含む第1液と、成分B及び成分Cを含む第2液とから構成され、使用時に第1液と第2液とが混合されるものが挙げられる。第1液と第2液との混合は、研磨対象の表面への供給前に行われてもよいし、これらは別々に供給されて被研磨基板の表面上で混合されてもよい。第1液及び第2液はそれぞれ必要に応じて上述した任意成分を含有することができる。

20

#### 【0041】

本開示の研磨液組成物のpHは、研磨速度向上の観点から、3.5以上が好ましく、4以上がより好ましく、4.5以上が更に好ましく、そして、9以下が好ましく、8.5以下がより好ましく、8以下が更に好ましい。より具体的には、pHは、3.5以上9以下が好ましく、4以上8.5以下がより好ましく、4.5以上8以下が更に好ましい。本開示において、研磨液組成物のpHは、25における値であって、pHメータを用いて測定でき、具体的には、実施例に記載の方法で測定できる。

30

#### 【0042】

本開示において「研磨液組成物中の各成分の含有量」とは、研磨時、すなわち、研磨液組成物の研磨への使用を開始する時点での前記各成分の含有量をいう。本開示の研磨液組成物は、その安定性が損なわれない範囲で濃縮された状態で保存および供給されてもよい。この場合、製造・輸送コストを低くできる点が好ましい。そしてこの濃縮液は、必要に応じて水で適宜希釈して研磨工程で使用することができる。希釈割合としては5~100倍が好ましい。

40

#### 【0043】

##### [被研磨膜]

本開示の研磨液組成物を用いて研磨される被研磨膜としては、例えば、酸化珪素膜が挙げられる。したがって、本開示の研磨液組成物は、酸化珪素膜の研磨を必要とする工程に使用できる。一又は複数の実施形態において、本開示の研磨液組成物は、半導体基板の素子分離構造を形成する工程で行われる酸化珪素膜の研磨、層間絶縁膜を形成する工程で行われる酸化珪素膜の研磨、埋め込み金属配線を形成する工程で行われる酸化珪素膜の研磨、又は、埋め込みキャパシタを形成する工程で行われる酸化珪素膜の研磨に好適に使用できる。その他の一又は複数の実施形態において、本開示の研磨液組成物は、3次元NAND型フラッシュメモリ等の3次元半導体装置の製造に好適に使用できる。

50

## 【 0 0 4 4 】

## [ 研磨液キット ]

本開示は、その他の態様において、本開示の研磨液組成物を製造するためのキット（以下、「本開示の研磨液キット」ともいう）に関する。

本開示の研磨液キットの一実施形態としては、例えば、成分 A 及び水系媒体を含む研磨材分散液と、成分 B 及び成分 C を含む添加剤水溶液と、を相互に混合されない状態で含む、研磨液キット（2 液型研磨液組成物）が挙げられる。前記研磨材分散液と前記添加剤水溶液とは、使用時に混合され、必要に応じて水系媒体を用いて希釈される。前記研磨材分散液に含まれる水系媒体は、研磨液組成物の調製に使用する水の全量でもよいし、一部でもよい。前記添加剤水溶液には、研磨液組成物の調製に使用する水系媒体の一部が含まれていてもよい。前記研磨材分散液及び前記添加剤水溶液にはそれぞれ必要に応じて、上述した任意成分が含まれていてもよい。

10

本開示の研磨液キットによれば、凹凸パターンにおける研磨速度の線幅依存性を低減し、酸化珪素膜の研磨速度を向上可能な研磨液組成物が得られうる。

## 【 0 0 4 5 】

## [ 半導体基板の製造方法 ]

本開示は、一態様において、本開示の研磨液組成物を用いて酸化珪素膜を研磨する工程（以下、「本開示の研磨液組成物を用いた研磨工程」ともいう）を含む、半導体基板の製造方法（以下、「本開示の半導体基板の製造方法」ともいう。）に関する。本開示の半導体基板の製造方法によれば、凹凸パターンにおける研磨速度の線幅依存性を低減し、酸化珪素膜の研磨速度向上が可能であるため、品質が向上した半導体基板を効率よく製造できるという効果が奏されうる。

20

## 【 0 0 4 6 】

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（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）膜又はポリシリコン膜等の研磨ストップ膜を、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プ膜とを含む基板、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プ膜が形成された基板に、フォトリソグラフィ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（ $\text{SiO}_2$ ）膜を形成し、研磨ストップ膜が被研磨膜（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、研磨ストップ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プ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プ膜の表面とが面一になるまで酸化珪素膜を研磨する。本開示の研磨液組成物は、この CMP 法による研磨を行う工程に用いることができる。酸化珪素膜の下層の凸凹に対応して形成された凸部の幅は、例えば、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $5000 \mu\text{m}$  以下であり、凹部の幅は、例えば、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $5000 \mu\text{m}$  以下である。

30

40

## 【 0 0 4 7 】

CMP 法による研磨では、被研磨基板の表面と研磨パッドとを接触させた状態で、本開示の研磨液組成物をこれらの接触部位に供給しつつ被研磨基板及び研磨パッドを相対的に移動させることにより、被研磨基板の表面の凹凸部分を平坦化させる。

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

## 【 0 0 4 8 】

50

本開示の研磨液組成物を用いた研磨工程において、研磨パッドの回転数は、例えば、30～200rpm/分、被研磨基板の回転数は、例えば、30～200rpm/分、研磨パッドを備えた研磨装置に設定される研磨荷重は、例えば、20～500g重/cm<sup>2</sup>、研磨液組成物の供給速度は、例えば、10～500mL/分以下に設定できる。研磨液組成物が2液型研磨液組成物の場合、第1液及び第2液のそれぞれの供給速度（又は供給量）を調整することで、被研磨膜及び研磨ストッパ膜のそれぞれの研磨速度や、被研磨膜と研磨ストッパ膜との研磨速度比（研磨選択性）を調整できる。

#### 【0049】

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

10

#### 【0050】

##### [研磨方法]

本開示は、一態様において、本開示の研磨液組成物を用いて被研磨膜を研磨する工程を含む、研磨方法（以下、本開示の研磨方法ともいう）に関する。本開示の研磨方法を使用することにより、酸化珪素膜の研磨速度向上が可能であるため、品質が向上した半導体基板の生産性を向上できるという効果が奏されうる。具体的な研磨の方法及び条件は、上述した本開示の半導体基板の製造方法と同じようにすることができる。

#### 【実施例】

#### 【0051】

##### 1. 研磨液組成物の調製（実施例1～8、比較例1～2及び参考例3）

セリア粒子（成分A）、水溶性高分子（成分B又は非成分B）、N-オキシド化合物（成分C）及び水を混合して実施例1～8、比較例1～2及び参考例3の研磨液組成物を得た。研磨液組成物中の成分A～Cの含有量（質量%、有効分）はそれぞれ、表1に示すとおりであり、水の含有量は、成分Aと成分B又は非成分Bと成分Cとを除いた残余である。pH調整はアンモニアもしくは硝酸を用いて実施した。

20

#### 【0052】

研磨液組成物の調製に用いた成分A、成分B、非成分B、成分Cを以下に示す。

##### （成分A）

粉碎セリア[平均一次粒子径：26.9nm、BET比表面積30.8m<sup>2</sup>/g]

30

##### （成分B）

B1：アクリルアミド-ジアリルジメチルアンモニウムクロライド共重合体[ユニセンスFCA1000L：センカ（株）製]

##### （非成分B）

B2：ポリジメチルアンモニウムクロライド[ユニセンスFCA1000L：センカ（株）製]

##### （成分C）

C1：2-ヒドロキシピリジンN-オキシド[東京化成工業株式会社製]

C2：3-ヒドロキシピリジンN-オキシド[東京化成工業株式会社製]

#### 【0053】

##### 2. 各パラメータの測定方法

##### （1）研磨液組成物のpH

研磨液組成物の25におけるpH値は、pHメータ（東亜電波工業社製、「HM-30G」）を用いて測定した値であり、pHメータの電極を研磨液組成物へ浸漬して1分後の数値である。結果を表1に示した。

40

#### 【0054】

##### （2）セリア粒子（成分A）の平均一次粒径

セリア粒子（成分A）の平均一次粒径（nm）は、下記BET（窒素吸着）法によって得られる比表面積S（m<sup>2</sup>/g）を用い、セリア粒子の真密度を7.2g/cm<sup>3</sup>として算出した。

50

## 【 0 0 5 5 】

## ( 3 ) セリア粒子 ( 成分 A ) の B E T 比表面積

比表面積は、セリア分散液を 1 2 0 で 3 時間熱風乾燥した後、メノウ乳鉢で細かく粉砕しサンプルを得た。測定直前に 1 2 0 の雰囲気下で 1 5 分間乾燥した後、比表面積測定装置 ( マイクロメリテック自動比表面積測定装置「フローソープ I I I 2 3 0 5」、島津製作所製 ) を用いて窒素吸着法 ( B E T 法 ) により測定した。

## 【 0 0 5 6 】

## 3 . 研磨液組成物 ( 実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 2 及び参考例 3 ) の評価

## [ 評価用サンプル ]

評価用サンプルとして市販の C M P 特性評価用ウエハ ( A d v a n t e c 社製の「T - T E O S M I T 8 6 4 P T ウエハ」、直径 2 0 0 m m ) を用意し、これを 4 0 m m × 4 0 m m に切断した。この評価用サンプルは、シリコン基板上に 1 層目として膜厚 1 5 0 n m の窒化珪素膜と 2 層目として膜厚 4 5 0 n m の酸化珪素膜が凸部として配置されており、凹部も同様に膜厚 4 5 0 n m の酸化珪素膜が配置され、凸部と凹部の段差が 3 5 0 n m になるよう、エッチングにより線状凹凸パターンが形成されている。酸化珪素膜は P - T E O S により形成されており、凸部及び凹部の線幅がそれぞれ 2 5 μ m のもの ( パターン a ) と、5 0 0 μ m のもの ( パターン b ) を測定対象として使用した。

10

## 【 0 0 5 7 】

## [ 研磨条件 ]

研磨装置：片面研磨機 [ テクノライズ製「T R 1 5 M - T R K 1」、定盤径 3 8 0 m m ]

20

研磨パッド：硬質ウレタンパッド [ ニッタ・ハース社製「I C - 1 0 0 0 / S u b a 4 0 0」]

定盤回転数：9 0 r p m

ヘッド回転数：9 0 r p m

研磨荷重：3 0 0 g 重 / c m <sup>2</sup>

研磨液供給量：5 0 m L / 分

研磨時間：1 分間

## 【 0 0 5 8 】

## [ 研磨速度及び研磨速度比 ]

実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 2 及び参考例 3 の各研磨液組成物を用いて、上記研磨条件でパターン基板を研磨した。研磨後、超純水を用いて洗浄し、乾燥して、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。

30

研磨前及び研磨後において、光干渉式膜厚測定装置 ( S C R E E N セミコンダクターソリューションズ社製「V M - 1 2 3 0」) 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。さらに、パターン a の研磨速度に対するパターン b の研磨速度の比 ( 研磨速度比 b / a ) を算出した。これらの算出結果を表 1 に示した。

酸化珪素膜の研磨速度 ( n m / 分 )

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

40

## 【 0 0 5 9 】

【表 1】

表 1	研磨液組成物						研磨速度		線幅依存性 研磨速度比 b/a
	セリア粒子 (成分A) 含有量 (質量%)	水溶性高分子 (成分B)		N-オキシド化合物 (成分C)		pH	パターンa (凸25μm) [nm/分]	パターンb (凸500μm) [nm/分]	
		種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)				
実施例1	0.15	B1	0.01	C1	0.005	6	316	442	1.4
実施例2	0.15	B1	0.01	C1	0.01	6	342	297	0.9
実施例3	0.15	B1	0.01	C1	0.025	6	234	310	1.3
実施例4	0.15	B1	0.0025	C1	0.01	6	380	294	0.8
実施例5	0.15	B1	0.02	C1	0.01	6	390	274	0.7
実施例6	0.15	B1	0.01	C1	0.01	7	430	520	1.2
実施例7	0.15	B1	0.01	C1	0.01	8	459	496	1.1
実施例8	0.15	B1	0.01	C2	0.01	6	302	412	1.4
比較例1	0.15	-	-	-	-	6	15	68	4.6
比較例2	0.15	B1	0.01	-	-	6	40	568	14.1
参考例3	0.15	B2	0.01	C1	0.01	6	20	55	2.8

## 【0060】

表 1 に示されるように、成分 B 及び成分 C を併用した実施例 1 ~ 8 は、成分 B 及び / 又は成分 C を用いない比較例 1 ~ 2 及び参考例 3 に比べて、パターン a の酸化珪素膜の研磨速度が向上していた。また、実施例 1 ~ 8 は、比較例 1 及び参考例 3 に比べて、パターン b の酸化珪素膜の研磨速度が向上していた。さらに、実施例 1 ~ 8 の研磨速度比 b / a の値は、比較例 1 ~ 2 及び参考例 3 よりも 1 に近いことから、実施例 1 ~ 8 の研磨液組成物は線幅依存性が低減していることが分かった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0061】

10

20

30

40

50

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

【符号の説明】

【 0 0 6 2 】

- 1 基板
- 2 酸化珪素膜

10

20

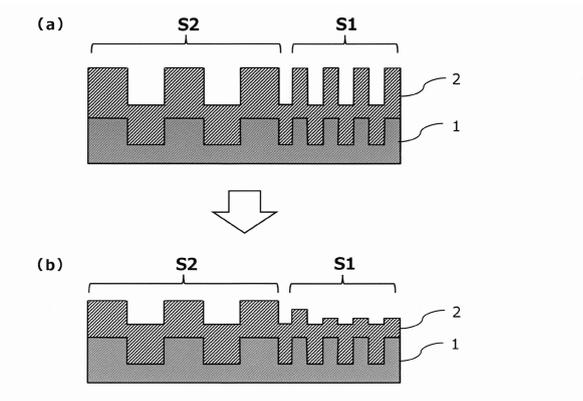
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許出願公開第2017/0236718 (US, A1)

特表2009-530848 (JP, A)

特表2018-512475 (JP, A)

特開2013-042123 (JP, A)

特開2017-117898 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09K 3/14

C09G 1/02

H01L 21/304

H01L 21/463

B24B 3/00 - 3/60

B24B 21/00 - 39/06

CAplus/REGISTRY (STN)