

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/208667 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 3/14 (2006.01) **C09G 1/02** (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) **H01L 21/304** (2006.01)

RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015979

(22) 国際出願日: 2017年4月21日(21.04.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-111500 2016年6月3日(03.06.2016) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上村 哲也 (KAMIMURA Tetsuya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLISHING LIQUID AND CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: 研磨液、及び化学的機械的研磨方法

(57) Abstract: The present invention addresses the issue of providing a polishing liquid whereby abrasive grains in the polishing liquid are unlikely to agglomerate and, even when used in CMP, defects are less likely to occur in a polished surface. The present invention also addresses the issue of providing a chemical mechanical polishing method. This polishing liquid is used for chemical mechanical polishing and contains abrasive grains, an organic acid, and alcohol A. The alcohol A is at least one type selected from the group consisting of methanol, ethanol, 1-propanol, and isopropanol. The alcohol A content is 1.0-800 ppm by mass of the total mass of the polishing liquid.

(57) 要約: 本発明は、研磨液に含有される砥粒が凝集しにくく、CMPに適用した場合にも、被研磨面に欠陥が発生しにくい研磨液を提供することを課題とする。また、化学的機械的研磨方法を提供することも課題とする。本発明の研磨液は、砥粒と、有機酸と、アルコールAと、を含有する化学的機械的研磨用の研磨液であって、アルコールAが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及びイソプロパノールからなる群から選択される少なくとも1種であり、アルコールAの含有量が、研磨液の全質量中、1.0~800質量ppmである。

WO 2017/208667 A1

明 細 書

発明の名称：研磨液、及び化学的機械的研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨液、及び化学的機械的研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体集積回路（L S I : large-scale integrated circuit）の製造において、ベアウェハの平坦化、層間絶縁膜の平坦化、金属プラグの形成、及び埋め込み配線形成等に化学的機械的研磨（C M P : chemical mechanical polishing）法が用いられている。

C M P に用いられる研磨液として、例えば特許文献 1 には、「水への溶解度が液温 25 度で 0.5 ～ 8 重量％であるアルコール、砥粒及び水を含有することを特徴とする研磨液。」が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1 : 特開 2004-74175 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者は、特許文献 1 に記載された研磨液について検討したところ、研磨液を保管した際に、研磨液に含有される砥粒が凝集しやすい問題があることを明らかとした。また、上記研磨液を C M P に適用すると、被研磨体の被研磨面に欠陥が発生しやすい問題があることも明らかとした。

[0005] そこで、本発明は、砥粒が凝集しにくく（言い換えれば、「優れた経時安定性を有し」）、C M P に適用した場合にも、被研磨面に欠陥（言い換えれば、「スクラッチ」）が発生しにくい研磨液を提供することを課題とする。

また、本発明は、化学的機械的研磨方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、砥粒と、有機酸と

、所定のアルコールAと、を含有する化学的機械的研磨用の研磨液であって、アルコールAの含有量が、所定の範囲内である研磨液が上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0007] [1] 砥粒と、有機酸と、アルコールAと、を含有する化学的機械的研磨用の研磨液であって、アルコールAが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及びイソプロパノールからなる群から選択される少なくとも1種であり、アルコールAの含有量が、研磨液の全質量中、1.0～800質量ppmである、研磨液。

[2] 有機酸に対するアルコールAの含有質量比が、0.001～0.05である、[1]に記載の研磨液。

[3] 更に、電荷調整剤を含有し、電荷調整剤が、無機酸、有機酸のアンモニウム塩、及び無機酸のアンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも1種を含有する、[1]又は[2]に記載の研磨液。

[4] 電荷調整剤の含有量が、研磨液の全質量に対して、10～1000質量ppmである、[3]に記載の研磨液。

[5] 電荷調整剤に対するアルコールAの含有質量比が、0.1～50である、[3]又は[4]に記載の研磨液。

[6] 有機酸が、アミノ酸である、[1]～[5]のいずれかに記載の研磨液。

[7] アミノ酸が、グリシン、アラニン、アルギニン、イソロイシン、ロイシン、バリン、フェニルアラニン、アスパラギン、グルタミン、リジン、ヒスチジン、プロリン、トリプトファン、アスパラギン酸、グルタミン酸、セリン、トレオニン、チロシン、システイン、メチオニン、及びN-メチルグリシンからなる群から選択される少なくとも1種である、[6]に記載の研磨液。

[8] 2種以上のアミノ酸を含有する、[6]又は[7]に記載の研磨

液。

〔 9 〕 研磨液の pH が、 5. 0 ～ 8. 0 である、〔 1 〕 ～〔 8 〕のいずれかに記載の研磨液。

〔 1 0 〕 更に酸化剤を含有する、〔 1 〕 ～〔 9 〕のいずれかに記載の研磨液。

〔 1 1 〕 酸化剤を 2 種以上含有する、〔 1 0 〕に記載の研磨液。

〔 1 2 〕 更に 2 種以上のアゾール化合物を含有する、〔 1 〕 ～〔 1 1 〕のいずれかに記載の研磨液。

〔 1 3 〕 2 種以上のアゾール化合物が、ベンゾトリアゾール化合物と、ベンゾトリアゾール化合物とは異なるアゾール化合物と、を含有する〔 1 2 〕に記載の研磨液。

〔 1 4 〕 ベンゾトリアゾール化合物とは異なるアゾール化合物が、 1, 2, 4 - トリアゾール化合物、ピラゾール化合物、及びイミダゾール化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である、〔 1 3 〕に記載の研磨液。

〔 1 5 〕 有機酸の含有量が、研磨液の全質量に対して、 1. 0 ～ 2 0 質量 % である、〔 1 〕 ～〔 1 4 〕のいずれかに記載の研磨液。

〔 1 6 〕 砥粒がコロイダルシリカである、〔 1 〕 ～〔 1 5 〕のいずれかに記載の研磨液。

〔 1 7 〕 研磨定盤に取り付けられた研磨パッドに、〔 1 〕 ～〔 1 6 〕のいずれかに記載の研磨液を供給しながら、被研磨体の被研磨面を研磨パッドに接触させ、研磨体、及び研磨パッドを相対的に動かして被研磨面を研磨して研磨済み被研磨体を得る工程を含有する、化学的機械的研磨方法。

〔 1 8 〕 被研磨体が銅、銅合金、タングステン、タングステン合金、窒化シリコン、及びポリシリコンからなる群から選択される少なくとも 1 種の層を含有する、〔 1 7 〕に記載の化学的機械的研磨方法。

発明の効果

〔 0008 〕 本発明によれば、優れた経時安定性を有し、CMP に適用した場合にも、

被研磨面に欠陥が発生しにくい（以下「本発明の効果を有する」ともいう。）研磨液を提供することができる。

また、本発明によれば、化学的機械的研磨方法も提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について、実施態様に基づき、詳細に説明する。

なお、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様に基づいてなされるもので、本発明はそのような実施態様に限定されない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0010] [研磨液]

本発明の一の実施態様に係る研磨液は、砥粒と、有機酸と、アルコールAと、を含有する化学的機械的研磨用の研磨液であって、アルコールAが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及びイソプロパノールからなる群から選択される少なくとも1種であり、アルコールAの含有量が、研磨液の全質量中、1.0～800質量ppmである、研磨液である。なお、本明細書においてppmとは、百万分率（parts per million）を意図する。

[0011] [アルコールA（Alc）]

上記研磨液の特徴点の一つとして、アルコールAの含有量が、研磨液の全質量中、1.0～800質量ppmである点が挙げられる。

アルコールAの含有量が上限値超であると、砥粒表面（特にコロイダルシリカの表面）のゼータ電位の絶対値が下がり、保管中に研磨液中で砥粒が凝集し易くなり、経時安定性が低下するものと推測される。

一方、上記アルコールAの含有量が下限値未満であると、研磨液をCMPに適用すると、被研磨体の被研磨面に欠陥が発生しやすい。

[0012] 上記アルコールAの含有量は、研磨液の全質量に対して、1.0～800質量ppmであり、1.0～750質量ppmが好ましく、10～500質量ppmがより好ましい。

[0013] 上記アルコールAは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及び

イソプロパノールからなる群から選択される少なくとも1種である。

なお、アルコールAとしては1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上のアルコールAを併用する場合には、2種以上のアルコールAの合計含有量が1.0～800質量ppmであり、その好適範囲は上記のとおりである。

[0014] なお、本明細書において、研磨液中のアルコールA含有量は、以下の方法により測定した含有量を意図する。

研磨液中のアルコールA含有量の測定は、ガスクロマトグラフィーを用いて行う。ガスクロマトグラフィーの測定条件は以下のとおりである。なお、研磨液の各成分の配合比が明らかな場合には、研磨液の全質量に対するアルコールA配合比から、アルコールA含有量を求め上記測定に代えることができる。

[0015] ・ガスクロマトグラフィー：アジレント・テクノロジー社製 7890シリーズ

・昇温条件：初期温度40℃、昇温速度10℃/分で250℃まで昇温

・キャピラリーカラム：Agilent J&B GCカラム DB-WAX、60m×0.25mm（内径）、膜厚：0.25μm

・キャリアガス流速：ヘリウム 1.0mL/分

・注入口温度：250℃

・水素炎イオン検出器温度：300℃

[0016] (pH)

上記研磨液のpHは特に制限されないが、通常1.0～14.0が好ましい。なかでも、5.0～8.0がより好ましい。

pHが5.0以上であると、より優れた経時安定性を有する研磨液が得られ、かつ、研磨液をCMPに適用した場合にも、被研磨面に欠陥がより発生しにくい。この効果が得られる機序は必ずしも明らかではないが、例えば、コロイダルシリカの表面のゼータ電位の等電点はpH4.0付近であるため、研磨液のpHを上記等電点より大きい上記範囲内に調整することで、砥粒

がより凝集しにくくなったものと本発明者は推測している。

一方、pHが8.0以下であると、研磨液をCMPに適用した場合に、被研磨体の被研磨面にディッシングがより発生しにくい。

[0017] 〔砥粒（A）〕

上記研磨液は、砥粒を含有する。砥粒としては特に制限されず、公知の砥粒を用いることができる。

砥粒としては例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア、及び炭化珪素等の無機物砥粒；ポリスチレン、ポリアクリル、及びポリ塩化ビニル等の有機物砥粒が挙げられる。なかでも、研磨液中での分散安定性が優れる点、及びCMPにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数の少ない点で、砥粒としてはシリカ粒子が好ましい。

シリカ粒子としては特に制限されず、例えば、沈降シリカ、ヒュームドシリカ、及びコロイダルシリカ等が挙げられる。なかでも、コロイダルシリカがより好ましい。

[0018] 砥粒の平均一次粒子径は特に制限されないが、研磨液がより優れた分散安定性を有する点で、1～100nmが好ましい。なお、上記平均一次粒子径は、メーカーのカatalog等により確認することができる。

上記砥粒の市販品としては、例えば、コロイダルシリカとして、PL-1、PL-2、PL-3、PL-7、及びPL-10H等（いずれも商品名、扶桑化学工業社製）が挙げられる。

[0019] 砥粒の含有量としては特に制限されず、研磨液の全質量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。上記範囲内であると、研磨液をCMPに適用した場合、より優れた研磨速度が得られる。

なお、砥粒は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の砥粒を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0020] 砥粒の含有量は、上記アルコールAの含有量との間で、以下の関係を満た

すことが好ましい。すなわち、砥粒の含有量に対する、上記アルコール A の含有量の質量比（アルコール A 含有量／砥粒の含有量；「A l c / A」比ともいう。）は、0.0001～1.5 が好ましく、0.01～0.08 がより好ましく、0.1～0.7 が更に好ましい。

A l c / A 比が、0.1～0.7 であると、研磨液を CMP に適用した場合、より優れた研磨速度が得られる。

[0021] 〔有機酸（B）〕

上記研磨液は、有機酸を含有する。有機酸は、後述する酸化剤及び電荷調整剤とは異なる化合物であり、金属の酸化促進、研磨液の pH 調整、及び緩衝剤としての作用を有する。

有機酸としては、水溶性の有機酸が好ましい。

有機酸としては、特に制限されず、公知の有機酸を用いることができる。

有機酸としては、例えば、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸（以下、「HEDP」ともいう。）、ジエチレントリアミン五酢酸（以下、「DTPA」ともいう。）、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、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、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、及びイミノ二酢酸等が挙げられる。

[0022] 有機酸としては、より優れた水溶性を有する点で、アミノ酸がより好ましい。

アミノ酸としては特に制限されず、公知のアミノ酸を用いることができる。

アミノ酸としては、例えば、グリシン、アラニン（ α -アラニン及び／又は β -アラニン）、アルギニン、イソロイシン、ロイシン、バリン、フェニルアラニン、アスパラギン、グルタミン、リジン、ヒスチジン、プロリン、

トリプトファン、アスパラギン酸、グルタミン酸、セリン、トレオニン、チロシン、システイン、メチオニン、及びN-メチルグリシン等が挙げられる。

なかでも、研磨液がより優れた本発明の効果を有する点で、アミノ酸としては、グリシン、 α -アラニン、 β -アラニン、L-アスパラギン酸、又はメチルグリシン（N-メチルグリシン）が好ましく、グリシン、及び／又はメチルグリシンがより好ましい。

また、アミノ酸は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上のアミノ酸を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

なかでも、より優れた本発明の効果を有する研磨液が得られる点で、研磨液は2種以上のアミノ酸を含有することが好ましい。

2種以上のアミノ酸としては特に制限されず、上記のアミノ酸を組み合わせ用いることができる。なかでも、研磨液をCMPに適用した際、より優れた研磨速度が得られ、かつ被研磨体の被研磨面にディッシングがより発生しにくい点で、2種以上のアミノ酸としては、グリシンとアラニン、アラニンとN-メチルグリシン、グリシンとN-メチルグリシンの組み合わせが好ましい。

[0023] 有機酸の含有量としては特に制限されず、研磨液の全質量に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましく、50質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましく、10質量%以下が特に好ましい。

有機酸の含有量が、0.1質量%以上だと、研磨液をCMPに適用した場合、より優れた研磨速度が得られる。また、有機酸の含有量が50質量%以下だと、研磨液をCMPに適用した場合、被研磨面にディッシングがより発生しにくい。

有機酸の含有量が、研磨液の全質量に対して1.0～20質量%だと、より優れた本発明の効果を有する研磨液が得られる。

なお、有機酸は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の有機酸を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0024] 有機酸の含有量は、上記アルコールAの含有量との間で、以下の関係を満たすことが好ましい。すなわち、有機酸の含有量に対する、上記アルコールAの含有量の質量比（アルコールA含有量／有機酸の含有量；「A/c／B」比ともいう。）は、0.0001～0.2が好ましく、0.0006～0.1がより好ましく、0.001～0.05が更に好ましい。

A/c／B比が、0.001～0.05であると、研磨液をCMPに適用した場合、より優れた研磨速度が得られる。

[0025] 〔任意成分〕

上記研磨液は、上記以外の成分を任意成分として含有してもよい。以下では任意成分について説明する。

[0026] <防食剤（C）>

上記研磨液は、防食剤を含有してもよい。

防食剤は、被研磨体の被研磨面に吸着して皮膜を形成し、金属の腐食を制御する作用を有することが好ましい。防食剤としては特に制限されず、公知の防食剤を用いることができるが、なかでも、アゾール化合物が好ましい。

[0027] （アゾール化合物）

本明細書において、アゾール化合物とは、窒素原子を1個以上含有する複素五員環を含有する化合物のことを意図し、窒素原子数としては1～4個が好ましい。また、アゾール化合物は窒素原子以外の原子をヘテロ原子として含有してもよい。

また、上記誘導体は、上記複素五員環が含有しうる置換基を有する化合物を意図する。

[0028] 上記アゾール化合物としては、例えば、ピロール骨格、イミダゾール骨格、ピラゾール骨格、イソチアゾール骨格、イソオキサゾール骨格、トリアゾール骨格、テトラゾール骨格、イミダゾール骨格、チアゾール骨格、オキサ

ゾール骨格、イソオキサゾール骨格、チアジアゾール骨格、オキサジアゾール骨格、及びテトラゾール骨格を有する化合物等が挙げられる。

上記アゾール化合物としては、上記の骨格に更に縮合環を含有する多環構造を含有するアゾール化合物であってもよい。上記多環構造を含有するアゾール化合物としては例えば、インドール骨格、プリン骨格、インダゾール骨格、ベンゾイミダゾール骨格、カルバゾール骨格、ベンゾオキサゾール骨格、ベンゾチアゾール骨格、ベンゾチアジアゾール骨格、及びナフトイミダゾール骨格を含有する化合物等が挙げられる。

[0029] アゾール化合物が含有しうる置換基としては特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は沃素原子）、アルキル基（直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、ビスクロアルキル基のように多環アルキル基であっても、活性メチン基を含んでもよい）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基（置換基を有するカルバモイル基としては、例えば、N-ヒドロキシカルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、及びN-スルファモイルカルバモイル基等が挙げられる。）、カルバゾイル基、カルボキシル基又はその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を繰り返し単位として含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-（アルキル又はアリール）スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルア

ミノ基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えば、ピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、及びイソキノリニオ基が挙げられる）、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、又はヘテロ環）チオ基、（アルキル、アリール、又はヘテロ環）ジチオ基、（アルキル又はアリール）スルホニル基、（アルキル又はアリール）スルフィニル基、スルホ基又はその塩、スルファモイル基（置換基を有するスルファモイル基としては、例えばN-アシルスルファモイル基、及びN-スルホニルスルファモイル基が挙げられる）又はその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、及びシリル基等が挙げられる。

なかでも、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は沃素原子）、アルキル基（直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、ビスクロアルキル基のように多環アルキル基であっても、活性メチン基を含んでもよい）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又はヘテロ環基（置換する位置は問わない）が好ましい。

[0030] なお、ここで、「活性メチン基」とは、2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味する。「電子求引性基」とは、例えば、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、又はカルボンイミドイル基を意図する。また、2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また、「塩」とはアルカリ金属、アルカリ土類金属、及び重金属等の陽イオン；アンモニウムイオン、及びホスホニウムイオン等の有機の陽イオン；を意図する。

[0031] アゾール化合物としては、具体的には、5-メチルベンゾトリアゾール、5-アミノベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチルベンゾトリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3,5-ジメチルピラゾール、ピラゾール、及びイミダゾ

ール等が挙げられる。

[0032] アゾール化合物の含有量としては、研磨液の全質量に対して、0.001～1.6質量%が好ましい。

なお、アゾール化合物は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上のアゾール化合物を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

なかでもより優れた本発明の効果を有する研磨液が得られる点で、2種以上のアゾール化合物を併用することが好ましい。なお、2種以上のアゾール化合物のそれぞれの態様としては上記のアゾール化合物の態様と同様である。

[0033] 2種以上のアゾール化合物としては、より優れた本発明の効果を有する研磨液が得られる点で、ベンゾトリアゾール化合物（ベンゾトリアゾール骨格を含有する化合物）と、ベンゾトリアゾール化合物とは異なる化合物（ベンゾトリアゾール骨格を含有しない化合物）とを含有することが好ましい。

[0034] 上記ベンゾトリアゾール骨格を含有しない化合物としては、特に制限されないが、より優れた本発明の効果を有する研磨液が得られる点で、1,2,4-トリアゾール化合物、ピラゾール化合物、及びイミダゾール化合物からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0035] 防食剤（C）の含有量としては、研磨液の全質量に対して、0.001～1.6質量%が好ましい。

なお、防食剤（C）は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の防食剤（C）を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0036] 防食剤（C）の含有量は、上記アルコールAの含有量との間で、以下の関係を満たすことが好ましい。すなわち、防食剤の含有量に対する、上記アルコールAの含有量の質量比（アルコールA含有量／防食剤の含有量；「A/C」比ともいう。）は、0.004以上が好ましく、0.0045以上がより好ましく、0.01以上が更に好ましく、0.03以上が特に好まし

く、0.04以上が最も好ましく、30以下が好ましく、25以下がより好ましく、5以下がより好ましい。

A I c / C比が0.01以上であると、研磨液をCMPに適用した際、より優れた研磨速度が得られる。また、A I c / C比が0.04以上であると、研磨液をCMPに適用した際、被研磨体の被研磨面にディッシングがより発生しにくい。

一方、A I c / C比が、5以下であると、研磨液をCMPに提供した際、被研磨体の被研磨面にディッシングがより発生しにくい。

[0037] <酸化剤 (D)>

上記研磨液は、酸化剤を含有してもよい。酸化剤としては特に制限されず、公知の酸化剤を用いることができる。

酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過酸化物、硝酸、硝酸塩、ヨウ素酸塩、過ヨウ素酸塩、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、過硫酸塩、重クロム酸塩、過マンガン酸塩、オゾン水、銀 (II) 塩、及び鉄 (III) 塩等が挙げられ、過酸化水素がより好ましい。酸化剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

なかでも、タングステン及びタングステン合金からなる群から選択される少なくとも1種の層を含有する基板 (被研磨体) のCMPに適用した場合に、より優れた本発明の効果を有する研磨液が得られる点で、酸化剤は2種以上併用することが好ましい。

[0038] 2種類以上の酸化剤を併用する場合、酸化還元電位がより高い第一の酸化剤と、酸化還元電位がより低い第二の酸化剤 (G) を併用することが好ましい。

第一の酸化剤としては、例えば、上記酸化剤のうち、過酸化水素及び過酸化物からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、過酸化水素がより好ましい。

第二の酸化剤としては、例えば、上記酸化剤のうち、鉄 (III) 塩が好ましく、硝酸鉄、リン酸鉄、硫酸鉄、及びフェリシアン化カリウムからなる群か

ら選択される少なくとも1種がより好ましく、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) が更に好ましい。

[0039] 酸化剤の含有量としては特に制限されないが、研磨液の全質量に対して、0.1～9.0質量%が好ましい。

酸化剤の含有量が0.1質量%以上だと、研磨液をCMPに適用した場合に、より優れた研磨速度が得られる。

酸化剤の含有量が9.0質量%以下だと、研磨液をCMPに適用した場合に、被研磨面にディッシングがより発生しにくい。

なお、2種以上の酸化剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0040] 酸化剤の含有量は、上記アルコールAの含有量との間で、以下の関係を満たすことが好ましい。すなわち、酸化剤の含有量に対する、上記アルコールAの含有量の質量比（アルコールAの含有量／酸化剤の含有量；「A/c/D」比ともいう。）は、0.000.5以上が好ましく、0.005以上がより好ましく、0.04以上が更に好ましく、0.09以下が好ましく、0.07以下がより好ましい。

A/c/D比が0.005以上だと、研磨液をCMPに適用した際、より優れた研磨速度が得られる。また、A/c/D比が0.04以上だと、研磨液をCMPに適用した際、被研磨体の被研磨面にディッシングがより発生しにくい。また、A/c/D比が、0.07以下だと、研磨液をCMPに適用した際、より優れた研磨速度が得られる。

[0041] また、第一の酸化剤と第二の酸化剤を併用する際、第二の酸化剤の含有量は、上記アルコールAの含有量との間で、以下の関係を満たすことが好ましい。すなわち、第二の酸化剤の含有量に対する、上記アルコールAの含有量の質量比（アルコールAの含有量／第二の酸化剤の含有量；「A/c/G」比ともいう。）は、0.1～20が好ましい。

[0042] <電荷調整剤(E)>

上記研磨液は、電荷調整剤を含有してもよい。電荷調整剤としては特に制

限されず、公知の電荷調整剤を用いることができる。電荷調整剤は、研磨液のpHを上記範囲に調整する、及び／又は研磨液のイオン強度を所望の範囲に調整する、等の作用を有する。

電荷調整剤としては、例えば、酸、アルカリ、及び塩化合物等が挙げられる。なかでも、より優れた本発明の効果を有する研磨液が得られる点で、電荷調整剤は無機酸、有機酸のアンモニウム塩、及び無機酸のアンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

無機酸としては、例えば、硫酸、塩酸、及び硝酸等が挙げられる。

また、有機酸のアンモニウム塩としては、例えば、安息香酸アンモニウム、及びクエン酸アンモニウム等が挙げられる。

また、無機酸のアンモニウム塩としては、例えば、硫酸アンモニウム、塩酸アンモニウム、及び硝酸アンモニウム等が挙げられる。

[0043] 電荷調整剤の含有量としては、特に制限されないが、研磨液の全質量に対して0.5質量ppm以上が好ましく、1質量ppm以上がより好ましく、10質量ppm以上が更に好ましく、2質量%以下が好ましく、1200質量ppm以下がより好ましい。

電荷調整剤の含有量が10質量ppm以上だと、研磨液をCMPに適用した場合にも、被研磨面に欠陥がより発生しにくい。

また、電荷調整剤の含有量が1000ppm以下だと、研磨液はより優れた経時安定性を有し、研磨液をCMPに適用した際、より優れた研磨速度が得られ、かつ、被研磨体の被研磨面にディッシングがより発生しにくい。

なお、電荷調整剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の電荷調整剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0044] 電荷調整剤の含有量は、上記アルコールAの含有量との間で、以下の関係を満たすことが好ましい。すなわち、電荷調整剤の含有量に対する、上記アルコールAの含有量の質量比（アルコールAの含有量／電荷調整剤の含有量の比；「A/c/E」比ともいう。）は、0.005以上が好ましく、0.

1 以上がより好ましく、500 以下が好ましく、50 以下がより好ましく、5 未満が更に好ましい。

A I c / E 比が 0.1 以上だと、より優れた経時安定性を有する研磨液が得られ、かつ、研磨液を CMP に適用した際、より優れた研磨速度が得られ、被研磨体の被研磨面にディッシングがより発生しにくい。

また、A I c / E 比が 50 以下だと、研磨液を CMP に適用した場合にも、被研磨面に欠陥がより発生しにくい。

また、A I c / E 比が 5 未満だと、より優れた本発明の効果が得られる。

[0045] <界面活性剤 (F)>

上記研磨液は界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、研磨液の被研磨面に対する接触角を低下させる作用を有し、研磨液が被研磨面に濡れ広がりやすくなる。

界面活性剤としては特に制限されず、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、及び非イオン界面活性剤等からなる群から選択される公知の界面活性剤を用いることができる。

陰イオン界面活性剤としては、例えば、カルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸等のスルホン酸塩、硫酸エステル塩、及びリン酸エステル塩等が挙げられる。

陽イオン界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩、脂肪族 4 級アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、及びイミダゾリニウム塩等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン、レシチン、及びアルキルアミノオキサイド等が挙げられる。

非イオン界面活性剤としては、例えば、エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型、グリコール型、フッ素系界面活性剤、及びシリコン系界面活性剤等が挙げられる。

[0046] 界面活性剤の含有量としては特に制限されないが、研磨液の全質量に対し

て0.00001～2.0質量%が好ましく、0.0001～1.0質量%がより好ましく、0.001～0.1質量%が更に好ましい。

界面活性剤の含有量が0.0001～1.0質量%の範囲内であると、より優れた本発明の効果を有する研磨液が得られる。

なお界面活性剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の界面活性剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0047] 界面活性剤の含有量は、上記アルコールAの含有量との間で、以下の関係を満たすことが好ましい。すなわち、界面活性剤の含有量に対する、上記アルコールAの含有量の質量比（アルコールAの含有量／界面活性剤の含有量；「A I c / F」比ともいう。）は、0.001～100が好ましく、0.002～80がより好ましく、0.005～50が更に好ましい。

A I c / F 比が上記範囲内だと、より優れた欠陥性能を有する研磨液が得られる。

[0048] <親水性ポリマー>

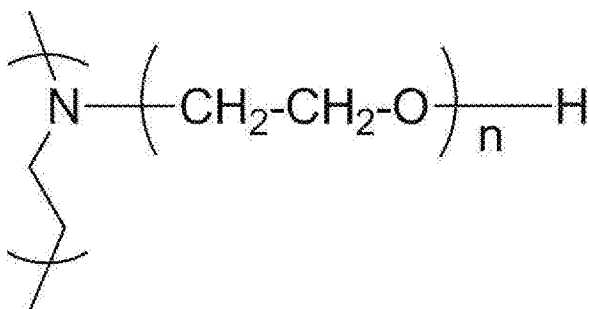
上記研磨液は、親水性ポリマー（以下、「水溶性高分子」ともいう。）を含有してもよい。

親水性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール等のポリグリコール類、ポリグリコール類のアルキルエーテル、ポリビニルアルコールA、ポリビニルピロリドン、アルギン酸等の多糖類、ポリメタクリル酸、及びポリアクリル酸等のカルボン酸含有ポリマー、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、及びポリエチレンイミン等が挙げられる。そのような親水性ポリマーの具体例としては、特開2009-88243号公報0042～0044段落、特開2007-194261号公報0026段落に記載されている水溶性高分子が挙げられる。

[0049] 親水性ポリマーは、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリエチレンイミン、及び、ポリビニルピロリドンから選ばれる水溶性高分子であることが好ましい。ポリアクリルアミド又はポリメタクリルアミドとしては

、窒素原子上にヒドロキシアシル基を有するもの（例えばN-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミドポリマーなど）又はポリアルキレンオキシ鎖を有する置換基を有するものが好ましく、重量平均分子量は2000～50000であることがより好ましい。ポリエチレンイミンとしては、窒素原子上にポリアルキレンオキシ鎖を有するものが好ましく、下記一般式で表わされる繰り返し単位を有するものがより好ましい。

[0050] [化1]



[0051] 上記式において、nは2～200の数（混合物である場合は、その平均数）を表す。

また、ポリエチレンイミンはHLB（Hydrophile-Lipophile Balance）値が16～19であるものを用いることが好ましい。

[0052] 親水性ポリマーの含有量としては特に制限されないが、研磨液の全質量に対して0.00001～2.0質量%が好ましく、0.0001～1.0質量%がより好ましく、0.0001～1.0質量%が更に好ましく、0.001～0.1質量%が特に好ましい。

親水性ポリマーは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。更に界面活性剤と親水性ポリマーとを併用してもよい。2種以上の親水性ポリマーを併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0053] <有機溶剤>

上記研磨液は有機溶剤を含有してもよい。有機溶剤としては特に制限されず、公知の有機溶剤を用いることができる。なかでも、水溶性の有機溶剤が好ましい。

なお、上記有機溶剤は、既に説明したアルコールAとは異なる成分である

。

有機溶剤としては、例えば、ケトン系、エーテル系、グリコールエーテル系及びアミド系溶剤等が挙げられる。

より具体的には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、及びアセトニトリル等が挙げられる。

なかでも、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、及びN-メチルピロリドン等がより好ましい。

[0054] 有機溶剤の含有量としては特に制限されないが、研磨液の全質量に対して、0.001～5.0質量%が好ましく、0.01～2.0質量%がより好ましい。

なお有機溶剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の有機溶剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0055] <水>

上記研磨液は、水を含有することが好ましい。上記研磨液が含有する水としては、特に制限されないが、イオン交換水、又は純水等を用いることができる。

水の含有量としては特に制限されないが、研磨液の全質量中、通常90～99質量%が好ましい。

[0056] <キレート剤>

上記研磨液は、混入する多価金属イオンなどの悪影響を低減させるために、必要に応じてキレート剤（即ち、硬水軟化剤）を含有していてもよい。

キレート剤としては、例えば、カルシウム及び／又はマグネシウムの沈澱防止剤である汎用の硬水軟化剤及び／又はその類縁化合物を用いることができ、必要に応じてこれらを2種以上併用してもよい。

キレート剤の含有量としては混入する多価金属イオンなどの金属イオンを封鎖するのに十分な量であればよく、例えば、研磨液の全質量中、0.00

1～2. 0質量%が好ましい。

[0057] [研磨液の製造方法]

上記研磨液の製造方法としては特に制限されず、公知の製造方法を用いることができる。研磨液の製造方法としては、例えば、砥粒と、有機酸と、アルコールAと、を混合する方法が挙げられる。この際、他の成分、例えば、アゾール化合物、酸化剤、電荷調整剤、界面活性剤、有機溶剤、水、及びキレート剤を混合してもよい。

なお、上記各成分を混合する際には、それぞれを混合する順序は特に制限されない。例えば、砥粒と、アルコールAとが予め混合された混合物を準備し、上記混合物に対してその他の成分を加える態様であってもよいし、砥粒と、水とを予め混合した混合物を準備し、上記混合物に対してアルコールAその他の成分を加える態様であってもよい。

アルコールAを研磨液の全質量に対して所定の量とする方法については特に制限されない。上記方法としては、例えば、研磨液の全質量に対して所定の量となるよう加えてもよい。また、各成分を含有する原材料がアルコールAをも予め含有している場合、原材料に含有されるアルコールAの合計量が、研磨液の全質量に対して所定の量となるよう原材料の混合比率等を調整すれば、上記研磨液を製造することができる。

[0058] 研磨液の製造方法の他の態様としては、酸化剤以外の成分を予め混合した研磨液原液に、研磨液の製造前に酸化剤（例えば、過酸化水素）を加えて研磨液を製造する方法が挙げられる。この製造方法によれば、所定の成分を含有する研磨液原液に対して、酸化剤を混合して研磨液を得るため、研磨液の全質量に対する酸化剤の含有量を所望の範囲に制御しやすい。酸化剤の中には、時間経過とともに分解し、研磨液中における含有量が変化するものがあるからである。

[0059] また、研磨液の製造方法の他の態様としては、所定の成分を含有する研磨液の濃縮液を準備し、これに酸化剤及び水からなる群から選択される少なくとも1種を加えて、所定の特性を有する研磨液を製造する方法が挙げられる

。

[0060] [化学的機械的研磨方法]

本発明の一の実施態様に係る化学的機械的研磨方法は、研磨定盤に取り付けられた研磨パッドに、上記研磨液を供給しながら、被研磨体の被研磨面を研磨パッドに接触させ、研磨体、及び研磨パッドを相対的に動かして被研磨面を研磨して研磨済み被研磨体を得る工程（以下、「研磨工程」ともいう。）を含有する、化学的機械的研磨方法（以下「CMP方法」ともいう。）である。

[0061] [被研磨体]

上記CMP方法により研磨される被研磨体としては、銅、銅合金、タングステン、タングステン合金、窒化シリコン、及びポリシリコンからなる群から選択される少なくとも1種の層を含有する態様が挙げられる。

上記被研磨体としては、例えば、凹部を有する層間絶縁膜（層間絶縁層）の表面に一面に形成されたバリア金属膜（バリア金属層）と、バリア金属膜の表面に凹部が埋まるように形成された銅又は銅合金からなる導体膜（導体層）と、を有する基板である。このような基板は、典型的には半導体基板であり、銅金属及び／又は銅合金からなる配線を持つLSIであることが好ましく、特に配線が銅合金であることが好ましい。

被研磨体としては、基板上に導電性材料膜が形成されたウェハ、基板上に形成された配線上に設けられた層間絶縁膜上に導電性材料膜が形成された積層体等、半導体デバイス製造工程において平坦化を必要とする全ての段階の材料を挙げることができる。

[0062] 更には、銅合金の中でも銀を含有する銅合金が好ましい。銅合金に含有される銀含量は、40質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは1質量%以下であり、0.00001～0.1質量%の範囲である銅合金の層に対して最も優れた効果を発揮する。

[0063] <基板>

基板の例としては、8インチ若しくは12インチ半導体用ウェハ製造工程

、又はマイクロマシン製造工程に用いられるものが挙げられる。その種類としては、半導体用シリコンウェハ、S O I (Silicon-On-Insulator) ウェハ、又は半導体レーザ等に使用される化合物半導体のサファイヤ基板等も含まれる。他には、高分子のフィルム基板上に配線パターンを形成した後、そのパターン形成面を平坦化する用途にも用いられる。

研磨液でCMPを行う対象ウェハは、直径が200mm以上であることが好ましく、特には300mm以上が好ましい。

[0064] <層間絶縁膜>

層間絶縁膜としては、誘電率が2.6以下の特性を有するものであることが好ましく、例えば、窒化ケイ素又はポリシリコン等が挙げられる。なお、層間絶縁膜の厚さは、多層配線における配線の上部と下部、又は世代間（ノード）により適宜調整可能である。

[0065] <バリア金属膜>

バリア金属膜とは、半導体基板上に設けられる銅又は銅合金からなる導体膜（配線）と層間絶縁膜との間に配置されて銅の拡散を防ぐための膜（層）である。

バリア金属膜の材料としては、低抵抗のメタル材料であることが好ましく、具体的には、タンタル、タンタル化合物、チタン、チタン化合物、タングステン、タングステン化合物、及びルテニウムから選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、TiN、TiW、Ta、Ta₂N₅、W、WN、又は、Ruを含むことがより好ましい。なお、バリア金属膜の厚さとしては、20～30nm程度とすることが好ましい。

[0066] 上記実施態様にかかるCMP方法において使用される被研磨体は、例えば、以下の方法により製造することができる。

まず、シリコンの基板上に窒化ケイ素、又はポリシリコン等の層間絶縁膜を積層する。次いで、レジスト層形成、エッチング等の公知の手段によって、層間絶縁膜表面に所定パターンの凹部（基板露出部）を形成して凸部と凹部とからなる層間絶縁膜とする。この層間絶縁膜上に、表面の凸凹に沿って

層間絶縁膜を被覆するバリア層として、タングステン、又はタングステン化合物等を蒸着又はCVD (chemical vapor deposition) 等により成膜する。更に、凹部を充填するようにバリア層を被覆する導電性物質層（以下、導体層という。）として銅及び／又は銅合金を、蒸着、めっき、又はCVD等により形成して積層構造を有する被研磨体を得る。層間絶縁膜、バリア層及び銅体層の厚さは、それぞれ0.01～2.0 μm 、1～100 nm、0.01～2.5 μm 程度が好ましい。

[0067] 〔研磨装置〕

上記CMP方法を実施できる研磨装置としては、特に制限されず、公知の化学的機械的研磨装置（以下「CMP装置」ともいう、）を用いることができる。

CMP装置としては、例えば、被研磨面を有する被研磨体（例えば、半導体基板等）を保持するホルダーと、研磨パッドを貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）研磨定盤と、を備える一般的なCMP装置を用いることができる。市販品としては、例えば、Reflexion（アプライド・マテリアルズ社製）を用いることができる。

[0068] <研磨圧力>

上記実施態様に係るCMP方法では、研磨圧力、即ち、被研磨面と研磨パッドとの接触面に生ずる圧力が3000～25000 Paで研磨を行うことが好ましく、6500～14000 Paで研磨を行うことがより好ましい。

[0069] <研磨定盤の回転数>

上記実施態様に係るCMP方法では、研磨定盤の回転数が50～200 rpmで研磨を行うことが好ましく、60～150 rpmで研磨を行うことがより好ましい。

なお、研磨体及び研磨パッドを相対的に動かすために、更にホルダーを回転及び／又は揺動させてもよいし、研磨定盤を遊星回転させてもよいし、ベルト状の研磨パッドを長尺方向の一方向に直線状に動かしてもよい。なお、ホルダーは固定、回転、又は揺動のいずれの状態でもよい。これらの研磨方

法は、研磨体及び研磨パッドを相対的に動かすのであれば、被研磨面及び／又は研磨装置により適宜選択できる。

[0070] <研磨液の供給方法>

上記実施態様に係るCMP方法では、被研磨面を研磨する間、研磨定盤上の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。なお、研磨液の態様については上記のとおりである。

実施例

[0071] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、特に断らない限り「％」は「質量％」を意図する。

[0072] [実施例 1]

下記に示す各成分を混合し、化学的機械的研磨液を調製した。

- ・コロイダルシリカ（平均一次粒子径：35 nm、製品名「PL3」、扶桑化学工業社製、砥粒に該当する。） 0.1 質量％
- ・グリシン（有機酸、かつアミノ酸に該当する。） 1.5 質量％
- ・5-メチルベンゾトリアゾール（ベンゾトリアゾール骨格を含有するアゾール化合物に該当する。） 0.001 質量％
- ・3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール（ベンゾトリアゾール骨格を含有しない化合物、かつ1, 2, 4-トリアゾール骨格を含有する化合物に該当する。） 0.2 質量％
- ・過酸化水素（酸化剤に該当する。） 1.0 質量％
- ・硝酸アンモニウム（電荷調整剤に該当する。） 1000 質量ppm
- ・メタノール（アルコールAに該当する） 500 ppm
- ・水（純水） 残部

[0073] [実施例 2～54、比較例 1～5]

表1、表2、表3及び表4にした各成分を、実施例1と同様の方法により、混合し、各研磨液を得た。なお、表1中の各略号は、以下の化合物等を示す。なお、表1中の「含有量」は質量基準での値を表す。各処理液のpHはKOH/H₂SO₄を添加し、目的pHに調整した。

・PL3（コロイダルシリカ、製品名「PL3」、扶桑化学工業社製、平均一次粒子径：35nm、砥粒に該当する。）

・Gly（グリシン、有機酸かつアミノ酸に該当する。）

・Ala（アラニン、有機酸かつアミノ酸に該当する。）

・Asp（アスパラギン酸、有機酸かつアミノ酸に該当する。）

・NMG（N-メチルグリシン、有機酸かつアミノ酸に該当する。）

・MalOA（マロン酸、有機酸に該当する。）

・5-MBTA（5-メチルベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール骨格を含有するアゾール化合物に該当する。）

・BTA（ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール骨格を含有するアゾール化合物に該当する。）

・5,6-DMBTA（5,6-ジメチルベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール骨格を含有するアゾール化合物に該当する。）

・5-ABTA（5-アミノベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール骨格を含有するアゾール化合物に該当する。）

・3-AT（3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール骨格を含有しないアゾール化合物、かつ1,2,4-トリアゾール骨格を含有するアゾール化合物に該当する。）

・Triaz（1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール骨格を含有しないアゾール化合物、かつ1,2,4-トリアゾール骨格を含有するアゾール化合物に該当する。）

・3,5-DP（3,5-ジメチルピラゾール、ベンゾトリアゾール骨格を含有しないアゾール化合物に該当する。）

・Pyraz（ピラゾール、ベンゾトリアゾール骨格を含有しないアゾール

化合物、かつピラゾール骨格を含有するピラゾール化合物に該当する。)

・ I m i d a z (イミダゾール、ベンゾトリアゾール骨格を含有しないアゾール化合物、かつイミダゾール骨格を含有するアゾール化合物に該当する。

)

・ 5 - A T Z (5 - アミノテトラゾール、ベンゾトリアゾール骨格を含有しないアゾール化合物に該当する。)

・ A m - N i (硝酸アンモニウム、電荷調整剤に該当する。)

・ A m - B z (安息香酸アンモニウム、電荷調整剤に該当する。)

・ A m - C i (クエン酸三アンモニウム、電荷調整剤に該当する。)

・ R E - 6 1 0 (製品名「R h o d a f a c R E - 6 1 0」、R h o d i a 社製、界面活性剤に該当する。)

・ M D - 2 0 (製品名「S u r f y n o l M D - 2 0」、エア・プロダクト社製、界面活性剤に該当する。)

・ A 4 3 - N Q (製品名「T a k e s u r f - A 4 3 - N Q」、竹本油脂社製、アニオン界面活性剤に該当する。)

・ S - 4 6 5 (製品名「S u r f y n o l 4 6 5」、A i r p r o d u c t 社製、ノニオン界面活性剤に該当する。)

・ D B S H (ドデシルベンゼンスルホン酸、界面活性剤に該当する。)

・ M e O H (メタノール、アルコールAに該当する。)

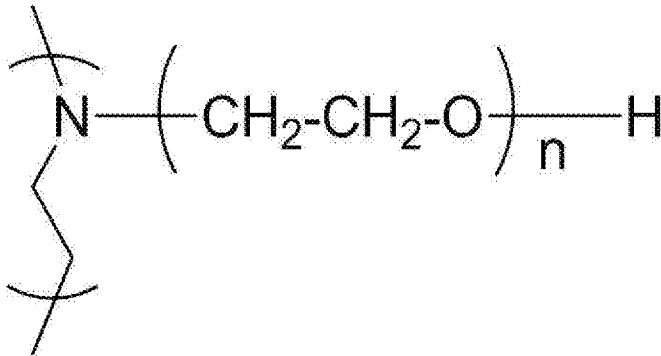
・ H E D P (1 - ヒドロキシエチリデン - 1, 1 - ジホスホン酸、有機酸に該当する。)

・ D T P A (ジエチレントリアミン五酢酸、有機酸に該当する。)

・ P H E A A : N - (2 - ヒドロキシエチル) アクリルアミドポリマー (重量平均分子量 20000、親水性ポリマーに該当する。)

・ P E I E O : 下記で表される繰り返し単位を有するエチレンオキシ鎖を有するポリエチレンイミン、HLB値18、n数:20 (親水性ポリマーに該当する。)

[化2]



[0074] [研磨液の経時安定性の評価]

調製した各研磨液の凝集状態の変化を、タービスキャン（セイシン企業社製：タービスキャンMA2000）を用いて測定した。すなわち、調製直後の研磨液の透過光強度と、40℃の恒温器で2週間保管した後の研磨液の透過光強度を測定し、結果を以下の基準により評価した。結果を表1～4に示した。なお、実用上C以上が好ましい。

A：保管前後の透過光強度の変化が、1%以下である。

B：保管前後の透過光強度の変化が、1%超、3%以下である。

C：保管前後の透過光強度の変化が、3%超、5%以下である。

D：保管前後の透過光強度の変化が、5%超である。

[0075] [欠陥（スクラッチ）性能の評価]

各研磨液を用いてBLANKETのCuウエハを研磨し、研磨後のCuウエハを純水洗浄し、その後乾燥させた。乾燥後のCuウエハを光学顕微鏡を用いて観察し、下記の評価基準に基づいてCuウエハの被研磨面の状態を評価した。結果を表1～4に示した。なお、実用上C以上が好ましい。

A：欠陥総数（欠陥個数／Cuウエハ）が3個以下である

B：欠陥総数が4個以上、5個以下である

C：欠陥総数が6個以上、10個以下である

D：欠陥総数が11個以上、20個以下である

E：欠陥総数が21個以上である

[0076] [ゼータ電位の測定]

調製した各研磨液における砥粒の表面電位（ゼータ電位）をゼータ電位計（大塚電子社製、E L S Z - 2 0 0 0 Z S）を用いて測定した。結果を表 1 ～ 4 に示した。

[0077] 〔研磨速度及びディッシングの評価〕

以下の条件で研磨液を研磨パッドに供給しながら研磨を行い、研磨速度及びディッシングの評価を行った。

・研磨装置：R e f l e x i o n（アプライド・マテリアルズ社製）

・被研磨体（ウェハ）：

（１）研磨速度算出用；

銅：シリコン基板上に厚み 1.5 μm の Cu 膜を形成した直径 300 mm のブランケットウェハ

タングステン：シリコン基板上に厚み 0.2 μm の W 膜を形成した直径 300 mm のブランケットウェハ

窒化ケイ素：シリコン基板上に厚み 1.5 μm の窒化ケイ素膜を形成した直径 300 mm のブランケットウェハ

ポリシリコン：シリコン基板上に厚み 1.5 μm のポリシリコン膜を形成した直径 300 mm のブランケットウェハ

（２）ディッシング評価用；

・銅：直径 300 mm の銅配線ウェハ（パターンウェハ）（マスクパターン 754 CMP（ATDF 社））

・タングステン：直径 300 mm のタングステン配線ウェハ（パターンウェハ）（マスクパターン 754 CMP（ATDF 社））

・窒化ケイ素：直径 300 mm の窒化ケイ素配線ウェハ（パターンウェハ）（マスクパターン 754 CMP（ATDF 社））

・ポリシリコン：直径 300 mm のポリシリコン配線ウェハ（パターンウェハ）（マスクパターン 754 CMP（ATDF 社））

・研磨パッド：I C 1 0 1 0（ロデール社製）

・研磨条件；

研磨圧力（被研磨面と研磨パッドとの接触圧力）：1.5 p s i（なお、本明細書において p s i とは、pound-force per square inch；重量ポンド毎平方インチを意図し、1 p s i = 6 8 9 4 . 7 6 P a を意図する。）

研磨液供給速度：2 0 0 m l / m i n

研磨定盤回転数：1 1 0 r p m

研磨ヘッド回転数：1 0 0 r p m

[0078]（評価方法）

研磨速度の算出：（1）のブランケットウェハを60秒間研磨し、ウェハ面上の均等間隔の49箇所に対し、研磨前後での金属膜厚を電気抵抗値から換算して求め、それらを研磨時間で割って求めた値の平均値を研磨速度とし、以下の基準に従って評価した。結果は表1～4に示した。なお、研磨速度としては、実用上、C以上が好ましい。

・銅（C u）研磨速度：

A：研磨速度が400nm/min以上である。

B：研磨速度が300nm/min以上、400nm/min未満である。

C：研磨速度が200nm/min以上、300nm/min未満である。

D：研磨速度が200nm/min未満である。

[0079]・タングステン（W）研磨速度：

A：研磨速度が250nm/min以上である。

B：研磨速度が150nm/min以上、250nm/min未満である。

C：研磨速度が50nm/min以上、150nm/min未満である。

D：研磨速度が50nm/min未満である。

[0080]・窒化ケイ素（S i N）研磨速度：

A：研磨速度が30nm/min以上である。

B：研磨速度が20nm/min以上、30nm/min未満である。

C：研磨速度が10nm/min以上、20nm/min未満である。

D：研磨速度が10nm/min未満である。

[0081]・ポリシリコン（P o l y - S i）研磨速度：

A : 研磨速度が 100 nm/min 以上である。

B : 研磨速度が 70 nm/min 以上、 100 nm/min 未満である。

C : 研磨速度が 40 nm/min 以上、 70 nm/min 未満である。

D : 研磨速度が 40 nm/min 未満である。

[0082] ディッシングの評価 : (2) のパターンウェハに対し、非配線部の銅が完全に研磨されるまでの時間に加え、更にその時間の 25% 分だけ余分に研磨を行い、ラインアンドスペース部 (ライン $10\text{ }\mu\text{m}$ 、スペース $10\text{ }\mu\text{m}$) の段差を、接触式段差計 Dektak V320Si (Veeco 社製) で測定し、以下の基準により評価した。結果は表 1 ~ 4 に示した。なお、実用上、評価 G 以上が好ましい。

A : ディッシングが 15 nm 以下である。

B : ディッシングが 15 nm 超、 20 nm 以下である。

C : ディッシングが 20 nm 超、 25 nm 以下である。

D : ディッシングが 25 nm 超、 30 nm 以下である。

E : ディッシングが 30 nm 超、 35 nm 以下である。

F : ディッシングが 35 nm 超、 40 nm 以下である。

G : ディッシングが 40 nm 超、 45 nm 以下である。

H : ディッシングが 45 nm 超である。

[0083]

[表1]

(表1) その1 [1]	砥粒(A)		有機酸(B)		防食剤(C)				酸化剤(D)	
	種類	含有量	種類	含有量	種類1	含有量1	種類2	含有量2	種類	含有量
実施例1	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例2	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例3	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例4	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例5	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例6	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.001%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例7	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.5%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例8	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	1.0%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例9	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	1.5%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例10	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例11	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例12	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例13	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例14	PL3	0.1%	Gly	0.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例15	PL3	0.1%	Gly	10%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例16	PL3	0.1%	Gly	25%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例17	PL3	0.1%	Ala	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例18	PL3	0.1%	Asp	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例19	PL3	0.1%	NMG	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例20	PL3	0.1%	Gly	1.5%	BTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例21	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5,6-DMBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%

[0084] [表2]

(表1) その1 [2]	電荷調整剤(E)		界面活性剤(F) 親水性ポリマー(G)		アルコールA(Alc)		水	pH	含有質量比	
	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	含有量		(Alc)/(A)	(Alc)/(B)
実施例1	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例2	Am-Ni	1000ppm			MeOH	10ppm	残部	7	0.010	0.00067
実施例3	Am-Ni	1000ppm			MeOH	100ppm	残部	7	0.10	0.0067
実施例4	Am-Ni	1000ppm			MeOH	200ppm	残部	7	0.20	0.013
実施例5	Am-Ni	1000ppm			MeOH	800ppm	残部	7	0.80	0.053
実施例6	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例7	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例8	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例9	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例10	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	4	0.50	0.033
実施例11	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	5	0.50	0.033
実施例12	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	8	0.50	0.033
実施例13	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	9	0.50	0.033
実施例14	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.10
実施例15	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.0050
実施例16	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.0020
実施例17	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例18	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例19	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例20	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例21	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033

[0085]

[表3]

(表1) その1 [3]	含有質量比				ゼータ電 位(mV)	経時 安定 性	Cu研磨速度 (nm/min)		ディッシング(nm)		欠陥 性能
	(Alc)/(C)	(Alc)/(D)	(Alc)/(E)	(Alc)/(F)			結果	評価	結果	評価	
実施例1	0.25	0.050	0.50		-45	A	375	B	17	B	A
実施例2	0.0050	0.0010	0.010		-49	A	295	C	28	D	C
実施例3	0.050	0.010	0.10		-46	A	315	B	23	C	A
実施例4	0.10	0.020	0.20		-45	A	322	B	25	C	A
実施例5	0.40	0.080	0.80		-41	A	276	C	31	E	A
実施例6	25	0.050	0.50		-45	A	412	A	43	G	A
実施例7	0.10	0.050	0.50		-45	A	353	B	20	B	A
実施例8	0.050	0.050	0.50		-45	A	318	B	21	C	A
実施例9	0.033	0.050	0.50		-45	A	308	B	28	D	A
実施例10	0.25	0.050	0.50		-28	C	275	C	34	E	C
実施例11	0.25	0.050	0.50		-32	B	293	C	29	D	B
実施例12	0.25	0.050	0.50		-52	B	283	C	33	E	B
実施例13	0.25	0.050	0.50		-60	A	262	C	41	G	A
実施例14	0.25	0.050	0.50		-45	A	262	C	12	A	A
実施例15	0.25	0.050	0.50		-45	A	522	A	30	D	A
実施例16	0.25	0.050	0.50		-45	A	622	A	41	G	A
実施例17	0.25	0.050	0.50		-45	A	295	C	23	C	A
実施例18	0.25	0.050	0.50		-45	A	262	C	29	D	A
実施例19	0.25	0.050	0.50		-45	A	242	C	20	B	A
実施例20	0.25	0.050	0.50		-45	A	376	B	19	B	A
実施例21	0.25	0.050	0.50		-45	A	362	B	16	B	A

[0086]

[表4]

(表1) その2 [1]	砥粒(A)		有機酸(B)		防食剤(C)				酸化剤(D)	
	種類	含有量	種類	含有量	種類1	含有量1	種類2	含有量2	種類	含有量
実施例22	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-ABTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例23	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	Triaz	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例24	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-ABTA	0.001%	3,5-DP	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例25	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3,5-DP	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例26	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	Pyraz	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例27	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	Imidaz	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例28	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3,5-DP	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例29	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	5-ATZ	0.01%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例30	PL3	0.1%	Gly Ala	1.5% 0.5%	5-ABTA	0.001%	3,5-DP	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例31	PL3	0.1%	Gly Ala	1.5% 0.5%	5-MBTA	0.001%	3,5-DP	0.25%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例32	PL3	0.1%	Gly Ala	1.5% 0.5%	5-MBTA	0.001%	Triaz	0.25%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例33	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例34	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例35	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例37	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例38	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例39	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例40	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
実施例41	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
比較例1	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
比較例2	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
比較例3	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%
比較例4	PL3	0.1%	Gly	1.5%	5-MBTA	0.001%	3-AT	0.2%	H ₂ O ₂	1.0%

[0087] [表5]

(表1) その2 [2]	電荷調整剤(E)		界面活性剤(F) 親水性ポリマー(G)		アルコールA(Alc)		水	pH	含有質量比	
	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	含有量		(Alc)/(A)	(Alc)/(B)
実施例22	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例23	Am-Ni	1000ppm	RE-610 MD-20	0.004% 0.001%	MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例24	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例25	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例26	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例27	Am-Ni	1000ppm	DBSH	0.0001%	MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例28	Am-Ni	1000ppm	DBSH	0.0001%	MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例29	Am-Ni	1000ppm	DBSH	0.0001%	MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例30	Am-Ni	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.025
実施例31	Am-Ni	1000ppm	RE-610 MD-20	0.004% 0.001%	MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.025
実施例32	Am-Ni	1000ppm	PHEAA	0.10%	MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.025
実施例33	Am-Bz	1000ppm	PEIEO	0.10%	MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例34	Am-Ci	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例35	硫酸	1000ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例37	硝酸	1200ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例38	Am-Ni	1ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例39	Am-Ni	10ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例40	Am-Ni	100ppm			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
実施例41	Am-Ni	1%			MeOH	500ppm	残部	7	0.50	0.033
比較例1	Am-Ni	1000ppm					残部	7		
比較例2	Am-Ni	1000ppm			MeOH	10%	残部	7	100	6.7
比較例3	Am-Ni	1000ppm			MeOH	0.05ppm	残部	7	50	6.7
比較例4	Am-Ni	1000ppm			MeOH	1000ppm	残部	7	1.0×10 ⁶	6.7

[0088] [表6]

(表1) その2 [3]	含有質量比				ゼータ電 位(mV)	経時 安定 性	Cu研磨速度 (nm/min)		ディッシング(nm)		欠陥 性能
	(Alc)/(C)	(Alc)/(D)	(Alc)/(E)	(Alc)/(F)			結果	評価	結果	評価	
実施例22	0.25	0.050	0.50		-45	A	342	B	17	B	A
実施例23	0.25	0.050	0.50	0.1	-45	A	389	B	14	A	A
実施例24	0.25	0.050	0.50		-45	A	359	B	13	A	A
実施例25	0.25	0.050	0.50		-45	A	379	B	16	B	A
実施例26	0.25	0.050	0.50		-45	A	358	B	18	B	A
実施例27	0.25	0.050	0.50	0.002	-45	A	349	B	17	B	A
実施例28	0.25	0.050	0.50	0.002	-45	A	339	B	18	B	A
実施例29	4.5	0.050	0.50	0.002	-45	A	362	B	19	B	A
実施例30	0.25	0.050	0.50		-45	A	434	A	18	B	A
実施例31	0.20	0.050	0.50	0.1	-45	A	462	A	12	A	A
実施例32	0.20	0.050	0.50		-45	A	410	A	14	A	A
実施例33	0.25	0.050	0.50		-45	A	375	B	17	B	A
実施例34	0.25	0.050	0.50		-45	A	375	B	17	B	A
実施例35	0.25	0.050	0.50		-45	A	375	B	17	B	A
実施例37	0.25	0.050	0.42		-45	B	378	B	18	B	B
実施例38	0.25	0.050	500		-38	B	376	B	16	B	B
実施例39	0.25	0.050	50		-45	B	377	B	18	B	A
実施例40	0.25	0.050	5.0		-45	B	373	B	17	B	A
実施例41	0.25	0.050	0.050		-24	C	278	C	45	G	C
比較例1					-51	A	375	B	19	B	D
比較例2	50	10	100		-8	D	275	C	65	H	D
比較例3	0.00	0.000	0.000		-45	A	410	A	20	B	E
比較例4	0.50	0.100	0.000		-18	D	312	B	55	H	D

[0089] [表7]

(表2) [1]	砥粒(A)		有機酸(B)		酸化剤(D)		第二の酸化剤(G)	
	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量
実施例42	PL3	3.0%	MaloA	1.0%	H ₂ O ₂	1.0%	Fe(NO ₃) ₃	50ppm
実施例43	PL3	3.0%	MaloA	1.0%	H ₂ O ₂	1.0%	Fe(NO ₃) ₃	50ppm
実施例44	PL3	3.0%	MaloA	1.0%	H ₂ O ₂	1.0%	Fe(NO ₃) ₃	50ppm
実施例45	PL3	3.0%	MaloA	1.0%	H ₂ O ₂	1.0%	Fe(NO ₃) ₃	50ppm
実施例46	PL3	3.0%	MaloA	1.0%	H ₂ O ₂	1.0%	Fe(NO ₃) ₃	50ppm
比較例5	PL3	3.0%	MaloA	1.0%	H ₂ O ₂	1.0%	Fe(NO ₃) ₃	50ppm

[0090] [表8]

(表2) [2]	電荷調整剤(E)		アルコールA(Alc)		水	pH	含有質量比	
	種類	含有量	種類	含有量	含有量		(Alc)/(A)	(Alc)/(B)
実施例42	Am-Ni	1000ppm	MeOH	500ppm	残部	2.5	0.017	0.050
実施例43	Am-Ni	1000ppm	MeOH	10ppm	残部	2.5	0.00033	0.0010
実施例44	Am-Ni	1000ppm	MeOH	100ppm	残部	2.5	0.0033	0.010
実施例45	Am-Ni	1000ppm	MeOH	200ppm	残部	2.5	0.0067	0.020
実施例46	Am-Ni	1000ppm	MeOH	800ppm	残部	2.5	0.027	0.080
比較例5	Am-Ni	1000ppm	MeOH	10%	残部	2.5	3.3	10

[0091]

[表9]

(表2) [3]	含有質量比			ゼータ電位(mV)	経時安定性	W研磨速度 (nm/min)		ディッシング (nm)		欠陥性能
	(Alc)/(D)	(Alc)/(E)	(Alc)/(G)			結果	評価	結果	評価	
実施例42	0.050	0.50	10	21	A	65	C	13	A	A
実施例43	0.0010	0.010	0.20	22	A	64	C	12	A	A
実施例44	0.010	0.10	2.0	21	A	63	C	11	A	A
実施例45	0.020	0.20	4.0	21	A	62	C	13	A	A
実施例46	0.080	0.80	16	22	A	61	C	12	A	A
比較例5	10	100	2000	4	C	275	A	32	E	E

[0092] [表10]

(表3) [1]	砥粒(A)		有機酸(B)		酸化剤(D)	電荷調整剤(E)		界面活性剤(F)	
	種類	含有量	種類	含有量	含有量	種類	含有量	種類	含有量
実施例47	PL3	3.0%	HEDP	1.5%		Am-Ni	1000ppm	A43-NQ	0.2%
実施例48	PL3	3.0%	HEDP	1.5%		Am-Ni	1000ppm	A43-NQ	0.2%
実施例49	PL3	3.0%	HEDP	1.5%		Am-Ni	1000ppm	A43-NQ	0.2%
実施例50	PL3	3.0%	HEDP	1.5%		Am-Ni	1000ppm	A43-NQ	0.2%
実施例51	PL3	3.0%	HEDP	1.5%		Am-Ni	1000ppm	A43-NQ	0.2%
比較例6	PL3	3.0%	HEDP	1.5%		Am-Ni	1000ppm	A43-NQ	0.2%

[0093]

[表11]

(表3) [2]	アルコールA(Alc)		水	pH	含有質量比	
	種類	含有量	含有量		(Alc)/(A)	(Alc)/(B)
実施例47	MeOH	500ppm	残部	3.5	0.017	0.033
実施例48	MeOH	10ppm	残部	3.5	0.00033	0.00067
実施例49	MeOH	100ppm	残部	3.5	0.0033	0.0067
実施例50	MeOH	200ppm	残部	3.5	0.0067	0.013
実施例51	MeOH	800ppm	残部	3.5	0.027	0.053
比較例6	MeOH	10%	残部	3.5	3.3	6.7

[0094] [表12]

(表3) [3]	含有質量比		ゼータ電 位(mV)	経時安 定性	SIN研磨速度 (nm/min)		ディッシング (nm)		欠陥 性能
	(Alc)/(E)	(Alc)/(F)			結果	評価	結果	評価	
実施例47	0.50	0.25	-24	A	32	A	8	A	A
実施例48	0.010	0.0050	-25	A	33	A	9	A	A
実施例49	0.10	0.050	-26	A	31	A	7	A	A
実施例50	0.20	0.10	-24	A	32	A	8	A	A
実施例51	0.80	0.40	-25	A	31	A	8	A	A
比較例6	100	50	-4	D	16	C	21	C	E

[0095]

[表13]

(表4) [1]	砥粒(A)		有機酸(B)		酸化剤(D)	電荷調整剤(E)	
	種類	含有量	種類	含有量	含有量	種類	含有量
実施例52	PL3	2.0%	DTPA	1.0%		Am-Ni	1000ppm
実施例53	PL3	2.0%	DTPA	1.0%		Am-Ni	1000ppm
実施例54	PL3	2.0%	DTPA	1.0%		Am-Ni	1000ppm
実施例55	PL3	2.0%	DTPA	1.0%		Am-Ni	1000ppm
実施例56	PL3	2.0%	DTPA	1.0%		Am-Ni	1000ppm
比較例7	PL3	2.0%	DTPA	1.0%		Am-Ni	1000ppm

[0096] [表14]

(表4) [2]	界面活性剤(F)		アルコールA(Alc)		水	pH	含有質量比	
	種類	含有量	種類	含有量	含有量		(Alc)/(A)	(Alc)/(B)
実施例52	S-465	0.001%	MeOH	500ppm	残部	9	0.025	0.050
実施例53	S-465	0.001%	MeOH	10ppm	残部	9	0.00050	0.0010
実施例54	S-465	0.001%	MeOH	100ppm	残部	9	0.0050	0.010
実施例55	S-465	0.001%	MeOH	200ppm	残部	9	0.010	0.020
実施例56	S-465	0.001%	MeOH	800ppm	残部	9	0.040	0.080
比較例7	S-465	0.001%	MeOH	10%	残部	9	5.0	10

[0097]

[表15]

(表4) [3]	含有質量比		ゼータ電位(mV)	経時安定性	poly-Si研磨速度 (nm/min)		ディッシング (nm)		欠陥性能
	(Alc)/(E)	(Alc)/(F)			結果	評価	結果	評価	
実施例52	0.500	50	-60	A	105	A	22	C	A
実施例53	0.010	1.0	-59	A	106	A	23	C	A
実施例54	0.10	10	-61	A	102	A	21	C	A
実施例55	0.20	20	-58	A	104	A	22	C	A
実施例56	0.80	80	-69	A	101	A	21	C	A
比較例7	100	10000	-28	D	74	B	46	H	E

[0098] (表1) その1において、各実施例及び比較例に係る研磨液の組成等は表1 (その1) [1] ~ [3] にわたって、各行ごとに記載した。例えば、実施例1の研磨液は、砥粒として、PL3を0.1質量% (研磨液の全質量に対して、以下同じ。) 含有し、有機酸としてGlyを1.5質量%含有し、防食剤として、5-MBTAと3-ATとをそれぞれ0.001質量%、0.02質量%含有し、酸化剤としてH₂O₂を1.0質量%含有し、電荷法制材としてAm-Niを1000質量ppm含有し、アルコールAとしてMeOHを500質量ppm含有し、残部は水である。pHは7で、各成分に対するアルコールAの含有量の含有質量比が、砥粒に対して0.50、有機酸に対して0.033、防食剤 (合計) に対して0.25、酸化剤に対して0.050、電荷調製剤に対して0.50であり、ゼータ電位が-45mV、経時安定性が「A」、Cu研磨速度が375nm/minであり評価としては「B」、ディッシングが17nmであり、評価としては「B」、欠陥性能が「A」であった。

上記は、(表1) その2、表2~4についても同様である。

[0099] [実施例 5 5]

実施例 1 において、メタノールに代えてエタノールを用いたこと以外は同様に、実施例 5 5 に係る研磨液を作製し、上記と同様の評価を行ったところ、実施例 1 と同様の評価結果であった。

[0100] [実施例 5 6]

実施例 1 において、メタノールに代えて 1-プロパノールを用いたこと以外は同様に、実施例 5 6 に係る研磨液を作製し、上記と同様の評価を行ったところ、実施例 1 と同様の評価結果であった。

[0101] [実施例 5 7]

実施例 1 において、メタノールに代えてイソプロパノールを用いたこと以外は同様に、実施例 5 7 に係る研磨液を作製し、上記と同様の評価を行ったところ、実施例 1 と同様の評価結果であった。

[0102] [実施例 5 8]

実施例 1 において、砥粒を P L 3 から P L 2（コロイダルシリカ、製品名「P L 2」、扶桑化学工業社製、平均一次粒子径：25 nm。）に変えた以外は同様に、実施例 5 8 に係る研磨液を作製し、上記と同様の評価を行ったところ、実施例 1 と同様の評価結果であった。

[0103] 表 1 に示した結果から、砥粒と、有機酸と、アルコール A と、を含有する化学的機械的研磨用の研磨液であって、アルコール A が、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及びイソプロパノールからなる群から選択される少なくとも 1 種であり、アルコール A の含有量が、研磨液の全質量中、1.0～800 質量 ppm である、実施例 1～41 の研磨液は、所望の効果を有していた。

一方、比較例 1～4 の研磨液は所望の効果を有していなかった。

また、有機酸に対するアルコール A の含有質量比が、0.001～0.05 である、実施例 1、3、4 の研磨液は、実施例 2 の研磨液と比較して、より優れた経時安定性を有しており、かつ、CMP に適用した際、欠陥の発生がより抑制されていた。また、より優れた研磨速度及びディッシング性能を

有していた。

上記研磨液は、実施例 5 の研磨液と比較して、より優れた研磨速度及びディッシング性能を有していた。

また、電荷調整剤の含有量が 10～1000 質量 ppm である、実施例 1、39 及び 40 の研磨液は、実施例 38 の研磨液と比較して、CMP に適用した際、欠陥の発生がより抑制されていた。一方、上記研磨液は、実施例 37 の研磨液と比較して、より優れた経時安定性を有し、かつ、CMP に適用した際、欠陥の発生がより抑制されていた。

また、電荷調整剤に対するアルコール A の含有質量比が、0.1～50 である、実施例 3、4、1、5、40、及び 39 の研磨液は、実施例 41 の研磨液と比較してより優れた経時安定性を有し、かつ、CMP に適用した際、欠陥の発生がより抑制されていた。また、より優れた研磨速度を有していた。一方、上記研磨液は、実施例 38 の研磨液と比較して、より優れた経時安定性を有し、かつ、CMP に適用した際、欠陥の発生がより抑制されていた。

また、pH が 5.0～8.0 である、実施例 11、1、及び 12 の研磨液は、実施例 10 の研磨液と比較してより優れた経時安定性を有し、かつ、CMP に適用した際、欠陥の発生がより抑制されていた。一方、上記研磨液は、実施例 13 の研磨液と比較してより優れたディッシング性能を有していた。

また、有機酸の含有量が、1.0～20 質量%である、実施例 1 及び 15 の研磨液は、実施例 14 の研磨液と比較して、より優れた研磨速度を有していた。一方上記研磨液は、実施例 16 の研磨液と比較してより優れたディッシング性能を有していた。

請求の範囲

- [請求項1] 砥粒と、有機酸と、アルコール A と、を含有する化学的機械的研磨用の研磨液であって、
- 前記アルコール A が、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及びイソプロパノールからなる群から選択される少なくとも 1 種であり、
- 前記アルコール A の含有量が、前記研磨液の全質量中、1.0～80.0 質量 ppm である、研磨液。
- [請求項2] 前記有機酸に対する前記アルコール A の含有質量比が、0.001～0.05 である、請求項 1 に記載の研磨液。
- [請求項3] 更に、電荷調整剤を含有し、前記電荷調整剤が、無機酸、有機酸のアンモニウム塩、及び無機酸のアンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の研磨液。
- [請求項4] 前記電荷調整剤の含有量が、前記研磨液の全質量に対して、1.0～100.0 質量 ppm である、請求項 3 に記載の研磨液。
- [請求項5] 前記電荷調整剤に対する前記アルコール A の含有質量比が、0.1～5.0 である、請求項 3 又は 4 に記載の研磨液。
- [請求項6] 前記有機酸が、アミノ酸である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の研磨液。
- [請求項7] 前記アミノ酸が、グリシン、アラニン、アルギニン、イソロイシン、ロイシン、バリン、フェニルアラニン、アスパラギン、グルタミン、リジン、ヒスチジン、プロリン、トリプトファン、アスパラギン酸、グルタミン酸、セリン、トレオニン、チロシン、システイン、メチオニン、及び N-メチルグリシンからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 6 に記載の研磨液。
- [請求項8] 2 種以上の前記アミノ酸を含有する、請求項 6 又は 7 に記載の研磨液。
- [請求項9] 前記研磨液の pH が、5.0～8.0 である、請求項 1～8 のいづ

れか一項に記載の研磨液。

[請求項10] 更に酸化剤を含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項11] 前記酸化剤を2種以上含有する、請求項10に記載の研磨液。

[請求項12] 更に2種以上のアゾール化合物を含有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項13] 前記2種以上のアゾール化合物として、ベンゾトリアゾール化合物と、ベンゾトリアゾール化合物とは異なるアゾール化合物と、を含有する請求項12に記載の研磨液。

[請求項14] 前記ベンゾトリアゾール化合物とは異なるアゾール化合物が、1, 2, 4-トリアゾール化合物、ピラゾール化合物、及びイミダゾール化合物からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項13に記載の研磨液。

[請求項15] 前記有機酸の含有量が、前記研磨液の全質量に対して、1.0～20質量%である、請求項1～14のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項16] 前記砥粒がコロイダルシリカである、請求項1～15のいずれか一項に記載の研磨液。

[請求項17] 研磨定盤に取り付けられた研磨パッドに、請求項1～16のいずれか一項に記載の研磨液を供給しながら、被研磨体の被研磨面を前記研磨パッドに接触させ、前記被研磨体、及び前記研磨パッドを相対的に動かして前記被研磨面を研磨して研磨済み被研磨体を得る工程を含有する、化学的機械的研磨方法。

[請求項18] 前記被研磨体が銅、銅合金、タングステン、タングステン合金、窒化シリコン、及びポリシリコンからなる群から選択される少なくとも1種の層を含有する、請求項17に記載の化学的機械的研磨方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/14, B24B37/00, C09G1/02, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-519479 A (Cabot Microelectronics Corp.), 30 June 2005 (30.06.2005), claims 1, 6, 10, 12 to 14; paragraphs [0001], [0006], [0010], [0013], [0016], [0021]; paragraphs [0023] to [0042], tables 1 to 5; examples 1 to 5 & US 2003/0168628 A1 claims 1, 6, 10 to 13; paragraphs [0001], [0006], [0010], [0013], [0016], [0020]; paragraphs [0023] to [0032], tables 1 to 4; examples 1 to 4 & WO 2003/076538 A1 & EP 1487931 A1 & TW 200303909 A & CN 1646651 A & TW 200417588 A & AU 2003220972 A & KR 10-0977940 B1	1, 9-11, 16-18 1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 May 2017 (26.05.17)

Date of mailing of the international search report
06 June 2017 (06.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015979

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 03/036705 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 May 2003 (01.05.2003), claims 1, 5, 10 to 11; page 4, lines 2 to 7; page 5, line 20 to page 6, line 3; page 6, lines 10 to 12; page 6, line 19 to page 7, line 3; page 8, lines 11 to 13; page 9, lines 16 to 23; page 10, line 18 to page 16; tables 1 to 4; examples; examples 1 to 3 & US 2004/0194392 A1 claims 1, 5, 17 to 18; paragraphs [0013], [0027], [0029], [0031] to [0033], [0035], [0046]; paragraphs [0051] to [0073], tables 1 to 4; examples; examples 1 to 3 & EP 1445796 A1 & DE 60225171 D & CN 1572017 A & KR 10-2004-0052221 A & TW 231821 B & AT 386786 T & KR 10-2010-0009581 A	1-5, 9-18 6-8
Y A	JP 2010-045258 A (Fujifilm Corp.), 25 February 2010 (25.02.2010), claims 1, 4 to 6; paragraphs [0001], [0052] to [0055], [0066], [0078], [0111]; examples (Family: none)	2, 6-8, 13-15 1, 3-5, 9-12, 16-18
Y A	JP 2014-216368 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 November 2014 (17.11.2014), claim 1; paragraphs [0002], [0018] to [0023]; paragraphs [0058] to [0072], table 1; examples (Family: none)	2, 6-8, 15 1, 3-5, 9-14, 16-18
Y A	WO 2010/093011 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), claim 1; paragraphs [0001], [0052] to [0054]; paragraphs [0111] to [0157], tables 1 to 5; examples & US 2011/0300778 A1 claim 1; paragraphs [0001], [0044] to [0047]; paragraphs [0111] to [0157], tables 1 to 2; examples & KR 10-2011-0112429 A & CN 102318042 A & SG 172829 A & KR 10-2012-0037509 A & TW 201035301 A & CN 102690605 A & SG 196817 A	2, 6-8, 15 1, 3-5, 9-14, 16-18
A	JP 2006-019740 A (Dongjin Semichem Co., Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), claims 1 to 6; paragraphs [0023] to [0027], tables 1 to 2; example 1 & KR 10-2005-0004051 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, C09G1/02, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-519479 A（キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション）2005.06.30, 請求項 1, 6, 10, 12～14, 【0001】, 【0006】, 【0010】, 【0013】, 【0016】, 【0021】, 【0023】～【0042】表 1～5, 実施例 1～5 & US 2003/0168628 A1, 請求項 1, 6, 10～13, 【0001】, 【0006】, 【0010】, 【0013】, 【0016】, 【0020】, 【0023】～【0032】TABLE 1～4, EXAMPLE 1～4 & WO 2003/076538 A1 & EP 1487931 A1 & TW 200303909 A & CN 1646651 A	1, 9-11, 16-18 1-18

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.05.2017

国際調査報告の発送日

06.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

柴田 啓二

4 V

5810

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	& TW 200417588 A & AU 2003220972 A & KR 10-0977940 B1 WO 03/036705 A1 (旭硝子株式会社) 2003. 05. 01, 請求項 1, 5, 10~11, 第 4 頁第 2~7 行, 第 5 頁第 20 行~第 6 頁第 3 行, 第 6 頁第 10~12 行, 第 6 頁第 19 行~第 7 頁第 3 行, 第 8 頁第 11~13 行, 第 9 頁第 16~23 行, 第 10 頁第 18 行~第 16 頁, 表 1~4, 実施例, 例 1~3 & US 2004/0194392 A1, 請求項 1, 5, 17~18, 【0013】, 【0027】, 【0029】, 【0031】 ~ 【0033】, 【0035】, 【0046】, 【0051】 ~ 【0073】 TABLE 1~ 4, EXAMPLE Ex. 1~3 & EP 1445796 A1 & DE 60225171 D & CN 1572017 A & KR 10-2004-0052221 A & TW 231821 B & AT 386786 T & KR 10-2010-0009581 A	1-5, 9-18 6-8
Y A	JP 2010-045258 A (富士フイルム株式会社) 2010. 02. 25, 請求項 1, 4~6, 【0001】, 【0052】 ~ 【0055】, 【0066】, 【0078】, 【0111】 実施例 (ファミリーなし)	2, 6-8, 13-15 1, 3-5, 9-12, 16-18
Y A	JP 2014-216368 A (旭硝子株式会社) 2014. 11. 17, 請求項 1, 【0002】, 【0018】 ~ 【0023】, 【0058】 ~ 【0072】 表 1, 実 施例 (ファミリーなし)	2, 6-8, 15 1, 3-5, 9-14, 16-18
Y A	WO 2010/093011 A1 (日立化成工業株式会社) 2010. 08. 19, 請求項 1, 【0001】, 【0052】 ~ 【0054】, 【0111】 ~ 【0157】 表 1~5, 実施例 & US 2011/0300778 A1, 請求項 1, 【0001】, 【0044】 ~ 【0047】, 【0111】 ~ 【0157】 TABLE 1~2, EXAMPLE & KR 10-2011-0112429 A & CN 102318042 A & SG 172829 A & KR 10-2012-0037509 A & TW 201035301 A & CN 102690605 A & SG 196817 A	2, 6-8, 15 1, 3-5, 9-14, 16-18
A	JP 2006-019740 A (東進セミケム株式会社) 2006. 01. 19, 請求項 1~6, 【0023】 ~ 【0027】 表 1~2, 実施例 1 & KR 10-2005-0004051 A	1-18