

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7295236号  
(P7295236)

(45)発行日 令和5年6月20日(2023.6.20)

(24)登録日 令和5年6月12日(2023.6.12)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	H 0 1 L	21/304	6 2 2 D	
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	H 0 1 L	21/304	6 2 2 X	
C 0 9 K 3/14 (2006.01)	H 0 1 L	21/304	6 2 2 Q	
	B 2 4 B	37/00	H	
	C 0 9 K	3/14	5 5 0 Z	
請求項の数 21 (全43頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2021-527472(P2021-527472)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86)(22)出願日	令和2年5月18日(2020.5.18)	(74)代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/019606	(74)代理人	100148080 弁理士 三橋 史生
(87)国際公開番号	WO2020/255602	(72)発明者	上村 哲也 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
(87)国際公開日	令和2年12月24日(2020.12.24)	審査官	湯川 洋介
審査請求日	令和3年12月2日(2021.12.2)		
(31)優先権主張番号	特願2019-114603(P2019-114603)		
(32)優先日	令和1年6月20日(2019.6.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 研磨液、及び、化学的機械的研磨方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

コバルト含有膜を有する被研磨体の化学的機械的研磨に用いられる研磨液であって、コロイダルシリカと、グリシン、アラニン、サルコシン、及び、イミノジ酢酸からなる群から選択される1以上の特定化合物と、一般式(1)で表される化合物、及び、一般式(2)で表される化合物からなる群から選択される1以上の不動態膜形成剤と、過酸化水素と、ナトリウムと、アンモニアと、を含み、前記不動態膜形成剤のClogP値が1.0以上であり、前記ナトリウムの含有量に対する、前記アンモニアの含有量の質量比が、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、pHが、5.5 ~ 8.0である、研磨液。



メチルサリチル酸、アントラニル酸、4 - メチル安息香酸、4 - t e r t - ブチル安息香酸、4 - プロピル安息香酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、1 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸、キナルジン酸、8 - ヒドロキシキノリン、及び、2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリンからなる群から選択される1以上である、請求項1 ~ 13のいずれか1項に記載の研磨液。

【請求項15】

前記ナトリウムの含有量が、前記研磨液の全質量に対して、5 ~ 250質量ppmである、請求項1 ~ 14のいずれか1項に記載の研磨液。

【請求項16】

固形分濃度が5質量%以上であり、  
質量基準で3倍以上に希釈して用いられる、請求項1 ~ 15のいずれか1項に記載の研磨液。

【請求項17】

請求項1 ~ 16のいずれか1項に記載の研磨液を研磨定盤に取り付けられた研磨パッドに供給しながら、前記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む、化学的機械的研磨方法。

【請求項18】

研磨圧力が0.5 ~ 3.0psiである、請求項17に記載の化学的機械的研磨方法。

【請求項19】

前記研磨パッドに供給する前記研磨液の供給速度が、0.14 ~ 0.35ml / (min · cm<sup>2</sup>)である、請求項17又は18に記載の化学的機械的研磨方法。

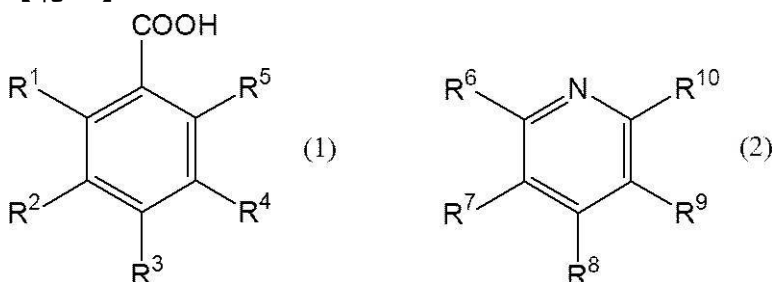
【請求項20】

前記研磨済み被研磨体を得る工程の後、前記研磨済み被研磨体をアルカリ洗浄液で洗浄する工程を有する、請求項17 ~ 19のいずれか1項に記載の化学的機械的研磨方法。

【請求項21】

被研磨体の化学的機械的研磨に用いられる研磨液であって、  
砥粒と、  
グリシン、アラニン、サルコシン、及び、イミノジ酢酸からなる群から選択される1以上の特定化合物と、  
一般式(1)で表される化合物、及び、一般式(2)で表される化合物からなる群から選択される1以上の不動態膜形成剤と、  
過酸化水素と、  
ナトリウムと、  
アンモニアと、を含み、  
前記不動態膜形成剤のClogP値が1.0以上であり、  
前記ナトリウムの含有量に対する、前記アンモニアの含有量の質量比が、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、  
pHが、5.5 ~ 8.0である、研磨液。

【化2】



一般式(1)中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

10

20

30

40

50

$R^1 \sim R^5$  中の隣り合う 2 つ同士は、互いに結合して環を形成してもよい。  
 一般式 (2) 中、 $R^6 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。  
 $R^6 \sim R^{10}$  中の隣り合う 2 つ同士は、互いに結合して環を形成してもよい。

【発明の詳細な説明】

【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 (LSI: large-scale integrated circuit) の製造において、ペアウェハの平坦化、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 (CMP: chemical mechanical polishing) 法が用いられている。

10

例えば、特許文献 1 には「(A) 砥粒と、(B) 電子を有しかつカルボキシル基を 1 以上有し、カルボキシル基及びヒドロキシル基からなる群より選択される少なくとも 1 種の基を 2 以上有する、炭素数 4 以上の有機酸と、(C) アミノ酸と、(D) アニオン系界面活性剤と、(E) 酸化剤と、を含有し、pH が 6.5 以上 9.5 以下である、化学機械研磨用水系分散体。」が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0003】

【文献】特開 2014-229827 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、昨今では、配線の微細化の要求に伴い、銅にかわる配線金属元素としてコバルトが注目されている。

本発明者は、特許文献 1 に記載の化学機械研磨用水系分散体を、コバルト含有膜を有する被研磨体の CMP に用いる研磨液として検討したところ、研磨速度に改善の余地があることを知見した。

30

また、研磨液には、研磨後の被研磨体の被研磨面にディッシング (Dishing: CMP で配線を形成した場合に研磨によって被研磨面に露出する配線の表面が皿状に窪む現象) が生じにくくできることが求められ、更に、研磨後の被研磨体を用いて製造した半導体製品の信頼性を高くできることが求められている。

【0005】

そこで、本発明は、コバルト含有膜を有する被研磨体の CMP に適用した場合に、研磨速度が良好で、研磨後の被研磨体の被研磨面にディッシングが生じにくく、かつ、信頼性に優れた半導体製品を製造できる研磨液の提供を課題とする。

また、上記研磨液を用いた化学的機械的研磨方法の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0006】

本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

【0007】

{ 1 }

コバルト含有膜を有する被研磨体の化学的機械的研磨に用いられる研磨液であって、コロイダルシリカと、

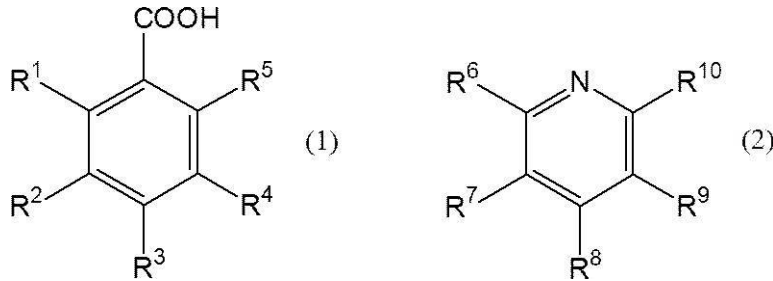
グリシン、アラニン、サルコシン、及び、イミノジ酢酸からなる群から選択される 1 以上の特定化合物と、

一般式 (1) で表される化合物、及び、一般式 (2) で表される化合物からなる群から選択される 1 以上の不動態膜形成剤と、

50

過酸化水素と、  
 ナトリウムと、  
 アンモニアと、を含み、  
 上記不動態膜形成剤の  $\text{ClogP}$  値が 1.0 以上であり、  
 上記ナトリウムの含有量に対する、上記アンモニアの含有量の質量比が、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  であり、  
 $\text{pH}$  が、5.5 ~ 8.0 である、研磨液。

【化 1】



10

一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^5$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。  
 $R^1 \sim R^5$  中の隣り合う 2 つ同士は、互いに結合して環を形成してもよい。  
 一般式 (2) 中、 $R^6 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。  
 $R^6 \sim R^{10}$  中の隣り合う 2 つ同士は、互いに結合して環を形成してもよい。

20

〔 2 〕

更に、アニオン系界面活性剤を含む、〔 1 〕に記載の研磨液。

〔 3 〕

上記アニオン系界面活性剤の  $\text{ClogP}$  値から、上記不動態膜形成剤の  $\text{ClogP}$  値を引いた差の値が、1.80 超 8.00 未満である、〔 2 〕に記載の研磨液。

〔 4 〕

上記アニオン系界面活性剤の含有量に対する、上記不動態膜形成剤の含有量の質量比が、2.0 超 100 未満である、〔 2 〕又は〔 3 〕に記載の研磨液。

〔 5 〕

上記アニオン系界面活性剤が、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、及び、これらの塩である基からなる群から選択される 1 以上のアニオン性基を有する、〔 2 〕 ~ 〔 4 〕 のいずれかに記載の研磨液。

30

〔 6 〕

上記不動態膜形成剤の含有量に対する、上記特定化合物の含有量の質量比が、2.0 ~ 20 である、〔 1 〕 ~ 〔 5 〕 のいずれかに記載の研磨液。

〔 7 〕

上記研磨液中における、コバルトの腐食電位が -0.2 ~ 0.6 V である、〔 1 〕 ~ 〔 6 〕 のいずれかに記載の研磨液。

〔 8 〕

上記コロイダルシリカの含有量が、上記研磨液の全質量に対して、0.5 質量% 以下であり、

40

上記コロイダルシリカの平均一次粒子径が、60 nm 以下である、〔 1 〕 ~ 〔 7 〕 のいずれかに記載の研磨液。

〔 9 〕

更に、ベンゾトリアゾール化合物を含む、〔 1 〕 ~ 〔 8 〕 のいずれかに記載の研磨液。

〔 10 〕

上記不動態膜形成剤の  $\text{ClogP}$  値が 1.0 ~ 3.8 である、〔 1 〕 ~ 〔 9 〕 のいずれかに記載の研磨液。

〔 11 〕

更に、有機溶剤を、上記研磨液の全質量に対して、0.05 ~ 5.0 質量% 含む、〔 1

50

〕～〔 10 〕のいずれかに記載の研磨液。

〔 12 〕

更に、ノニオン系界面活性剤を含む、〔 1 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の研磨液。

〔 13 〕

上記ノニオン系界面活性剤のHLB値が8～15である、〔 12 〕に記載の研磨液。

〔 14 〕

上記不動態膜形成剤が、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、サリチル酸、4-メチルサリチル酸、アントラニル酸、4-メチル安息香酸、4-tert-ブチル安息香酸、4-プロピル安息香酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、キナルジン酸、8-ヒドロキシキノリン、及び、2-メチル-8-ヒドロキシキノリンからなる群から選択される1以上である、〔 1～13 〕のいずれかに記載の研磨液。

10

〔 15 〕

固形分濃度が5質量%以上であり、

質量基準で3倍以上に希釈して用いられる、〔 1 〕～〔 14 〕のいずれかに記載の研磨液。

〔 16 〕

〔 1 〕～〔 14 〕のいずれかに記載の研磨液を研磨定盤に取り付けられた研磨パッドに供給しながら、上記被研磨体の被研磨面を上記研磨パッドに接触させ、上記被研磨体及び上記研磨パッドを相対的に動かして上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む、化学的機械的研磨方法。

20

〔 17 〕

研磨圧力が0.5～3.0psiである、〔 16 〕に記載の化学的機械的研磨方法。

〔 18 〕

上記研磨パッドに供給する上記研磨液の供給速度が、0.14～0.35ml/(min・cm<sup>2</sup>)である、〔 16 〕又は〔 17 〕に記載の化学的機械的研磨方法。

〔 19 〕

上記研磨済み被研磨体を得る工程の後、上記研磨済み被研磨体をアルカリ洗浄液で洗浄する工程を有する、〔 16 〕～〔 18 〕のいずれかに記載の化学的機械的研磨方法。

30

〔 20 〕

被研磨体の化学的機械的研磨に用いられる研磨液であって、

砥粒と、

グリシン、アラニン、サルコシン、及び、イミノ酢酸からなる群から選択される1以上の特定化合物と、

一般式(1)で表される化合物、及び、一般式(2)で表される化合物からなる群から選択される1以上の不動態膜形成剤と、

過酸化水素と、

ナトリウムと、

アンモニアと、を含み、

40

上記不動態膜形成剤のClogP値が1.0以上であり、

上記ナトリウムの含有量に対する、上記アンモニアの含有量の質量比が、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、

pHが、5.5～8.0である、研磨液。

50



含有膜を有する被研磨体)の化学的機械的研磨(CMP)に用いられる研磨液であって、砥粒(好ましくはコロイダルシリカ)と、グリシン、アラニン、サルコシン、及び、イミノジ酢酸からなる群から選択される1以上の特定化合物と、後述する一般式(1)で表される化合物、及び、後述する一般式(2)で表される化合物からなる群から選択される1以上の不動態膜形成剤と、過酸化水素と、ナトリウムと、アンモニアと、を含み、不動態膜形成剤のClogP値が1.0以上であり、ナトリウムの含有量に対する、アンモニアの含有量の質量比が、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、pHが、5.5~8.0である。

このような構成の研磨液で所望の効果が得られるメカニズムは必ずしも明確ではないが、本発明者は次のように推測している。

すなわち、特定化合物は所定のpHにおいてコバルトに対して化学的に活性であり、アンモニア、過酸化水素、及び、コロイダルシリカ等と協働して、コバルト含有膜に対する優れた研磨速度を実現している。一方で、特定化合物による過剰な反応を抑制するために所定の不動態膜形成剤が添加されており、所定のpHにおいて被研磨面におけるディッシングが抑制されている。また、ナトリウムの含有量に対する、アンモニアの含有量の質量比が所定値以下であることも、ディッシングの抑制に寄与している。更に、上記質量比が、所定値以上であることにより、被研磨面におけるマイグレーションを低減させて、製造される半導体製品の信頼性を向上させている、と推測している。

以下、研磨液における、研磨速度に優れること、被研磨面でのディッシングの生じにくさに優れること(単に、ディッシング抑制性に優れるとも言う)、及び、製造される半導体製品の信頼性に優れること(単に、信頼性に優れるとも言う)の少なくとも1つ以上を満たすことを、本発明の効果が優れるとも言う。

#### 【0013】

以下において、本研磨液に含まれる成分及び含まれ得る成分について説明する。

なお、以降に説明する各成分は、本研磨液中で電離していてもよい。例えば、後述する一般式(1)で表される化合物における、カルボン酸基(-COOH)がカルボン酸アニオン(-COO<sup>-</sup>)となっている化合物(イオン)が本研磨液中に含まれている場合、本研磨液は一般式(1)で表される化合物を含むとみなす。また、本研磨液中にアンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)が含まれている場合、本研磨液はアンモニア(NH<sub>3</sub>)を含むとみなす。

なお、以降の説明中における各成分の含有量は、本研磨液中で電離して存在している成分については、電離していない状態になっているものと仮定して換算して求められる含有量を意図する。

ただし、ナトリウムの含有量について言及する場合は、その含有量は、ナトリウム原子の質量に基づく含有量を意図する。

#### 【0014】

<コロイダルシリカ(砥粒)>

本研磨液は、コロイダルシリカ(シリカコロイド粒子)を含む。コロイダルシリカは、被研磨体を研磨する砥粒として機能する。

本発明の別の態様では、本研磨液は、砥粒を含む。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。中でも、研磨液中での分散安定性が優れる点、及びCMPにより発生するスクラッチ(研磨傷)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。中でも、コロイダルシリカがより好ましい。

本研磨液はスラリーであるのが好ましい。

#### 【0015】

コロイダルシリカの平均一次粒子径は、被研磨面の欠陥の発生をより抑制できる点から、60nm以下が好ましく、30nm以下がより好ましい。

コロイダルシリカの平均一次粒子径の下限値は、コロイダルシリカの凝集が抑制されて

10

20

30

40

50

、本研磨液の経時安定性が向上する点から、1 nm以上が好ましく、3 nm以上がより好ましい。

平均一次粒子径は、日本電子(株)社製の透過型電子顕微鏡TEM2010(加圧電圧200kV)を用いて撮影された画像から任意に選択した一次粒子1000個の粒子径(円相当径)を測定し、それらを算術平均して求める。なお、円相当径とは、観察時の粒子の投影面積と同じ投影面積をもつ真円を想定したときの当該円の直径である。

ただし、コロイダルシリカとして市販品を用いる場合には、コロイダルシリカの平均一次粒子径としてカタログ値を優先的に採用する。

#### 【0016】

コロイダルシリカの平均アスペクト比は、研磨力が向上するという点から、1.5~2.0が好ましく、1.55~1.95がより好ましく、1.6~1.9が特に好ましい。

10

コロイダルシリカの平均アスペクト比は、上述の透過型電子顕微鏡にて観察された任意の100個の粒子毎に長径と短径を測定して、粒子毎のアスペクト比(長径/短径)を計算し、100個のアスペクト比を算術平均して求められる。なお、粒子の長径とは、粒子の長軸方向の長さを意味し、粒子の短径とは、粒子の長軸方向に直交する粒子の長さを意味する。

ただし、コロイダルシリカとして市販品を用いる場合には、コロイダルシリカの平均アスペクト比としてカタログ値を優先的に採用する。

#### 【0017】

コロイダルシリカの会合度は、研磨速度がより向上する点で、1~3が好ましい。

20

本明細書において、会合度とは、会合度=平均二次粒子径/平均一次粒子径で求められる。平均二次粒子径は、凝集した状態である二次粒子の平均粒子径(円相当径)に相当し、上述した平均一次粒子径と同様の方法により求めることができる。

ただし、コロイダルシリカとして市販品を用いる場合には、コロイダルシリカの会合度としてカタログ値を優先的に採用する。

#### 【0018】

コロイダルシリカは、表面に、表面修飾基(スルホン酸基、ホスホン酸基、及び/又は、カルボン酸基等)を有していてもよい。

なお、上記基は、研磨液中で電離していてもよい。

表面修飾基を有するコロイダルシリカを得る方法としては、特に限定されないが、例えば、特開2010-269985号公報に記載の方法が挙げられる。

30

#### 【0019】

コロイダルシリカは、市販品を用いてもよく、例えば、PL1、PL3、PL7、PL10H、PL1D、PL07D、PL2D、及び、PL3D(いずれも製品名、扶桑化学工業社製)等が挙げられる。

#### 【0020】

コロイダルシリカの含有量の下限值は、本研磨液の全質量(100質量%)に対して、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。上限値は、本研磨液の全質量に対して、2.0質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.25質量%以下が更に好ましい。

40

コロイダルシリカの含有量が上記範囲内であれば、本発明の効果がより優れ、更に、本研磨液の研磨の選択性も優れる。

コロイダルシリカは1種を単独で用いても、2種以上を使用してもよい。2種以上のコロイダルシリカを使用する場合には、合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

本研磨液中の砥粒の含有量の好適な範囲は、上述したコロイダルシリカの含有量の好適な範囲と同じである。

#### 【0021】

<特定化合物>

本研磨液は、特定化合物を含む。

特定化合物は、グリシン、アラニン、サルコシン、及び、イミノジ酢酸からなる群から

50

選択される 1 以上である。

アラニンは、 アラニンでも アラニンでもよく、 アラニンが好ましい。

特定化合物は 2 種以上を使用するのも好ましい。

2 種以上を使用する組み合わせとしては、例えば、グリシンとアラニンとの組み合わせ、及び、グリシンとサルコシンとの組み合わせが挙げられる。

2 種以上の特定化合物を使用する場合、1 番目に含有量が多い特定化合物の含有量に対する、2 番目に含有量が多い特定化合物の含有量との質量比（2 番目に含有量が多い特定化合物の含有量 / 1 番目に含有量が多い特定化合物の含有量）は、0.1 ~ 1.0 が好ましく、0.5 ~ 1.0 がより好ましく、0.8 ~ 1.0 が更に好ましい。なお、1 番目に含有量が多い特定化合物の含有量と、2 番目に含有量が多い特定化合物の含有量とは実質的に同一であってもよい。

10

【0022】

研磨速度がより優れる点で、特定化合物の含有量の下限值は、本研磨液の全質量に対して、0.1 質量%以上が好ましく、0.6 質量%以上がより好ましく、2.0 質量%以上が更に好ましく、4.0 質量%以上が特に好ましい。

ディッシング抑制性がより優れる点で、上記含有量の上限值は、10.0 質量%以下が好ましく、4.0 質量%以下がより好ましく、2.0 質量%以下が更に好ましい。

本研磨液の性能のバランスが優れる点で、上記含有量は、0.1 ~ 10.0 質量%が好ましく、0.6 ~ 2.0 質量%がより好ましい。

2 種以上の特定化合物を使用する場合には、合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

20

【0023】

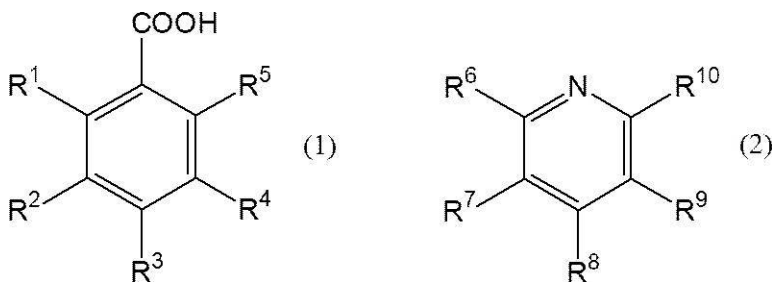
< 不動態膜形成剤 >

本研磨液は、不動態膜形成剤を含む。

本研磨液で用いられる不動態膜形成剤は、一般式(1)で表される化合物、及び、一般式(2)で表される化合物からなる群から選択される 1 以上の不動態膜形成剤である。

【0024】

【化3】



30

【0025】

一般式(1)中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

上記置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状でも分岐鎖状でもよい。炭素数は 1 ~ 6 が好ましい）、ニトロ基、アミノ基、水酸基、及び、カルボン酸基が挙げられる。

40

R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> 中の隣り合う 2 つ同士は、互いに結合して環を形成してもよい。

R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> 中の隣り合う 2 つ同士が互いに結合して形成される環としては、例えば、芳香環（単環でも多環でもよい。好ましくは、ベンゼン環又はピリジン環）が挙げられる。上記環（好ましくは芳香環、より好ましくはベンゼン環又はピリジン環）はさらに置換基を有してもよい。

【0026】

一般式(2)中、R<sup>6</sup> ~ R<sup>10</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

上記置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状でも分岐鎖状でもよい。炭素数は 1 ~ 6 が好ましい）、ニトロ基、アミノ基、水酸基、及び、カルボン酸基が挙げられる。

R<sup>6</sup> ~ R<sup>10</sup> 中の隣り合う 2 つ同士は、互いに結合して環を形成してもよい。

50

$R^6 \sim R^{10}$  中の隣り合う2つ同士が互いに結合して形成される環としては、例えば、芳香環（単環でも多環でもよい。好ましくは、ベンゼン環又はピリジン環）が挙げられる。上記環（好ましくは芳香環、より好ましくはベンゼン環又はピリジン環）はさらに置換基を有してもよい。

【0027】

本研磨液で用いられる不動態膜形成剤は  $\text{Cl o g P}$  値が 1.00 以上であり、1.00 ~ 6.00 が好ましく、1.00 ~ 3.80 がより好ましい。

【0028】

不動態膜形成剤は、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、サリチル酸、4-メチルサリチル酸、アントラニル酸、4-メチル安息香酸、4-tert-ブチル安息香酸、4-プロピル安息香酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、キナルジン酸、8-ヒドロキシキノリン、及び、2-メチル-8-ヒドロキシキノリンからなる群から選択される1以上が好ましい。

【0029】

本発明の効果がより優れる点で、不動態膜形成剤の含有量は、本研磨液の全質量に対して、0.001 ~ 5.0 質量% が好ましく、0.01 ~ 1.0 質量% がより好ましく、0.05 ~ 0.5 質量% が更に好ましい。

本研磨液の性能がバランス良く優れる点で、不動態膜形成剤の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量 / 不動態膜形成剤の含有量）は、0.5 ~ 150 が好ましく、1.0 ~ 100 がより好ましく、2.0 ~ 20 が更に好ましい。

不動態膜形成剤は1種を単独で用いても、2種以上を使用してもよい。2種以上の不動態膜形成剤を使用する場合には、合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

【0030】

<ナトリウム及びアンモニア>

本研磨液は、ナトリウムを含む。

本研磨液中でナトリウムは粒子（ナトリウムを含む粒子等）の状態が存在してもよく、イオンの状態が存在してもよい。

ナトリウムの含有量は、本研磨液の全質量に対して、5 ~ 250 質量 p p t が好ましく、30 ~ 150 質量 p p t がより好ましい。

本研磨液におけるナトリウムの含有量は、ICP-MS法で測定できる。ICP-MS法では、測定対象とされるナトリウムの含有量が、その存在形態に関わらず、測定される。

【0031】

本研磨液は、アンモニアを含む。

アンモニアの含有量は、本研磨液の全質量に対して、 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^8$  質量 p p t が好ましく、 $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^7$  質量 p p t がより好ましい。

本研磨液におけるアンモニアの含有量は、イオンクロマトグラフ法で求められる。

具体的な装置としては、例えば、サーモフィッシャー社の Dionex ICS-2100 が挙げられる。

【0032】

本研磨液中におけるナトリウム及び/又はアンモニアは、本研磨液の製造に使用される原料に微量成分（不純物）として含まれる成分として本研磨液に導入されてもよいし、塩（塩である界面活性剤等）である原料におけるカチオンとして導入されてもよいし、ナトリウム及びアンモニアの供給源となる原料（水酸化ナトリウム及びアンモニア水等）を本研磨液の製造時に個別に添加して導入されてもよい。

【0033】

本研磨液中、ナトリウムの含有量に対する、アンモニアの含有量の質量比（アンモニアの含有量 / ナトリウムの含有量（ $\text{NH}_3 / \text{Na}$ ））は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  である。

本研磨液のディッシング抑制性及び/又は信頼性がより優れる点で、 $\text{NH}_3 / \text{Na}$  は、 $1 \times 10^4$  以上が好ましい。

本研磨液の性能のバランスが優れる点で、 $\text{NH}_3 / \text{Na}$ は、 $1.5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ が好ましい。

【0034】

<過酸化水素>

本研磨液は、過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )を含む。

過酸化水素の含有量は、本研磨液の全質量に対して、 $0.1 \sim 10.0$ 質量%が好ましく、 $0.2 \sim 5.0$ 質量%がより好ましく、 $0.5 \sim 3.0$ 質量%が更に好ましい。

【0035】

<水>

本研磨液は、水を含有することが好ましい。本研磨液が含有する水としては、特に制限されず、例えば、イオン交換水及び純水が挙げられる。

10

水の含有量は、本研磨液の全質量に対して、 $90 \sim 99$ 質量%が好ましい。

【0036】

<アニオン系界面活性剤>

本研磨液は、アニオン系界面活性剤を含むのも好ましい。

本発明においてアニオン系界面活性剤とは、特に限定されないが、典型的には、親水基と親油基とを分子内に有し、親水基の部分が水溶液中で解離してアニオンとなるか、アニオン性を帯びる化合物を意味する。ここでアニオン系界面活性剤は、水素原子を伴う酸として存在しても、それが解離したアニオンであっても、その塩であってもよい。アニオン性を帯びていれば、非解離性のものでもよく、酸エステルなども含まれる。

20

【0037】

アニオン系界面活性剤は、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、及び、これらの塩である基からなる群から選択される1以上のアニオン性基を有するアニオン系界面活性剤が好ましい。

言い換えると、アニオン系界面活性剤は、本研磨液中において、カルボン酸アニオン( $-\text{COO}^-$ )、スルホン酸アニオン( $-\text{SO}_3^-$ )、リン酸アニオン( $-\text{OPO}_3\text{H}^-$ 、 $-\text{OPO}_3^{2-}$ )、ホスホン酸アニオン( $-\text{PO}_3\text{H}^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ )、硫酸エステルアニオン( $-\text{OSO}_3^-$ )、及び、リン酸エステルアニオン( $*-\text{O}-\text{P}(=\text{O})\text{O}^- - \text{O}-*$ 、\*は水素原子以外の原子との結合位置を表す)からなる群から選択される1以上のアニオンを有するアニオン系界面活性剤が好ましい。

30

また、アニオン系界面活性剤は、本研磨液中において、上記アニオン性基を2つ以上有するのも好ましい。この場合2つ以上存在するアニオン性基は同一でも異なってもよい。

【0038】

アニオン系界面活性剤としては、例えば、スルホン酸化合物、アルキル硫酸エステル、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸(好ましくは炭素数 $8 \sim 20$ )、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルプロピオン酸、リン酸アルキル、及び、これらの塩が挙げられる。「塩」としては、例えば、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、トリメチルアンモニウム塩、及び、トリエタノールアミン塩が挙げられる。

40

【0039】

アニオン系界面活性剤の $\text{Cl o g P}$ 値は、 $1.00 \sim 15.00$ が好ましく、 $2.50 \sim 10.00$ がより好ましく、 $3.00 \sim 10.00$ がより好ましい

【0040】

また、アニオン系界面活性剤の $\text{Cl o g P}$ 値から、不動態膜形成剤の $\text{Cl o g P}$ 値を引いた差の値(アニオン系界面活性剤の $\text{Cl o g P}$ 値 - 不動態膜形成剤の $\text{Cl o g P}$ 値)は、 $1.00 \sim 12.00$ が好ましく、 $1.80 \sim 8.00$ 未満であるのがより好ましい。

つまり本研磨液において、「不動態膜形成剤の $\text{Cl o g P}$ 値 +  $1.00$  アニオン系界面活性剤の $\text{Cl o g P}$ 値 不動態膜形成剤の $\text{Cl o g P}$ 値 +  $12.00$ 」を満たすの

50

が好ましく、「不動態膜形成剤の  $\text{Cl o g P 値} + 1.80 < \text{アニオン系界面活性剤の Cl o g P 値} < \text{不動態膜形成剤の Cl o g P 値} + 8.00$ 」を満たすのがより好ましい。

本研磨液が不動態膜形成剤及び/又はアニオン系界面活性剤を2種以上含む場合、少なくとも1組の不動態膜形成剤とアニオン系界面活性剤との組み合わせ（好ましくは最も含有量の多い不動態膜形成剤と最も含有量の多いアニオン系界面活性剤との組み合わせ）が上記差の値の範囲を満たすのが好ましい。

【0041】

本研磨液がアニオン系界面活性剤を含む場合、本発明の効果がより優れる点で、アニオン系界面活性剤の含有量は、本研磨液の全質量に対して、 $0.0005 \sim 5.0$ 質量%が好ましく、 $0.002 \sim 0.1$ 質量%がより好ましい。

10

アニオン系界面活性剤は1種を単独で用いても、2種以上を使用してもよい。2種以上のアニオン系界面活性剤を使用する場合には、合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

【0042】

アニオン系界面活性剤の含有量に対する、不動態膜形成剤の含有量の質量比（導体膜形成剤の含有量/アニオン系界面活性剤の含有量）は、 $0.1 \sim 300$ が好ましく、 $1.0$ 超 $100$ 未満がより好ましく、 $2.0$ 超 $100$ 未満が更に好ましい。

【0043】

<ベンゾトリアゾール化合物>

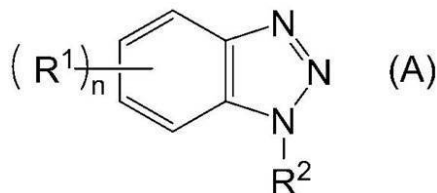
本研磨液は、ベンゾトリアゾール化合物（ベンゾトリアゾール構造を有する化合物）を含むのも好ましい。

20

ベンゾトリアゾール化合物は、ベンゾトリアゾール構造を有する化合物であれば、特に限定されない。中でも、ベンゾトリアゾール化合物は、下記式(A)で表される化合物が好ましい。

【0044】

【化4】



30

【0045】

上記式(A)中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、置換基を表す。

R<sup>1</sup>で表される置換基は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~14のアリール基、式(B)で表される基、水酸基、メルカプト基、又は、炭素数1~6のアルコキシカルボニル基が好ましい。

nは0~4の整数であって、nが2以上である場合は、n個のR<sup>1</sup>は同一であっても、異なってもよい。

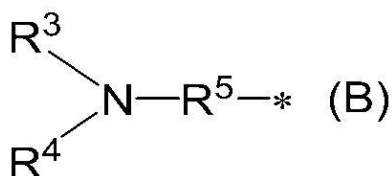
R<sup>2</sup>は、水素原子又は置換基を表す。

40

R<sup>2</sup>で表される置換基は、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~14のアリール基、式(B)で表される基、水酸基、メルカプト基、又は、炭素数1~12のアルコキシカルボニル基が好ましい。

【0046】

【化5】



50

## 【0047】

式(B)中、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、置換基(好ましくは炭素数1~10のアルキル基)を表す。

$R^5$ は、単結合又は炭素数1~6のアルキレン基を表す。

\*は結合部位を表す。

## 【0048】

ベンゾトリアゾール化合物としては、例えば、ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、5-アミノベンゾトリアゾール、5,6-ジメチルベンゾアトリアゾール、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノエチル]ベンゾトリアゾール、1-(1,2-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]メチルベンゾトリアゾール、2,2'-{[(メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ}ビスエタノール、及び、カルボキシベンゾトリアゾールが挙げられる。

## 【0049】

本研磨液がベンゾトリアゾール化合物を含む場合、本発明の効果がより優れる点で、ベンゾトリアゾール化合物の含有量は、本研磨液の全質量に対して、0.0001~1.0質量%が好ましく、0.001~0.05質量%がより好ましい。

ベンゾトリアゾール化合物は1種を単独で用いても、2種以上を使用してもよい。2種以上のベンゾトリアゾール化合物を使用する場合には、合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

また、本研磨液は、アニオン系界面活性剤及びベンゾトリアゾール化合物の少なくとも一方を含むのが好ましい。

## 【0050】

<ノニオン系界面活性剤>

本研磨液は、ノニオン系界面活性剤を含むのも好ましい。

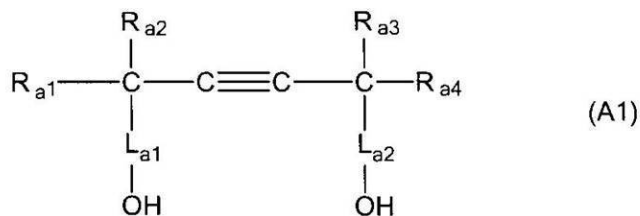
ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリアルキレンオキサイドアルキルフェニルエーテル系界面活性剤、ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル系界面活性剤、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドからなるブロックポリマー系界面活性剤、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェニルエーテル系界面活性剤、ポリアルキレントリベンジルフェニルエーテル系界面活性剤、及び、アセチレンポリアルキレンオキサイド系界面活性剤等が挙げられる。

## 【0051】

ノニオン性界面活性剤は、下記一般式(A1)で表される化合物が好ましい。

## 【0052】

## 【化6】



## 【0053】

一般式(A1)中、 $R_{a1}$ 、 $R_{a2}$ 、 $R_{a3}$ 及び $R_{a4}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。

$R_{a1}$ 、 $R_{a2}$ 、 $R_{a3}$ 及び $R_{a4}$ のアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、置換基を有していてもよい。

$R_{a1}$ 、 $R_{a2}$ 、 $R_{a3}$ 及び $R_{a4}$ のアルキル基は、炭素数1~5のアルキル基が好ましい。炭素数1~5のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、及び、ブチル基等が挙げられる。

## 【0054】

一般式(A1)中、 $L_{a1}$ 及び $L_{a2}$ は、それぞれ独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

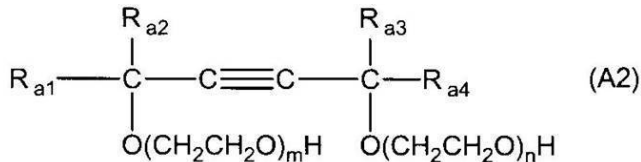
$L_{a1}$ 及び $L_{a2}$ の2価の連結基は、アルキレン基、 $-OR_{a5}-$ 基及びこれらの組み合わせが好ましい。 $R_{a5}$ は、アルキレン基(好ましくは炭素数1~8)を表す。

## 【0055】

一般式(A1)で表される化合物は、例えば、下記一般式(A2)で表される化合物でもよい。

## 【0056】

## 【化7】



10

## 【0057】

一般式(A2)中、 $R_{a1}$ 、 $R_{a2}$ 、 $R_{a3}$ 、及び、 $R_{a4}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。

$R_{a1}$ 、 $R_{a2}$ 、 $R_{a3}$ 及び $R_{a4}$ のアルキル基は、一般式(A1)中の $R_{a1}$ 、 $R_{a2}$ 、 $R_{a3}$ 及び $R_{a4}$ のアルキル基と同様である。

20

## 【0058】

一般式(A2)中、 $m$ 及び $n$ は、エチレンオキシドの付加数を表し、それぞれ独立に0.5~80の正数を表し、 $m+n \geq 1$ を満たす。 $m+n \geq 1$ を満たす範囲であれば、任意の値を選択することができる。 $m$ 及び $n$ は、 $1 \leq m+n \leq 100$ を満たすことが好ましく、 $3 \leq m+n \leq 80$ を満たすことがより好ましい。

## 【0059】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3オール、2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオール、5,8-ジメチル-6-ドデシン-5,8-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、4,7-ジメチル-5-デシン-4,7-ジオール、8-ヘキサデシン-7,10-ジオール、7-テトラデシン-6,9-ジオール、2,3,6,7-テトラメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,6-ジエチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、及び、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール等が挙げられる。

30

## 【0060】

また、ノニオン系界面活性剤は、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、Air Products & Chemicals社製のSurfinol 61、82、465、485、DYNOL 604、607、日信化学工業社製のオルフィンSTG、オルフィンE1010等が挙げられる。

40

## 【0061】

ノニオン系界面活性剤のHLB(Hydrophile-Lipophile Balance)値は、3~20が好ましく、8~15がより好ましく、10~14が更に好ましい。

ここで、HLB値はグリフィン式( $20M_w/M$ ;  $M_w$  = 親水性部位の分子量、 $M$  = 非イオン界面活性剤の分子量)より算出した値で規定される。

## 【0062】

本研磨液がノニオン系界面活性剤を含む場合、本発明の効果がより優れる点で、ノニオン系界面活性剤の含有量は、本研磨液の全質量に対して、0.0001~1.0質量%が好ましく、0.001~0.05質量%がより好ましい。

50

ノニオン系界面活性剤は1種を単独で用いても、2種以上を使用してもよい。2種以上のノニオン系界面活性剤を使用する場合には、合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

#### 【0063】

##### <有機溶剤>

本研磨液は、有機溶剤を含むのも好ましい。

有機溶剤は水溶性の有機溶剤が好ましい。

有機溶剤としては、例えば、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、グリコール系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、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、ジオキサソラン、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、アセトニトリル、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、及び、エトキシエタノールが挙げられる。

中でも、エチレングリコールが好ましい。

#### 【0064】

本研磨液が有機溶剤を含む場合、研磨速度がより優れる点で、有機溶剤の含有量は、本研磨液の全質量に対して、0.05~5.0質量%が好ましく、0.1~2.0質量%がより好ましい。ディッシング抑制性がより優れる点で、有機溶剤の含有量は、本研磨液の全質量に対して、0.05~5.0質量%が好ましく、0.05~0.4質量%がより好ましい。

本研磨液の性能のバランスが優れる点で、有機溶剤の含有量は、本研磨液の全質量に対して、0.01~1.0質量%が好ましく、0.05~5.0質量%がより好ましく、0.05~2.0質量%が更に好ましい。

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

#### 【0065】

##### <pH調整剤>

本研磨液は、上述した成分以外に、pHを所定の範囲に調整するためにpH調整剤を含んでもよい。

pHを酸性側に調整するためのpH調整剤としては、例えば、硫酸が挙げられ、pHを塩基性側に調整するためのpH調整剤としては、例えば、TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)が挙げられる。

pH調整剤は、所定のpHにするための滴当量を使用すればよい。

pH調整剤は1種を単独で用いても、2種以上を使用してもよい。

本研磨液のpHは、5.5~8.0である。中でも、本発明の効果がより優れる点で、本研磨液のpHは、6.0~7.7が好ましく、6.8~7.5がより好ましい。

#### 【0066】

##### <他の成分>

本研磨液は、本発明の上述した効果を損なわない範囲で、上述した成分以外の成分(他の成分)を含んでもよい。

他の成分としては、例えば、ポリマー成分(好ましくは水溶性高分子)、ベンゾトリアゾール化合物以外の含窒素複素環化合物、上述した界面活性剤以外の界面活性剤、及び、コロイダルシリカ以外の粒子が挙げられる。

#### 【0067】

##### <腐食電位>

本研磨液は、本研磨液中において、コバルト(金属コバルト)の腐食電位が、-0.2~0.6Vになるように調整されているのが好ましい。

腐食電位は、以下の方法で測定できる。

#### 【0068】

10

20

30

40

50

## &lt; 腐食電位の測定方法 &gt;

装置：Princeton Applied Research 社 model 263A (商品名)

基板：1%クエン酸溶液で30sec処理して表面の自然酸化膜を除去したCo基板 (P-type, 1~35 cm)

測定手順は下記のとおりとした。

1. 作用電極 (Working electrode) として前処理 (上述の自然酸化膜の除去処理) を実施した基板 (測定材料) をクリップする。

2. 参照電極 (Reference electrode) として飽和KCl / AgCl 溶液で充填したAg / AgCl参照電極をクリップする。

3. カウンター電極 (Counter electrode) として白金対極：プリンス トンアプライドリサーチ社製TCE-1をクリップする。

4. 測定溶液 (本研磨液) をセルに入れる。

5. 測定を開始する。

(1) linear sweep モードでTafel plotを選択する。

(2) Open circuit potential  $\pm 0.5V$  でsweepするよう設定する。

6. V-Iグラフから、腐食電位を読み取る。

【0069】

## &lt; 研磨速度の比 &gt;

本研磨液は、コバルト含有膜に対して特に研磨速度が速いのが好ましい。

また、本研磨液は研磨速度に選択性があるのが好ましく、所定の研磨対象物 (つまりコバルト含有膜等) 以外に対しては、研磨速度が遅いのが好ましい。

例えば、被研磨体が、コバルト含有膜である第1層と、コバルト含有膜以外である第2層とを有する場合、同様の研磨条件下において、第2層の研磨速度に対する、コバルト含有膜である第1層の研磨速度の速度比 (コバルト含有膜である第1層の研磨速度 / 第2層の研磨速度) は、1超2000以下が好ましく、20超1000未満がより好ましい。

なお、上記第1層としては、例えば、後述するコバルト含有膜が挙げられる。

なお、上記第2層としては、例えば、後述する層間絶縁膜、後述するバリア層、及び、後述する停止層が挙げられる。第2層を構成する具体的な材料としては、例えば、Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、TiN、及び、SiNが挙げられる。

【0070】

## &lt; 本研磨液の製造方法 &gt;

本研磨液の製造方法としては特に制限されず、公知の製造方法を使用できる。

例えば、上述した各成分を所定の濃度になるように混合して本研磨液を製造してもよい。

本研磨液における、ナトリウムの含有量に対する、アンモニアの含有量の質量比を所定の範囲にするために、使用する原料をそれぞれ混合前に脱塩処理 (ろ過など) したり、原料の混合後に混合物を脱塩処理 (ろ過など) したりするのも好ましい。

【0071】

また、高濃度に調整した本研磨液 (高濃度研磨液) を希釈して、目的とする配合の本研磨液を得てもよい。上記高濃度研磨液は、水等で希釈をすることで、目的とする配合の本研磨液を製造できるように配合が調整された混合物である。

高濃度研磨液を希釈する際の希釈倍率は、質量基準で3倍以上が好ましく、3~20倍がより好ましい。

高濃度研磨液の固形分濃度は、5質量%以上が好ましく、5~50質量%がより好ましい。高濃度研磨液を希釈して、好ましい固形分濃度 (好ましくは0.1~10質量%、より好ましくは0.5質量%以上5質量%未満) の本研磨液を得るのが好ましい。

なお、固形分とは、本研磨液において、水、過酸化水素、及び、有機溶剤以外の全成分を意図する。

【0072】

10

20

30

40

50

## [ 化学的機械的研磨方法 ]

本発明の化学的機械的研磨方法（以下、「本CMP方法」ともいう。）は、上述した研磨液を研磨定盤に取り付けられた研磨パッドに供給しながら、被研磨体の被研磨面を上記研磨パッドに接触させ、上記被研磨体及び上記研磨パッドを相対的に動かして上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む。

## 【 0 0 7 3 】

## &lt; 被研磨体 &gt;

上記実施態様に係るCMP方法を適用できる被研磨体としては、特に制限されず、配線金属元素として、銅、銅合金及びコバルトからなる群より選択される少なくとも1種の金属を含有する膜を有する態様が挙げられ、コバルト含有膜を有する態様が好ましい。

コバルト含有膜は、少なくともコバルト（Co）を含めばよく、その他の成分を含んでもよい。コバルト含有膜中のコバルトの状態は特に制限されず、例えば、単体でも合金でもよい。中でも、コバルト含有膜中のコバルトは単体のコバルトであるのが好ましい。コバルト含有膜中のコバルト（好ましくは単体のコバルト）の含有量は、コバルト含有膜の全質量に対して、50～100質量%が好ましく、80～100質量%がより好ましく、99～100質量%が更に好ましい。

## 【 0 0 7 4 】

被研磨体の一例として、表面に、コバルト含有膜を有する基板が挙げられる。

より具体的には、図1に、本CMP方法を実施される被研磨体の一例を示す断面上部の模式図が示される。

図1の被研磨体10aは、図示しない基板と、基板上に配置された溝（例えば配線用の溝）を有する層間絶縁膜16と、上記溝の形状に沿って配置されたバリア層14と、上記溝を充填するように配置されたコバルト含有膜12とを有する。上記コバルト含有膜は、上記溝を充填して、更に溢れるように上記溝の開口部よりも高い位置にまで配置されている。コバルト含有膜12における、このような溝の開口部よりも高い位置に形成されている部分をバルク層18という。

上記被研磨体10aにおいて、層間絶縁膜16とコバルト含有膜12の間に存在する上記バリア層14は省略されてもよい。

上記被研磨体10aにおいて、コバルト含有膜12とバリア層14との間、バリア層14と層間絶縁膜16との間、及び/又は、バリア層14が省略される場合における層間絶縁膜16とコバルト含有膜12との間に停止層（エッチング停止層）を有していてもよい。また、バリア層が停止層の役割を兼ねてもよい。

## 【 0 0 7 5 】

本CMP方法は、上記バルク層18の除去に用いられるのが好ましい。つまり、本研磨液はバルク用研磨液であるのが好ましい。

上記バルク層18が研磨によって除去されると、図2に示される、研磨済み被研磨体10bが得られる。

研磨は、バルク層の除去が完全に終了する前に終了されてもよいし、バルク層の除去が完全に終了するまで継続されてもよい。

図2では、バルク層18が完全に除去されて被研磨面にバリア層14とコバルト含有膜12とが最表面に露出しているが、バルク層18の一部は完全には除去されていなくてもよく、除去されきっていないバルク層18が、部分的又は全面的に研磨済み被研磨体10bの被研磨面を覆っていてもよい。

また、バルク層18の除去が完全に終了した後、意図的又は不可避免的に、被研磨面の最表面に露出した、バリア層14、上記溝を充填するコバルト含有膜12（例えばコバルト含有膜の配線）、及び/又は、所望に応じて有する停止層等の研磨を行ってもよい。

上述の通り、被研磨体10aは停止層を有していてもよい。そのため、研磨済み被研磨体10bも停止層を有していてもよい。例えば、停止層が、バリア層14及び/又は層間絶縁膜16を部分的又は全面的に被処理面を覆っている状態の被研磨体10bを得てもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 6 】

層間絶縁膜を構成する材料としては、例えば、窒化珪素 (SiN)、酸化珪素、炭化珪素、炭窒化珪素、酸化炭化珪素、酸窒化珪素、及び、TEOS (テトラエトキシシラン) 等が挙げられる。また、層間絶縁膜は複数の膜で構成されていてもよい。複数の膜で構成される層間絶縁膜としては、例えば、酸化珪素を含む膜と酸化炭化珪素を含む膜とを組み合わせる絶縁膜が挙げられる。

バリア層を構成する材料としては、例えば、Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、TiN、TiW、W、及び、WNが挙げられる。中でも、Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、又は、TiNが好ましい。

停止層としては、例えば、バリア層に使用できる材料及び/又は窒化珪素を含む停止層が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 7 】

基板の具体例としては、単層からなる半導体基板、及び、多層からなる半導体基板が挙げられる。

単層からなる半導体基板を構成する材料の具体例としては、シリコン、シリコンゲルマニウム、GaAsのような第III-V族化合物、又は、それらの任意の組み合わせが挙げられる。

多層からなる半導体基板の具体例としては、上述のシリコン等の半導体基板上に、金属線及び誘電材料のような相互接続構造 (interconnect features) 等の露出した集積回路構造が配置された基板が挙げられる。

本CMP方法の適用対象となる被研磨体の市販品としては、例えば、SEMATEC 754 TEG (SEMATECH社製) が挙げられる。

20

## 【 0 0 7 8 】

## &lt; 研磨装置 &gt;

本CMP方法を実施できる研磨装置は、公知の化学的機械的研磨装置 (以下、「CMP装置」ともいう。) を使用できる。

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、を有する一般的なCMP装置が挙げられる。

## 【 0 0 7 9 】

## &lt; 研磨圧力 &gt;

本CMP方法における研磨圧力は、エロージョン (Erosion: CMPで配線を形成した場合に配線以外の部分が部分的に大きく削れてしまう現象) を抑制でき、研磨後の被研磨面が均一になりやすい点で、0.1 ~ 5.0 psi が好ましく、0.5 ~ 3.0 psi がより好ましく、1.0 ~ 3.0 psi が更に好ましい。なお、研磨圧力とは、被研磨面と研磨パッドとの接触面に生ずる圧力を意味する。

30

## 【 0 0 8 0 】

## &lt; 研磨定盤の回転数 &gt;

本CMP方法における研磨定盤の回転数は、50 ~ 200 rpm が好ましく、60 ~ 150 rpm がより好ましい。

なお、被研磨体及び研磨パッドを相対的に動かすために、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あってもよい。これらの研磨方法は、被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。

40

## 【 0 0 8 1 】

## &lt; 研磨液の供給方法 &gt;

本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本研磨液をポンプ等で連続的に供給するのが好ましい。本研磨液の供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に本研磨液で覆われているのが好ましい。

例えば、研磨液供給速度は、被研磨面における傷状の欠陥の発生を抑制でき、研磨後の

50

被研磨面が均一になりやすい点で、 $0.05 \sim 0.75 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  が好ましく、 $0.14 \sim 0.35 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  がより好ましく、 $0.21 \sim 0.35 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  が更に好ましい。

なお、上記研磨液供給速度における「 $\text{ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 」は、研磨中、被研磨面の  $1 \text{ cm}^2$  に対して、1分ごとに供給される研磨液の量 (ml) を示す。

【0082】

< 洗浄工程 >

本CMP方法においては、研磨済み被研磨体を得る工程の後、得られた研磨済み被研磨体を洗浄する洗浄工程を有するのも好ましい。

洗浄工程によって、研磨によって生じた研磨屑の残渣、及び/又は、本研磨液に含まれる成分に基づく残渣等を除去できる。

洗浄工程に使用される洗浄液に制限はなく、例えば、アルカリ性の洗浄液 (アルカリ洗浄液)、酸性の洗浄液 (酸性洗浄液)、水、有機溶剤等が挙げられ、中でも、残渣除去性及び洗浄後の被研磨面 (例えば、研磨工程によって被研磨面の表面に露出したコバルト含有膜からなる配線等) の表面荒れを抑制できる点で、アルカリ洗浄液が好ましい。

【0083】

また、洗浄工程の後に、更に、研磨済み被研磨体に付着する洗浄液を除去するための後洗浄工程を実施してもよい。後洗浄工程本工程の具体的な実施態様としては、例えば、有機溶剤又は水等の後洗浄液で、洗浄工程後の研磨済み被研磨体を更に洗浄する方法が挙げられる。

【実施例】

【0084】

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、処理内容又は処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、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。

【0085】

実施例 A

[ 研磨液の作製 ]

< 原料 >

以下の原料を使用して、下記表 1 に記載の研磨液を作製した。

【0086】

(コロイダルシリカ)

・ P L 1 (製品名、扶桑化学工業社製、コロイダルシリカ、平均一次粒子径  $15 \text{ nm}$ 、会合度  $2.7$ )

【0087】

(特定化合物)

・ G l y (グリシン)

・ A l a ( -アラニン)

・ N - M g l y (サルコシン)

・ I D A (イミノジ酢酸)

【0088】

(不動態膜形成剤)

・ 4 - メチルフタル酸

・ 4 - ニトロフタル酸

・ サリチル酸

・ 4 - メチルサリチル酸

・ アントラニル酸

・ 4 - メチル安息香酸

・ 4 - t e r t - ブチル安息香酸

10

20

30

40

50

・ 4 - プロピル安息香酸	
・ 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸	
・ 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸	
・ 1 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸	
・ 3 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸	
・ キナルジン酸	
・ 8 - ヒドロキシキノリン	
・ 2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリン	
【 0 0 8 9 】	
( アニオン系界面活性剤 )	10
・ N - L S A R ( N - ラウロイルサルコシナート )	
・ D B S A ( ドデシルベンゼンスルホン酸 )	
・ L P A ( ラウリルホスホン酸 )	
・ L A P h E D S A ( ラウリルジフェニルエーテルジスルホン酸 )	
・ C a p r y l i c a c i d ( カプリル酸 )	
・ L i g n o c e r i c a c i d ( リグノセリン酸 )	
【 0 0 9 0 】	
( ベンゾトリアゾール化合物 )	
・ B T A ( ベンゾトリアゾール )	
・ 5 - M B T A ( 5 - メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール )	20
【 0 0 9 1 】	
( 過酸化水素 )	
・ 過酸化水素	
【 0 0 9 2 】	
( 有機溶剤 )	
・ E T G ( エチレングリコール )	
【 0 0 9 3 】	
( ノニオン系界面活性剤 )	
・ S u r f i n o l 4 6 5 ( 日信化学工業社製 )	
・ S u r f i n o l 6 1 ( 日信化学工業社製 )	30
・ S u r f i n o l 4 8 5 ( 日信化学工業社製 )	
【 0 0 9 4 】	
( アンモニア ( N H <sub>3</sub> ) )	
・ アンモニア ( アンモニア水 )	
( 研磨液に対するアンモニア成分の供給源として必要に応じてアンモニア水を添加した )	
【 0 0 9 5 】	
( p H 調整剤 )	
・ H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> ( 硫酸 )	
・ T M A H ( 水酸化テトラメチルアンモニウム )	
【 0 0 9 6 】	40
( 水 )	
・ 水 ( 超純水 )	
【 0 0 9 7 】	
< 研磨液の調製 >	
各原料 ( 又はその水溶液 ) を、高密度ポリエチレンフィルターをろ過処理した。この際、コロイダルシリカの水溶液は孔径 0 . 1 μ m のフィルターでろ過し、それ以外の原料 ( 又はその水溶液 ) については、孔径 0 . 0 2 μ m のフィルターでろ過した。ろ過処理によって、原料 ( 又はその水溶液 ) 中の金属成分の含有量を低減させた。各原料におけるろ過の回数は、最終的に得られる研磨液中の、N H <sub>3</sub> 及び N a の含有量が、下記表に示す量になるように調整した。	50

る過処理後の各原料（又はその水溶液）を混合して、下記表 1 に示す実施例又は比較例の研磨液を調製した。

【0098】

なお、原料及び研磨液中の $\text{NH}_3$ の含有量は、イオンクロマトグラフィー（サーモフィッシャー社のDionex ICS-2100を使用）で確認した。

【0099】

また、原料及び研磨液中のNaの含有量は、Agilent 7900 トリプル四重極ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry、半導体分析用、オプション#200)を用いて測定した。

【0100】

製造した研磨液の成分を下記表に示す。

表中「量」欄は、各成分の、研磨液の全質量に対する含有量を示す。

「%」「ppt」の記載は、それぞれ「質量%」「質量ppt」を示す。

表中における各成分の含有量は、各成分の化合物としての含有量を示す。例えば、研磨液の調製に当たって過酸化水素は、過酸化水素水溶液の状態では添加されたが、表中の「過酸化水素」欄における含有量の記載は、研磨液に添加された過酸化水素水溶液ではなく、研磨液に含まれる過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )そのものの含有量を示す。

また、例えば、 $\text{NH}_3$ の多くは、研磨液中で $\text{NH}_4^+$ の形態をとるが、表中では、全ての $\text{NH}_4^+$ のイオンが $\text{NH}_3$ の状態になっていると仮定して換算した状態における含有量を示す。

コロイダルシリカの含有量は、シリカコロイド粒子そのものが、研磨液中で占める含有量を示す。

また、1つの成分欄に2種の成分名が記載されている場合、研磨液に、それらの2種の成分が等しい質量で含まれており、それらの合計含有量が「含有量」欄に記載の含有量であることを示す。

研磨液中に含まれる「Na」は、全て各原料に含まれる微量成分に由来する。

研磨液中に含まれる「 $\text{NH}_3$ 」は、各原料に含まれる微量成分と、所望に応じて添加した水酸化カリウムに由来する。

pH調整剤の含有量としての「調整」の記載は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及びTMAHのいずれか一方を、最終的に得られる研磨液のpHが「pH」欄に示す値となる量を添加したことを示す。

水の添加量としての「残部」の記載は、研磨液における表中に示した成分以外の成分は水であることを示す。

「ClogP」欄は、アニオン系界面活性剤のClogP値から、不動態膜形成剤のClogP値を引いた差の値（アニオン系界面活性剤のClogP値 - 不動態膜形成剤のClogP値）を示す。

「比率1」欄は、研磨液中の、アニオン系界面活性剤の含有量に対する、不動態膜形成剤の含有量の質量比（不動態膜形成剤の含有量 / アニオン系界面活性剤の含有量）を示す。

「比率2」欄は、研磨液中の、不動態膜形成剤の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比（特定化合物の含有量 / 不動態膜形成剤の含有量）を示す。

「HLB」欄は、ノニオン系界面活性剤のHLB値を示す。

「 $\text{NH}_3$  / Na」欄は、研磨液中の、Naの含有量に対する、 $\text{NH}_3$ の含有量の質量比（ $\text{NH}_3$ の含有量 / Naの含有量）を示す。

各マス中の「E + 数字」の記載は、「 $\times 10^{\text{数字}}$ 」を表す。

【0101】

表1-1a、表1-1b、表1-1cでは、それぞれ、同じ研磨液における各成分の含有量を分割して記載している。例えば、実施例1の研磨液は、コロイダルシリカであるPL1を0.10質量%、特定化合物であるグリシンを1.0質量%、不動態膜形成剤である4-メチルフタル酸を0.20質量%、過酸化水素を1.0質量%、 $\text{NH}_3$ を $2.4 \times 10^6$ 質量ppt、Naを62質量ppt、最終的な研磨液全体としてpHが7.2とな

10

20

30

40

50

る量のpH調整剤を含み、残りの成分は水である。

「表1-2a、表1-2b、表1-2c」及び「表1-3a、表1-3b、表1-3c」においても同様である。

【0102】

【表1】

表1-1a	コイダリシカ		特定化合物		不動態膜形成剤			アニオン系界面活性剤		
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	ClogP	量 (%)	種類	ClogP	量 (%)
実施例1	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20			
実施例2	PL1	0.10	Gly	1.0	4-ニトロフタル酸	1.00	0.20			
実施例3	PL1	0.10	Gly	1.0	サリチル酸	2.06	0.20			
実施例4	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルサリチル酸	2.52	0.20			
実施例5	PL1	0.10	Gly	1.0	アントラニル酸	1.21	0.20			
実施例6	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
実施例7	PL1	0.10	Gly	1.0	4-tert-ブチル安息香酸	3.58	0.20			
実施例8	PL1	0.10	Gly	1.0	4-プロピル安息香酸	3.42	0.20			
実施例9	PL1	0.10	Gly	1.0	1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸	1.37	0.20			
実施例10	PL1	0.10	Gly	1.0	6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	2.39	0.20			
実施例11	PL1	0.10	Gly	1.0	1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	3.29	0.20			
実施例12	PL1	0.10	Gly	1.0	3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	3.29	0.20			
実施例13	PL1	0.10	Gly	1.0	キナリン酸	2.17	0.20			
実施例14	PL1	0.10	Gly	1.0	8-ヒドロキシキノリン	1.87	0.20			
実施例15	PL1	0.10	Gly	1.0	2-メチル-8-ヒドロキシキノリン	2.33	0.20			
実施例17	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20			
実施例18	PL1	0.10	Gly	1.0	4-ニトロフタル酸	1.00	0.20			
実施例19	PL1	0.10	Gly	1.0	サリチル酸	2.06	0.20			
実施例20	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルサリチル酸	2.52	0.20			
実施例21	PL1	0.10	Gly	1.0	アントラニル酸	1.21	0.20			
実施例22	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
実施例23	PL1	0.10	Gly	1.0	4-tert-ブチル安息香酸	3.58	0.20			
実施例24	PL1	0.10	Gly	1.0	4-プロピル安息香酸	3.42	0.20			
実施例25	PL1	0.10	Gly	1.0	1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸	1.37	0.20			
実施例26	PL1	0.10	Gly	1.0	6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	2.39	0.20			
実施例27	PL1	0.10	Gly	1.0	1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	3.29	0.20			
実施例28	PL1	0.10	Gly	1.0	3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	3.29	0.20			
実施例29	PL1	0.10	Gly	1.0	4-ベンチル安息香酸	4.48	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例30	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例31	PL1	0.10	Gly	1.0	4-ニトロフタル酸	1.00	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例32	PL1	0.10	Gly	1.0	サリチル酸	2.06	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例33	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルサリチル酸	2.52	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例34	PL1	0.10	Gly	1.0	アントラニル酸	1.21	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例35	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例36	PL1	0.10	Gly	1.0	4-tert-ブチル安息香酸	3.58	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例37	PL1	0.10	Gly	1.0	4-プロピル安息香酸	3.42	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例38	PL1	0.10	Gly	1.0	1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸	1.37	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例39	PL1	0.10	Gly	1.0	6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	2.39	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例40	PL1	0.10	Gly	1.0	1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	3.29	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例41	PL1	0.10	Gly	1.0	3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	3.29	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例43	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例44	PL1	0.10	Gly	1.0	4-ニトロフタル酸	1.00	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例45	PL1	0.10	Gly	1.0	サリチル酸	2.06	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例46	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルサリチル酸	2.52	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例47	PL1	0.10	Gly	1.0	アントラニル酸	1.21	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例48	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例49	PL1	0.10	Gly	1.0	4-tert-ブチル安息香酸	3.58	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例50	PL1	0.10	Gly	1.0	4-プロピル安息香酸	3.42	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例51	PL1	0.10	Gly	1.0	1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸	1.37	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例52	PL1	0.10	Gly	1.0	6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	2.39	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例53	PL1	0.10	Gly	1.0	1-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	3.29	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例54	PL1	0.10	Gly	1.0	3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸	3.29	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例55	PL1	0.30	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005

【0103】

10

20

30

40

50

【表 2】

表1-1b	ベンゾトリアゾール化合物		過酸化水素	有機溶剤		ノニオン系界面活性剤		
	種類	量 (%)	量 (%)	種類	量 (%)	種類	HLB	量 (%)
実施例1			1.0					
実施例2			1.0					
実施例3			1.0					
実施例4			1.0					
実施例5			1.0					
実施例6			1.0					
実施例7			1.0					
実施例8			1.0					
実施例9			1.0					
実施例10			1.0					
実施例11			1.0					
実施例12			1.0					
実施例13			1.0					
実施例14			1.0					
実施例15			1.0					
実施例17	BTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例18	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例19	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例20	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例21	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例22	BTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例23	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例24	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例25	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例26	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例27	BTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例28	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例29			1.0	ETG	0.05			
実施例30			1.0	ETG	0.05			
実施例31			1.0	ETG	0.05			
実施例32			1.0	ETG	0.05			
実施例33			1.0	ETG	0.05			
実施例34			1.0	ETG	0.05			
実施例35			1.0	ETG	0.05			
実施例36			1.0	ETG	0.05			
実施例37			1.0	ETG	0.05			
実施例38			1.0	ETG	0.05			
実施例39			1.0	ETG	0.05			
実施例40			1.0	ETG	0.05			
実施例41			1.0	ETG	0.05			
実施例43	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例44	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例45	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例46	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例47	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例48	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例49	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例50	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例51	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例52	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例53	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例54	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例55			1.0	ETG	0.05			

10

20

30

40

【 0 1 0 4 】

50

【表 3】

表1-1c	NH <sub>3</sub>	Na	NH <sub>3</sub> /Na	pH調整剤	pH	水	ΔClogP	比率1	比率2
	量 (ppt)	量 (ppt)		量		量			
実施例1	2.4.E+06	62	3.9E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例2	2.6.E+06	85	3.1E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例3	2.5.E+06	62	4.0E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例4	2.4.E+06	78	3.1E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例5	2.0.E+06	82	2.4E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例6	2.4.E+06	91	2.6E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例7	2.4.E+06	65	3.7E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例8	2.4.E+06	78	3.1E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例9	2.5.E+06	81	3.1E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例10	2.4.E+06	64	3.8E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例11	2.0.E+06	56	3.6E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例12	1.8.E+06	87	2.1E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例13	2.4.E+06	95	2.5E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例14	2.4.E+06	87	2.7E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例15	2.6.E+06	93	2.8E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例17	2.4.E+06	97	2.5E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例18	2.0.E+06	88	2.3E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例19	2.4.E+06	93	2.6E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例20	2.4.E+06	94	2.6E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例21	2.4.E+06	88	2.7E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例22	2.6.E+06	85	3.0E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例23	2.5.E+06	69	3.6E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例24	2.4.E+06	72	3.3E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例25	2.0.E+06	69	2.9E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例26	2.4.E+06	71	3.4E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例27	2.4.E+06	72	3.3E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例28	2.4.E+06	92	2.6E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例29	2.5.E+06	89	2.8E+04	調整	7.2	残部	1.07	40.0	5.0
実施例30	2.4.E+06	91	2.6E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例31	2.0.E+06	91	2.2E+04	調整	7.2	残部	4.55	40.0	5.0
実施例32	1.8.E+06	89	2.0E+04	調整	7.2	残部	3.49	40.0	5.0
実施例33	2.4.E+06	88	2.7E+04	調整	7.2	残部	3.03	40.0	5.0
実施例34	2.4.E+06	83	2.9E+04	調整	7.2	残部	4.34	40.0	5.0
実施例35	2.6.E+06	84	3.1E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例36	2.5.E+06	83	3.0E+04	調整	7.2	残部	1.97	40.0	5.0
実施例37	2.4.E+06	81	3.0E+04	調整	7.2	残部	2.13	40.0	5.0
実施例38	2.0.E+06	64	3.1E+04	調整	7.2	残部	4.18	40.0	5.0
実施例39	2.4.E+06	56	4.3E+04	調整	7.2	残部	3.16	40.0	5.0
実施例40	2.4.E+06	85	2.8E+04	調整	7.2	残部	2.26	40.0	5.0
実施例41	2.4.E+06	95	2.5E+04	調整	7.2	残部	2.26	40.0	5.0
実施例43	2.4.E+06	93	2.6E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例44	2.0.E+06	94	2.1E+04	調整	7.2	残部	4.55	40.0	5.0
実施例45	1.8.E+06	97	1.9E+04	調整	7.2	残部	3.49	40.0	5.0
実施例46	2.4.E+06	88	2.7E+04	調整	7.2	残部	3.03	40.0	5.0
実施例47	2.6.E+06	93	2.8E+04	調整	7.2	残部	4.34	40.0	5.0
実施例48	2.5.E+06	94	2.7E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例49	2.4.E+06	88	2.7E+04	調整	7.2	残部	1.97	40.0	5.0
実施例50	2.0.E+06	85	2.3E+04	調整	7.2	残部	2.13	40.0	5.0
実施例51	2.4.E+06	68	3.5E+04	調整	7.2	残部	4.18	40.0	5.0
実施例52	2.4.E+06	72	3.3E+04	調整	7.2	残部	3.16	40.0	5.0
実施例53	2.4.E+06	69	3.5E+04	調整	7.2	残部	2.26	40.0	5.0
実施例54	2.5.E+06	71	3.5E+04	調整	7.2	残部	2.26	40.0	5.0
実施例55	2.4.E+06	71	3.4E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0

【 0 1 0 5 】

10

20

30

40

50

【表4】

表1-2a	コイゲルシカ		特定化合物		不動態膜形成剤			アニオン系界面活性剤		
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	ClogP	量 (%)	種類	ClogP	量 (%)
実施例56	PL1	0.60	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例57	PL1	0.10	Gly Ala	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例58	PL1	0.10	Gly N-Mgly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例59	PL1	0.10	IDA	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例60	PL1	0.10	Gly	0.5	4-メチルフタル酸	1.27	0.40	N-LSAR	5.55	0.005
実施例61	PL1	0.10	Gly	3.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.10	N-LSAR	5.55	0.005
実施例62	PL1	0.10	Gly	5.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.10	N-LSAR	5.55	0.005
実施例63	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.01	N-LSAR	5.55	0.005
実施例64	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.05	N-LSAR	5.55	0.005
実施例65	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.40	N-LSAR	5.55	0.005
実施例66	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.60	N-LSAR	5.55	0.005
実施例67	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.001
実施例68	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.010
実施例69	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.025
実施例70	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.500
実施例71	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例72	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例73	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例74	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例75	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例76	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例77	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例78	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20			
実施例79	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例80	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例81	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20			
実施例82	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例83	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例84	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20			
実施例85	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例86	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例87	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20			
実施例88	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例89	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例90	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20			
実施例91	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例92	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例93	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	DBSA	6.78	0.005
実施例94	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	DBSA	6.78	0.005
実施例95	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	LPA	4.25	0.005
実施例96	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	LPA	4.25	0.005
実施例97	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	DBSA	6.78	0.005
実施例98	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	DBSA	6.78	0.005
実施例99	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	LAPhEDSA	7.62	0.005
実施例100	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	LAPhEDSA	7.62	0.005
実施例101	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	Caprylic acid	2.90	0.005
実施例102	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20	Lignoceric acid	11.40	0.005
実施例103	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20			
実施例104	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチルフタル酸	1.27	0.20			
実施例105	PL1	0.30	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例106	PL1	0.60	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例107	PL1	0.10	Gly Ala	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例108	PL1	0.10	Gly N-Mgly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例109	PL1	0.10	IDA	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例110	PL1	0.10	Gly	0.5	4-メチル安息香酸	2.36	0.40	N-LSAR	5.55	0.005

10

20

30

40

【0106】

50

【表 5】

表1-2b	ベンゾトリアゾール化合物		過酸化水素	有機溶剤		ノニオン系界面活性剤		
	種類	量 (%)	量 (%)	種類	量 (%)	種類	HLB	量 (%)
実施例56			1.0	ETG	0.05			
実施例57			1.0	ETG	0.05			
実施例58			1.0	ETG	0.05			
実施例59			1.0	ETG	0.05			
実施例60			1.0	ETG	0.05			
実施例61			1.0	ETG	0.05			
実施例62			1.0	ETG	0.05			
実施例63			1.0	ETG	0.05			
実施例64			1.0	ETG	0.05			
実施例65			1.0	ETG	0.05			
実施例66			1.0	ETG	0.05			
実施例67			1.0	ETG	0.05			
実施例68			1.0	ETG	0.05			
実施例69			1.0	ETG	0.05			
実施例70			1.0	ETG	0.05			
実施例71	5-MBTA	0.001	1.0	ETG	0.05			
実施例72	5-MBTA	0.005	1.0	ETG	0.05			
実施例73	5-MBTA	0.010	1.0	ETG	0.05			
実施例74	5-MBTA	0.050	1.0	ETG	0.05			
実施例75	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.50			
実施例76	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	3.00			
実施例77	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	7.00			
実施例78	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例79			1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例80	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例81	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例82			1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例83	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例84	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例85			1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例86	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例87	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例88			1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例89	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例90	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例91	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 61	6	0.005
実施例92	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 485	17	0.005
実施例93			1.0	ETG	0.05			
実施例94	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例95			1.0	ETG	0.05			
実施例96	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例97			1.0	ETG	0.05			
実施例98	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例99			1.0	ETG	0.05			
実施例100	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例101			1.0	ETG	0.05			
実施例102			1.0	ETG	0.05			
実施例103	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例104	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例105			1.0	ETG	0.05			
実施例106			1.0	ETG	0.05			
実施例107			1.0	ETG	0.05			
実施例108			1.0	ETG	0.05			
実施例109			1.0	ETG	0.05			
実施例110			1.0	ETG	0.05			

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

50

【表6】

表1-2c	NH <sub>3</sub>	Na	NH <sub>3</sub> /Na	pH調整剤	pH	水	ΔClogP	比率1	比率2
	量 (ppt)	量 (ppt)		量					
実施例56	1.8.E+06	92	1.9E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例57	2.4.E+06	89	2.7E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例58	2.6.E+06	91	2.9E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例59	2.5.E+06	91	2.7E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例60	2.4.E+06	89	2.7E+04	調整	7.2	残部	4.28	80.0	1.3
実施例61	2.0.E+06	88	2.3E+04	調整	7.2	残部	4.28	20.0	30.0
実施例62	2.4.E+06	83	2.9E+04	調整	7.2	残部	4.28	20.0	50.0
実施例63	2.4.E+06	84	2.9E+04	調整	7.2	残部	4.28	2.0	100.0
実施例64	2.4.E+06	83	2.9E+04	調整	7.2	残部	4.28	10.0	20.0
実施例65	2.5.E+06	84	3.0E+04	調整	7.2	残部	4.28	80.0	2.5
実施例66	2.4.E+06	84	2.9E+04	調整	7.2	残部	4.28	120.0	1.7
実施例67	2.0.E+06	91	2.2E+04	調整	7.2	残部	4.28	200.0	5.0
実施例68	1.8.E+06	59	3.1E+04	調整	7.2	残部	4.28	20.0	5.0
実施例69	2.4.E+06	60	4.0E+04	調整	7.2	残部	4.28	8.0	5.0
実施例70	2.4.E+06	59	4.1E+04	調整	7.2	残部	4.28	0.4	5.0
実施例71	2.6.E+06	62	4.2E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例72	2.5.E+06	85	2.9E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例73	2.4.E+06	62	3.9E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例74	2.0.E+06	78	2.6E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例75	2.4.E+06	82	2.9E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例76	2.4.E+06	91	2.6E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例77	2.4.E+06	65	3.7E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例78	2.5.E+06	78	3.2E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例79	2.4.E+06	81	3.0E+04	調整	5.8	残部	4.28	40.0	5.0
実施例80	2.0.E+06	64	3.1E+04	調整	5.8	残部	4.28	40.0	5.0
実施例81	1.8.E+06	56	3.2E+04	調整	5.8	残部			5.0
実施例82	2.4.E+06	87	2.7E+04	調整	6.5	残部	4.28	40.0	5.0
実施例83	2.4.E+06	95	2.5E+04	調整	6.5	残部	4.28	40.0	5.0
実施例84	2.4.E+06	87	2.7E+04	調整	6.5	残部			5.0
実施例85	1.8.E+06	93	1.9E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例86	2.4.E+06	94	2.6E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例87	2.4.E+06	97	2.5E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例88	4.0.E+06	88	4.5E+04	調整	7.8	残部	4.28	40.0	5.0
実施例89	3.8.E+06	93	4.1E+04	調整	7.8	残部	4.28	40.0	5.0
実施例90	4.2.E+06	94	4.5E+04	調整	7.8	残部			5.0
実施例91	2.0.E+06	88	2.3E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例92	2.4.E+06	85	2.8E+04	調整	7.2	残部	4.28	40.0	5.0
実施例93	2.4.E+06	69	3.5E+04	調整	7.2	残部	5.51	40.0	5.0
実施例94	1.8.E+06	78	2.3E+04	調整	7.2	残部	5.51	40.0	5.0
実施例95	2.4.E+06	81	3.0E+04	調整	7.2	残部	2.98	40.0	5.0
実施例96	2.4.E+06	64	3.8E+04	調整	7.2	残部	2.98	40.0	5.0
実施例97	2.6.E+06	56	4.6E+04	調整	7.2	残部	5.51	40.0	5.0
実施例98	2.5.E+06	99	2.5E+04	調整	7.2	残部	5.51	40.0	5.0
実施例99	2.4.E+06	96	2.5E+04	調整	7.2	残部	6.35	40.0	5.0
実施例100	2.0.E+06	98	2.1E+04	調整	7.2	残部	6.35	40.0	5.0
実施例101	2.4.E+06	98	2.5E+04	調整	7.2	残部	1.63	40.0	5.0
実施例102	2.4.E+06	78	3.1E+04	調整	7.2	残部	10.13	40.0	5.0
実施例103	2.4.E+07	25	9.6E+05	調整	7.2	残部			5.0
実施例104	2.5.E+05	210	1.2E+03	調整	7.2	残部			5.0
実施例105	2.0.E+06	81	2.5E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例106	1.8.E+06	64	2.8E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例107	2.4.E+06	56	4.3E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例108	2.4.E+06	94	2.6E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例109	2.6.E+06	88	3.0E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例110	2.5.E+06	85	2.9E+04	調整	7.2	残部	3.19	80.0	1.3

10

20

30

40

【 0 1 0 8 】

50

【表 7】

表1-3a	コイダシカ		特定化合物		不動態膜形成剤			アニオン系界面活性剤		
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	ClogP	量 (%)	種類	ClogP	量 (%)
実施例111	PL1	0.10	Gly	3.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.10	N-LSAR	5.55	0.005
実施例112	PL1	0.10	Gly	5.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.10	N-LSAR	5.55	0.005
実施例113	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.01	N-LSAR	5.55	0.005
実施例114	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.05	N-LSAR	5.55	0.005
実施例115	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.40	N-LSAR	5.55	0.005
実施例116	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.60	N-LSAR	5.55	0.005
実施例117	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.001
実施例118	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.010
実施例119	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.025
実施例120	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.500
実施例121	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例122	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例123	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例124	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例125	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例126	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例127	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例128	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
実施例129	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例130	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例131	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
実施例132	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例133	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例134	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
実施例135	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例136	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例137	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
実施例138	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例139	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例140	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
実施例141	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例142	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	N-LSAR	5.55	0.005
実施例143	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	DBSA	6.78	0.005
実施例144	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	DBSA	6.78	0.005
実施例145	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	LPA	4.25	0.005
実施例146	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	LPA	4.25	0.005
実施例147	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	DBSA	6.78	0.005
実施例148	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	DBSA	6.78	0.005
実施例149	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	LAPhEDSA	7.62	0.005
実施例150	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	LAPhEDSA	7.62	0.005
実施例151	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	Caprylic acid	2.90	0.005
実施例152	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20	Lignoceric acid	11.40	0.005
実施例153	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
実施例154	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
比較例1	PL1	0.10	Gly	1.0						
比較例2	PL1	0.10	Gly	1.0	7刈酸	0.88	0.20			
比較例3	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
比較例4	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
比較例5	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
比較例6	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			
比較例7	PL1	0.10	Gly	1.0	4-メチル安息香酸	2.36	0.20			

【 0 1 0 9 】

10

20

30

40

50

【表 8】

表1-3b	ベンゾトリアゾール化合物		過酸化水素	有機溶剤		ノニオン系界面活性剤		
	種類	量 (%)	量 (%)	種類	量 (%)	種類	HLB	量 (%)
実施例111			1.0	ETG	0.05			
実施例112			1.0	ETG	0.05			
実施例113			1.0	ETG	0.05			
実施例114			1.0	ETG	0.05			
実施例115			1.0	ETG	0.05			
実施例116			1.0	ETG	0.05			
実施例117			1.0	ETG	0.05			
実施例118			1.0	ETG	0.05			
実施例119			1.0	ETG	0.05			
実施例120			1.0	ETG	0.05			
実施例121	5-MBTA	0.001	1.0	ETG	0.05			
実施例122	5-MBTA	0.005	1.0	ETG	0.05			
実施例123	5-MBTA	0.010	1.0	ETG	0.05			
実施例124	5-MBTA	0.050	1.0	ETG	0.05			
実施例125	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.50			
実施例126	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	3.00			
実施例127	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	7.00			
実施例128	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例129			1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例130	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例131	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例132			1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例133	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例134	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例135			1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例136	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例137	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例138			1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例139	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例140	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
実施例141	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 61	6	0.005
実施例142	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 485	17	0.005
実施例143			1.0	ETG	0.05			
実施例144	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例145			1.0	ETG	0.05			
実施例146	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例147			1.0	ETG	0.05			
実施例148	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例149			1.0	ETG	0.05			
実施例150	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例151			1.0	ETG	0.05			
実施例152		0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例153	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05			
実施例154	5-MBTA		1.0	ETG	0.05			
比較例1	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
比較例2	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
比較例3	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
比較例4	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
比較例5	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
比較例6	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005
比較例7	5-MBTA	0.003	1.0	ETG	0.05	Surfinol 465	13	0.005

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

【表 9】

表1-3c	NH <sub>3</sub>	Na	NH <sub>3</sub> /Na	pH調整剤	pH	水	ΔClogP	比率1	比率2
	量 (ppt)	量 (ppt)		量		量			
実施例111	2.4.E+06	78	3.1E+04	調整	7.2	残部	3.19	20.0	30.0
実施例112	2.0.E+06	99	2.0E+04	調整	7.2	残部	3.19	20.0	50.0
実施例113	2.4.E+06	99	2.4E+04	調整	7.2	残部	3.19	2.0	100.0
実施例114	2.4.E+06	99	2.4E+04	調整	7.2	残部	3.19	10.0	20.0
実施例115	2.4.E+06	93	2.6E+04	調整	7.2	残部	3.19	80.0	2.5
実施例116	2.5.E+06	94	2.7E+04	調整	7.2	残部	3.19	120.0	1.7
実施例117	2.4.E+06	88	2.7E+04	調整	7.2	残部	3.19	200.0	5.0
実施例118	2.0.E+06	60	3.4E+04	調整	7.2	残部	3.19	20.0	5.0
実施例119	1.8.E+06	59	3.0E+04	調整	7.2	残部	3.19	8.0	5.0
実施例120	2.4.E+06	62	3.9E+04	調整	7.2	残部	3.19	0.4	5.0
実施例121	2.4.E+06	85	2.8E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例122	2.4.E+06	62	3.9E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例123	1.8.E+06	78	2.3E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例124	2.4.E+06	82	2.9E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例125	2.4.E+06	91	2.6E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例126	2.6.E+06	65	4.0E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例127	2.5.E+06	78	3.2E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例128	2.4.E+06	81	3.0E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例129	1.6.E+06	64	2.5E+04	調整	5.8	残部	3.19	40.0	5.0
実施例130	2.0.E+06	56	3.6E+04	調整	5.8	残部	3.19	40.0	5.0
実施例131	1.8.E+06	87	2.1E+04	調整	5.8	残部			5.0
実施例132	2.4.E+06	95	2.5E+04	調整	6.5	残部	3.19	40.0	5.0
実施例133	2.4.E+06	87	2.7E+04	調整	6.5	残部	3.19	40.0	5.0
実施例134	2.6.E+06	60	4.4E+04	調整	6.5	残部			5.0
実施例135	2.5.E+06	59	4.2E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例136	2.4.E+06	62	3.9E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例137	2.0.E+06	85	2.4E+04	調整	7.2	残部			5.0
実施例138	3.2.E+06	62	5.2E+04	調整	7.8	残部	3.19	40.0	5.0
実施例139	3.8.E+06	78	4.9E+04	調整	7.8	残部	3.19	40.0	5.0
実施例140	3.0.E+06	82	3.7E+04	調整	7.8	残部			5.0
実施例141	2.5.E+06	91	2.7E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例142	2.4.E+06	78	3.1E+04	調整	7.2	残部	3.19	40.0	5.0
実施例143	2.0.E+06	82	2.4E+04	調整	7.2	残部	4.42	40.0	5.0
実施例144	1.8.E+06	91	2.0E+04	調整	7.2	残部	4.42	40.0	5.0
実施例145	2.4.E+06	65	3.7E+04	調整	7.2	残部	1.89	40.0	5.0
実施例146	2.4.E+06	78	3.1E+04	調整	7.2	残部	1.89	40.0	5.0
実施例147	2.4.E+06	81	3.0E+04	調整	7.2	残部	4.42	40.0	5.0
実施例148	1.8.E+06	64	2.8E+04	調整	7.2	残部	4.42	40.0	5.0
実施例149	2.4.E+06	78	3.1E+04	調整	7.2	残部	5.26	40.0	5.0
実施例150	2.4.E+06	82	2.9E+04	調整	7.2	残部	5.26	40.0	5.0
実施例151	2.6.E+06	91	2.9E+04	調整	7.2	残部	0.54	40.0	5.0
実施例152	2.5.E+06	78	3.2E+04	調整	7.2	残部	9.04	40.0	5.0
実施例153	2.0.E+06	3	8.0E+05	調整	7.2	残部			5.0
実施例154	2.0.E+06	170	1.2E+04	調整	7.2	残部			5.0
比較例1	2.4.E+06	82	2.9E+04	調整	7.2	残部			
比較例2	2.0.E+06	91	2.2E+04	調整	7.2	残部			5.0
比較例3	2.4.E+06	65	3.7E+04	調整	4.8	残部			5.0
比較例4	2.4.E+06	78	3.1E+04	調整	8.2	残部			5.0
比較例5	9.0.E+08	63	1.4E+07	調整	7.2	残部			5.0
比較例6	2.4.E+05	252	9.5E+02	調整	7.2	残部			5.0
比較例7		34	0.0E+00	調整	7.2	残部			5.0

10

20

30

40

【 0 1 1 1 】

[ 試験 ]

得られた研磨液を使用してそれぞれ以下の評価を行った。

【 0 1 1 2 】

< R R ( 研磨速度 ) の評価 >

F R E X 3 0 0 S I I ( 研磨装置 ) を用いて、研磨圧力を 2 . 0 p s i とし、研磨液供給速度を 0 . 2 8 m l / ( m i n ・ c m <sup>2</sup> ) とした条件で、表面に C o からなる膜を有するウエハ ( 直径 1 2 インチ ( 3 0 . 4 8 c m ) ) を研磨した。

研磨時間を 1 分として、研磨前後の膜厚を測定、その差分にて研磨速度 R R ( n m / m

50

in) を算出し、下記区分で研磨速度を評価した。

- AAA : RRが600nm/min以上
- AA : RRが550以上600nm/min未満
- A : RRが500以上550nm/min未満
- B : RRが450以上500nm/min未満
- C : RRが400以上550nm/min未満
- D : RRが400nm/min未満

【0113】

< Dishining 抑制性の評価 >

FREX300SII (研磨装置) を用いて、研磨圧力を2.0psiとし、研磨液供給速度を0.28ml/(min・cm<sup>2</sup>)とした条件で、ウエハを研磨した。 10

なお、上記ウエハでは、直径12インチのシリコン基板上に、酸化珪素からなる層間絶縁膜が形成され、上記層間絶縁膜にはライン10μm及びスペース10μmからなるラインアンドスペースパターンを有する溝が刻まれている。上記溝には、溝の形状に沿ってバリア層(材料:TiN、膜厚:10nm)が配置されるとともに、Coが充填されている。更に、溝からCoがあふれるような形で、ラインアンドスペース部の上部に150~300nm膜厚のCoからなるバルク層が形成されている。

非配線部のCo(バルク層)が完全に研磨されてから、更に10秒間研磨を行った。研磨後のウエハにおける、基準面(研磨後のウエハにおける最も高い位置)と、ライン部(各配線が形成されている部分)の中心部分との間の段差(高低差)を測定し、ウエハ全体での段差の平均値を下記区分に照らした。 20

上記段差がディッシングであり、この段差(段差の平均値)が小さいほどDishining抑制性に優れると評価できる。

- AAA : 段差が20nm未満
- AA : 段差が20以上30nm未満
- A : 段差が30以上40nm未満
- B : 段差が40以上50nm未満
- C : 段差が50以上55nm未満
- D : 段差が55nm以上

【0114】

< Reliability >

FREX300SII (研磨装置) を用いて、研磨圧力を2.0psiとし、研磨液供給速度を0.28ml/(min・cm<sup>2</sup>)とした条件で、BDIIウエハを研磨した。研磨時間は60秒間とした。研磨後のウエハを、200℃で30秒間ベーク(加熱)し、ウエハ中における水分を除去した。

なお、上記BDIIウエハは、シリコン上にブラックダイヤモンド(酸炭化珪素、アブライドマテリアル社製の低誘電率(Low-k)材料)が配置されたウエハである。

研磨処理をされていないブラックダイヤモンドの表面におけるk値(比誘電率)と、研磨処理をされたブラックダイヤモンドの表面におけるk値とを確認し、その差分(研磨処理によるk値の上昇値)に基づいて信頼性を評価した。上記差分が小さいほど信頼性に優れる。 40

- A : k値の上昇値が0.05未満
- B : k値の上昇値が0.05以上0.08未満
- C : k値の上昇値が0.08以上0.10未満
- D : k値の上昇値が0.10以上

【0115】

下記表に、各実施例又は比較例の研磨液を用いて行った試験の評価結果を示す。

【0116】

【表 1 0】

表2-1	評価		
	RR	Dishing 抑制性	Reliability
実施例1	A	A	B
実施例2	A	A	B
実施例3	A	A	B
実施例4	A	A	B
実施例5	A	A	B
実施例6	A	A	B
実施例7	A	A	B
実施例8	A	A	B
実施例9	A	A	B
実施例10	A	A	B
実施例11	A	A	B
実施例12	A	A	B
実施例13	A	A	B
実施例14	A	A	B
実施例15	A	A	B
実施例17	A	AA	A
実施例18	A	AA	A
実施例19	A	AA	A
実施例20	A	AA	A
実施例21	A	AA	A
実施例22	A	AA	A
実施例23	A	AA	A
実施例24	A	AA	A
実施例25	A	AA	A
実施例26	A	AA	A
実施例27	A	AA	A
実施例28	A	AA	A
実施例29	A	A	A
実施例30	A	AA	A
実施例31	A	AA	A
実施例32	A	AA	A
実施例33	A	AA	A
実施例34	A	AA	A
実施例35	A	AA	A
実施例36	A	AA	A
実施例37	A	AA	A
実施例38	A	AA	A
実施例39	A	AA	A
実施例40	A	AA	A
実施例41	A	AA	A
実施例43	A	AAA	A
実施例44	A	AAA	A
実施例45	A	AAA	A
実施例46	A	AAA	A
実施例47	A	AAA	A
実施例48	A	AAA	A
実施例49	A	AAA	A
実施例50	A	AAA	A
実施例51	A	AAA	A
実施例52	A	AAA	A
実施例53	A	AAA	A
実施例54	A	AAA	A
実施例55	A	A	A

10

20

30

40

【 0 1 1 7】

【表 1 1】

表2-2	評価		
	RR	Dishing 抑制性	Reliability
実施例56	A	B	A
実施例57	AA	AA	A
実施例58	AA	AA	A
実施例59	A	AA	A
実施例60	B	AA	A
実施例61	AA	B	A
実施例62	AAA	C	A
実施例63	A	A	A
実施例64	A	AA	A
実施例65	A	AA	A
実施例66	A	A	A
実施例67	A	A	A
実施例68	A	AA	A
実施例69	A	AA	A
実施例70	A	A	A
実施例71	A	AAA	A
実施例72	A	AAA	A
実施例73	A	AAA	A
実施例74	A	AAA	A
実施例75	AA	AA	A
実施例76	A	AA	A
実施例77	C	A	A
実施例78	A	AA	A
実施例79	A	AA	A
実施例80	A	AAA	A
実施例81	A	AA	A
実施例82	AA	AA	A
実施例83	AA	AAA	A
実施例84	AA	AA	A
実施例85	AAA	AAA	A
実施例86	AAA	AAA	A
実施例87	AAA	AAA	A
実施例88	A	AA	A
実施例89	A	AAA	A
実施例90	A	AA	A
実施例91	AA	AAA	A
実施例92	AA	AAA	A
実施例93	A	AA	A
実施例94	A	AAA	A
実施例95	A	AA	A
実施例96	A	AAA	A
実施例97	A	AA	A
実施例98	A	AAA	A
実施例99	A	AA	A
実施例100	A	AAA	A
実施例101	A	A	A
実施例102	A	A	A
実施例103	A	C	A
実施例104	AA	C	C
実施例105	A	A	A
実施例106	A	B	A
実施例107	AA	AA	A
実施例108	AA	AA	A
実施例109	A	AA	A
実施例110	B	AA	A

10

20

30

40

【 0 1 1 8 】

【表 1 2】

表2-3	評価		
	RR	Dishing 抑制性	Reliability
実施例111	AA	B	A
実施例112	AAA	C	A
実施例113	A	A	A
実施例114	A	AA	A
実施例115	A	AA	A
実施例116	A	A	A
実施例117	A	A	A
実施例118	A	AA	A
実施例119	A	AA	A
実施例120	A	A	A
実施例121	A	AAA	A
実施例122	A	AAA	A
実施例123	A	AAA	A
実施例124	A	AAA	A
実施例125	AA	AA	A
実施例126	A	AA	A
実施例127	C	A	A
実施例128	A	AA	A
実施例129	A	AA	A
実施例130	A	AAA	A
実施例131	A	AA	A
実施例132	AA	AA	A
実施例133	AA	AAA	A
実施例134	AA	AA	A
実施例135	AAA	AAA	A
実施例136	AAA	AAA	A
実施例137	AAA	AAA	A
実施例138	A	AA	A
実施例139	A	AAA	A
実施例140	A	AA	A
実施例141	AA	AAA	A
実施例142	AA	AAA	A
実施例143	A	AA	A
実施例144	A	AAA	A
実施例145	A	AA	A
実施例146	A	AAA	A
実施例147	A	AA	A
実施例148	A	AAA	A
実施例149	A	AA	A
実施例150	A	AAA	A
実施例151	A	A	A
実施例152	A	A	A
実施例153	A	C	A
実施例154	AA	C	C
比較例1	C	D	C
比較例2	C	D	C
比較例3	C	D	A
比較例4	C	D	A
比較例5	A	D	A
比較例6	A	A	D
比較例7	D	AA	D

10

20

30

40

## 【0 1 1 9】

上記表に示した結果より、本発明の研磨液を用いれば、所望の結果が得られることが確認された。

## 【0 1 2 0】

中でも、本研磨液における不導体膜形成剤の  $\text{Cl o g P}$  値が  $1.00 \sim 3.80$  である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例 29 ~ 41 の結果の比較等を参照）。

## 【0 1 2 1】

本研磨液がベンゾトリアゾール化合物を含む場合、本発明の効果がより優れることが確

50

認められた（実施例 1 ~ 28 の結果の比較等を参照）。

【0122】

本研磨液がアニオン系界面活性剤を含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例 1 ~ 12、30 ~ 41 の結果の比較等を参照）。

【0123】

本研磨液がベンゾトリアゾール化合物及びアニオン系界面活性剤を含む場合、本発明の効果が更に優れることが確認された（実施例 17 ~ 28、30 ~ 54 の結果の比較等を参照）。

【0124】

本研磨液においてコロイダルシリカの含有量は、本発明の効果がより優れる点で、本研磨液の全質量に対して、0.01 ~ 0.5 質量%が好ましく、0.05 ~ 0.25 質量%がより好ましいことが確認された（実施例 30、55、56 の結果の比較等を参照）。

10

【0125】

本研磨液が特定化合物を2種以上含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例 30、57、58 の結果の比較等を参照）。

【0126】

本研磨液において特定化合物の含有量は、本発明の効果がバランス良く優れる点で、本研磨液の全質量に対して、0.6 ~ 2.0 質量%が好ましいことが確認された（実施例 30、60 ~ 62 の結果の比較等を参照）。

【0127】

本研磨液において不動態膜形成剤の含有量は、本発明の効果がより優れる点で、本研磨液の全質量に対して、0.05 ~ 0.5 質量%が好ましいことが確認された（実施例 30、63 ~ 66 の結果の比較等を参照）。

20

【0128】

本研磨液においてアニオン系界面活性剤の含有量は、本発明の効果がより優れる点で、本研磨液の全質量に対して、0.002 ~ 0.1 質量%が好ましいことが確認された（実施例 30、67 ~ 70 の結果の比較等を参照）。

【0129】

本研磨液において有機溶剤の含有量は、本発明の効果がバランス良く優れる点で、本研磨液の全質量に対して、0.05 ~ 5 質量%が好ましく、0.05 ~ 2 質量%がより好ましいことが確認された（実施例 43、75 ~ 77 の結果の比較等を参照）。

30

【0130】

本研磨液においてpHは、本発明の効果がより優れる点で、本研磨液の全質量に対して、6.0 ~ 7.7 が好ましく、6.8 ~ 7.5 が更に好ましいことが確認された（実施例 79 ~ 90 の結果の比較等を参照）。

【0131】

本研磨液がノニオン系界面活性剤を含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例 43、86、91、92 の結果の比較等を参照）。

【0132】

ノニオン系界面活性剤のHLB値が8 ~ 15である場合、本発明の効果が更に優れることが確認された（実施例 86、91、92 の結果の比較等を参照）。

40

【0133】

Cl o g P（アニオン系界面活性剤のCl o g P値 - 不動態膜形成剤のCl o g P値）が、1.80 超 8.00 未満である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例 30、93、95、97、99、101、102 の結果の比較等を参照）。

【0134】

アニオン系界面活性剤のCl o g P値が、3.00 ~ 10.00である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例 30、93、95、97、99、101、102 の結果の比較等を参照）。

【0135】

50

本研磨液において、 $\text{NH}_3 / \text{Na}$  ( $\text{NH}_3$ の含有量/ $\text{Na}$ の含有量)が、 $1.5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ である場合、本発明の効果がより優れることが確認された(実施例78、103、104の結果の比較等を参照)。

【0136】

本研磨液においてアニオン系界面活性剤の含有量に対する、不動態膜形成剤の含有量の質量比(不動態膜形成剤の含有量/アニオン系界面活性剤の含有量)が2.0超100未満である場合、本発明の効果がより優れることが確認された(実施例30、63~70の結果の比較等を参照)。

【0137】

本研磨液において不動態膜形成剤の含有量に対する、特定化合物の含有量の質量比(特定化合物の含有量/不動態膜形成剤の含有量)が2.0~20である場合、本発明の効果がより優れることが確認された(実施例30、60~66の結果の比較等を参照)。

10

【0138】

なお、明細書中で上述した方法で、本研磨液(実施例の研磨液)中におけるコバルトの腐食電位を測定したところ、いずれも-0.2~0.6Vの範囲内であった。

また、pH調整剤の添加量を調整してpHを下げ、pH5.5~8.0かつ、腐食電位を0.6V超になるように配合を調節したこと以外は実施例1の研磨液と同様の研磨液を作製した。この研磨液を用いて同様に試験をしたところ、Dishing抑制性の成績がBに低下したこと以外は、実施例1の研磨液と同様の結果が得られた。

【0139】

20

実施例B

更に、上述の実施例85、86、87、135、136、137の研磨液を使用して、研磨圧力(被研磨面と研磨パッドとを接触させる接触圧力)を変更しながら以下の試験を行った。

【0140】

[試験]

<Erosion抑制性の評価-1>

研磨圧力を表3に示すようにそれぞれ変更したことと、試験に用いるウエハのラインアンドスペースがライン9 $\mu\text{m}$ 、スペース1 $\mu\text{m}$ の構成であること以外は<Dishing抑制性の評価>と同様にしてウエハの研磨を行った。

30

研磨後のウエハにおける、基準面(研磨後のウエハにおける最も高い位置)と、スペース部(バリア層又は層間絶縁膜が露出している部分)の中心部分との間の段差(高低差)を測定し、ウエハ全体での段差の平均値を下記区分に照らした。

上記段差がエロージョンであり、この段差(段差の平均値)が小さいほどErosion抑制性に優れると評価できる。

AAA : 段差が2nm未満

AA : 段差が2以上4nm未満

A : 段差が4以上6nm未満

B : 段差が6以上8nm未満

C : 段差が8以上10nm未満

D : 段差が10nm以上

40

【0141】

<Uniformityの評価-1>

表3に示す研磨圧力に示すようにそれぞれ変更したこと以外は、上述の<Erosion抑制性の評価-1>に記載の方法に従って、研磨されたウエハを得た。

研磨後のウエハにつき、研磨面の中心付近に形成されたチップ及び研磨面のエッジ付近に形成されたチップにおけるそれぞれの段差を測定し、中心付近に形成されたチップにおいて測定された段差とエッジ付近に形成されたチップにおいて測定された段差との差を比較して、下記区分に照らした。

なお、ここで言う段差とは、エロージョンの値(基準面と、スペース部の中心部分との

50

間の高低差)と、ディッシングの値(基準面と、ライン部の中心部分との間の高低差)との合計値である。

上記段差の差が小さいほど Uniformity に優れると評価できる。

- AAA : 段差の差が 3 nm 未満
- AA : 段差の差が 3 以上 5 nm 未満
- A : 段差の差が 5 以上 8 nm 未満
- B : 段差の差が 8 以上 10 nm 未満
- C : 段差の差が 10 nm 以上

【0142】

以下に、接触圧力を変えながら行った試験の評価結果を示す。

10

【0143】

【表13】

表3		研磨圧力 (psi)					
		0.25	0.5	1.0	2.0	3.0	3.5
実施例85	Erosion抑制性	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	C
	Uniformity	C	AA	AAA	AAA	AAA	B
実施例86	Erosion抑制性	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	C
	Uniformity	C	AA	AAA	AAA	AAA	B
実施例87	Erosion抑制性	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	C
	Uniformity	C	AA	AAA	AAA	AAA	B
実施例135	Erosion抑制性	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	C
	Uniformity	C	AA	AAA	AAA	AAA	B
実施例136	Erosion抑制性	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	C
	Uniformity	C	AA	AAA	AAA	AAA	B
実施例137	Erosion抑制性	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	C
	Uniformity	C	AA	AAA	AAA	AAA	B

20

【0144】

上記表に示す通り、研磨圧力は、0.5 ~ 3.0 psi が好ましく、1.0 ~ 3.0 psi がより好ましいことが確認された。

30

【0145】

実施例C

更に、上述の実施例85, 86, 87, 135, 136, 137の研磨液を使用して、研磨液供給速度(研磨中に研磨パットに供給する研磨液の供給量)を変更しながら以下の試験を行った。

【0146】

[試験]

【0147】

< Scratch抑制性の評価 >

40

FREX300SII(研磨装置)を用いて、研磨圧力を2.0 psiとし、表4に示す研磨液供給速とした条件で、< Dishng抑制性の評価 >で使用したのと同様のウエハを研磨し非配線部のCo(バルク層)が完全に研磨されてから、更に10秒間研磨を行った。その後、上記ウエハを、洗浄ユニットにて、洗浄液(pCMP液)(アルカリ洗浄液:CL9010(富士フイルムエレクトロマテリアル社製))で1分洗浄し、更に、30分IPA(イソプロパノール)洗浄を行ってから乾燥処理させた。

得られたウエハを欠陥検出装置で測定し、長径が0.06 μm以上の欠陥が存在する座標を特定してから、特定された座標における欠陥の種類を分類した。ウエハ上に検出されたScratch(傷状の欠陥)の数を、下記区分に照らした。

Scratchの数が少ないほどScratch抑制性に優れると評価できる。

50

- AAA : Scratchが1個以下
- AA : Scratchが2~3個
- A : Scratchが4~5個
- B : Scratchが6~10個
- C : Scratchが11~15個
- D : Scratchが16個以上

【0148】

<Uniformityの評価 - 2>

研磨液供給速度を表4に示すようにそれぞれ変更したことで、研磨圧力を2.0psiに固定したこと以外は、<Uniformityの評価 - 1>と同様にしてUniformityの評価を行った。

10

【0149】

以下に、研磨液供給速度を変えながら行った試験の評価結果を示す。

【0150】

【表14】

表4		研磨液供給速度(ml/(min・cm <sup>2</sup> ))					
		0.10	0.14	0.21	0.28	0.35	0.40
実施例85	Scratch抑制性	C	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
	Uniformity	B	AA	AAA	AAA	AAA	C
実施例86	Scratch抑制性	C	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
	Uniformity	B	AA	AAA	AAA	AAA	C
実施例87	Scratch抑制性	C	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
	Uniformity	B	AA	AAA	AAA	AAA	C
実施例135	Scratch抑制性	C	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
	Uniformity	B	AA	AAA	AAA	AAA	C
実施例136	Scratch抑制性	C	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
	Uniformity	B	AA	AAA	AAA	AAA	C
実施例137	Scratch抑制性	C	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
	Uniformity	B	AA	AAA	AAA	AAA	C

20

30

【0151】

上記表に示す通り、研磨液供給速度は、0.14~0.35ml/(min・cm<sup>2</sup>)が好ましく、0.21~0.35ml/(min・cm<sup>2</sup>)がより好ましいことが確認された。

【0152】

実施例D

更に、上述の実施例85, 86, 87, 135, 136, 137の研磨液を使用して、洗浄液(pCMP液)の種類を変更しながら以下の試験を行った。

【0153】

<Residue抑制性の評価>

研磨液供給速を0.28ml/(min・cm<sup>2</sup>)に固定したことで、使用する洗浄液の種類を表5に示すとおりそれぞれ変更したこと以外は、<Scratch抑制性の評価>と同様にしてウエハを処理した。

得られたウエハを欠陥検出装置で測定し、長径が0.06μm以上の欠陥が存在する座標を特定してから、特定された座標における欠陥の種類を分類した。ウエハ上に検出されたResidue(残渣物に基づく欠陥)の数を、下記区分に照らした。

Residueの数が少ないほどResidue抑制性に優れると評価できる。

- AAA : Residue数が200個未満
- AA : Residue数が200個以上350個未満

40

50

- A : Residue数が350個以上500個未満
- B : Residue数が500個以上750個未満
- C : Residue数が750個以上1000個未満
- D : Residue数が1000個以上

【0154】

<Corrosion抑制性の評価>

研磨液供給速を0.28ml/(min・cm<sup>2</sup>)に固定したと、使用する洗浄液の種類を表5に示すとおりそれぞれ変更したと、使用するウエハのラインアンドスペースがライン100μm、スペース100μmの構成であること以外は、<Scratch抑制性の評価>と同様にしてウエハを処理した。

10

得られたウエハにおける被研磨面の表面に露出したCo配線(100μm幅の配線)上のSurface Roughness(表面粗さRa)を、AFM(原子間力顕微鏡)にてN=3で測定し、その平均のRaを下記区分に照らした。

Raが小さいほどCorrosion(腐食)抑制性に優れると評価できる。

- AAA : 測定エリア5μmのRaが1.0nm未満
- AA : 測定エリア5μmのRaが1.0以上1.5nm未満
- A : 測定エリア5μmのRaが1.5以上2.0nm未満
- B : 測定エリア5μmのRaが2.0以上2.5nm未満
- C : 測定エリア5μmのRaが2.5以上3.0nm未満
- D : 測定エリア5μmのRaが3.0nm以上

20

【0155】

以下に、洗浄液の種類を変えながら行った試験の評価結果を示す。

【0156】

【表15】

表5		洗浄液		
		DIW	Acidic	Alkaline
実施例85	Residue抑制性	C	B	AAA
	Corrosion抑制性	AAA	C	AAA
実施例86	Residue抑制性	C	B	AAA
	Corrosion抑制性	AAA	C	AAA
実施例87	Residue抑制性	C	B	AAA
	Corrosion抑制性	AAA	C	AAA
実施例135	Residue抑制性	C	B	AAA
	Corrosion抑制性	AAA	C	AAA
実施例136	Residue抑制性	C	B	AAA
	Corrosion抑制性	AAA	C	AAA
実施例137	Residue抑制性	C	B	AAA
	Corrosion抑制性	AAA	C	AAA

30

40

【0157】

DIW:水

Acidic:CLEAN100(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製:酸性洗浄液)

Alkaline:CL9010(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製:アルカリ洗浄液)

【0158】

上記表に示す通り、洗浄液は、アルカリ洗浄液が好ましいことが確認された。

【0159】

実施例E

50

更に、上述の実施例 85, 86, 87, 135, 136, 137 の研磨液を使用して、被研磨体の種類を変更しながら以下の試験を行った。

具体的には、上述の < RR (研磨速度) の評価 > において、ウエハが膜の表面位有する膜を、Co からなる膜から、TiN、Ta、TaN、又は、SiN からなる膜に変更した以外は同様にして、研磨速度を評価した。

【0160】

以下に、評価結果を示す。

TiN、Ta、TaN、又は、SiN の研磨速度に対する、Co 又は Cu の研磨速度の速度比 (Co の研磨速度 / TiN、Ta、TaN、又は、SiN の研磨速度) は、いずれにおいても 20 超 1000 未満の範囲内であった。

【0161】

【表 16】

表6	研磨対象				
	Co	TiN	Ta	TaN	SiN
実施例85	AAA	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min
実施例86	AAA	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min
実施例87	AAA	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min
実施例135	AAA	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min
実施例136	AAA	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min
実施例137	AAA	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min	<1nm/min

【0162】

上記表に示す通り、TiN、Ta、TaN、及び、SiN に対する研磨速度 (RR) は、1nm/min 未満であり、研磨の選択性が良好であることが確認された。

【符号の説明】

【0163】

10 a 被研磨体

10 b 研磨済み被研磨体

12 コバルト含有膜

14 バリア層

16 層間絶縁膜

18 バルク層

10

20

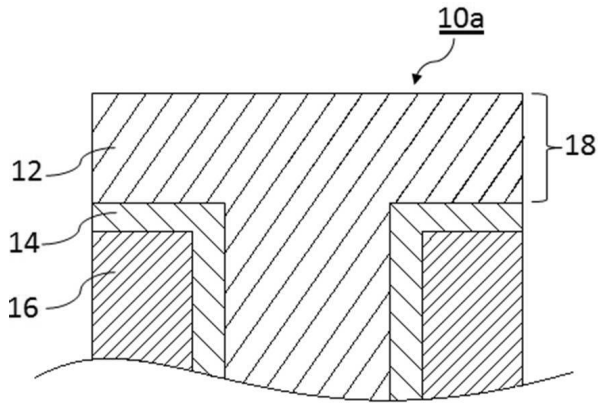
30

40

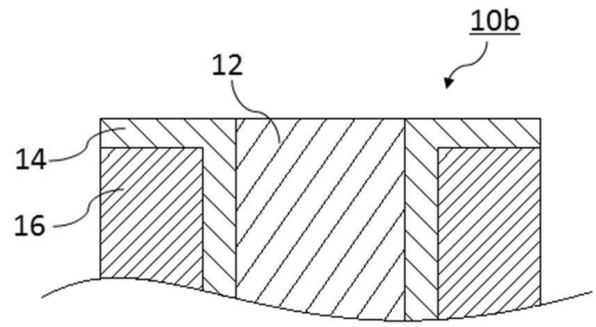
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I  
C 0 9 K 3/14 5 5 0 D

## (56)参考文献

特表 2 0 1 7 - 5 2 7 6 5 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 7 - 1 5 7 5 9 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 7 - 1 0 7 9 1 8 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 8 / 1 5 9 5 3 0 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 8 - 0 9 3 1 8 3 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 5 / 1 2 9 3 4 2 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 4 - 2 7 3 6 5 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 2 5 1 6 7 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 0 6 4 8 8 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 9 1 2 4 8 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 6 / 0 0 6 6 3 1 ( W O , A 1 )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4  
B 2 4 B 3 7 / 0 0  
C 0 9 K 3 / 1 4