

(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
2014 年 9 月 4 日(04.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/132641 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *B24B 37/00* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001026
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 26 日(26.02.2014)
- (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:
61/770,999 2013 年 2 月 28 日(28.02.2013) US
- (71) 出願人: 株式会社フジミインコーポレーテッド
(FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP]; 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: ミラー アン(MILLER, Anne); 97062 オレゴン州, チュアラティン, サウスウエスト レプトン ドライブ 11200, フジミ コーポレーション内 Oregon (US). グランストロム ジミー(GRANSTROM, Jimmy); 97062 オレゴン州, チュアラティン, サウスウエスト レプトン ドライブ 11200, フジミ コーポレーション内 Oregon (US).
- (74) 代理人: 森 哲也, 外(MORI, Tetsuya et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目 3 番 1 号 城

山トラストタワー 3 2 階 特許業務法人日栄国際特許事務所 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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.
- (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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLISHING SLURRY FOR REMOVAL OF COBALT

(54) 発明の名称: コバルト除去のための研磨スラリー

(57) Abstract: The present invention provides a mechanical chemical polishing composition for cobalt, said composition combining low static etching properties for cobalt and a high polish rate therefor and exhibiting a high selectivity for cobalt, namely, a high polish rate ratio of cobalt to copper. A polishing composition which contains abrasive grains and at least one Co-complexing agent, characterized in that: the composition has a pH of 9 or higher; and the Co-complexing agent has one or more functional groups selected from between phosphonic acid group ($-P(=O)(OH)_2$) and carboxyl group ($-C(=O)OH$).

(57) 要約: 本発明は、例えば、コバルトについて低い静的エッチングを有しつつ高い研磨速度、並びに銅に対する高い選択性を提供するコバルトの機械化学研磨組成物を提供する。砥粒および一つ以上の Co 錯化剤を含む研磨組成物であって、前記研磨組成物は 9 以上の pH を有し、前記 Co 錯化剤は、ホスホン酸 ($-P(=O)(OH)_2$) 基またはカルボキシル ($-C(=O)OH$) 基から選ばれる一つ以上の官能基を有することを特徴とする研磨組成物。



WO 2014/132641 A1

明 細 書

発明の名称：コバルト除去のための研磨スラリー

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、銅（Cu）に対して選択的にコバルト（Co）を除去するための研磨組成物およびその使用方法に関するものである。

背景技術

[0002] 通常、半導体ウェハは、ケイ素のウェハと、回路配線のためのパターンを形成するために設けられた多数のトレンチを中に含む絶縁層とを有している。パターン配置は通常、バリア層がパターニングされた絶縁層を覆い、金属層がそのバリア層を覆っている。金属層は、パターニングされたトレンチを金属で埋めて回路配線を形成するのに少なくとも十分な厚さである。多くの場合、CMP加工は、金属層をその下にあるバリア層から除去し、次の工程で、金属層を除去し、同時に、金属充填トレンチを有する平滑な面をウェハ上に残して、研磨面に対して平坦な回路配線を提供する。この際、半導体ウェハ上に残るバリア層をその下にある半導体ウェハの絶縁層から除去して、平坦な研磨面を絶縁層上に提供する。このようなCMP加工においては、下記の特許文献1に記載されるような、金属層（銅）及びバリア層（タンタル）の効率的な除去方法が提案されている。

[0003] 金属層は、通常、Cu接続線を含み、バリア層は、Ta、窒化物等から形成される。しかし、デザインルールの微細化とともに、配線形成工程の各層は、薄くなる傾向がある。配線材料として使用されている「Ta又はTa₂N₅」の層は、薄くなることにより、Cuの拡散を防止する効果が低下し、Cu層との密着性も低下する。そこで、Ta（又はTa₂N₅）層の代替として、又はTa（又はTa₂N₅）層とCu層の間に、Cuと馴染み易いCo（コバルト）層を挟むことにより、Cuの拡散を抑え、上層との密着性を補う工程が出てきた。

このようなCoバリア層を銅の接続線から選択的に研磨除去する際には、

単に効率的に研磨、除去することだけでなく、Cuのエッチング速度を抑えつつCu接続線に対して選択的にCuバリア層を安定して研磨、除去することが要求されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-277399号公報

発明の概要

発明が解決する課題

[0005] Cu接続線およびCuバリア層を含む基板を研磨するときに、低いCuエッチング速度を有しつつCuの望ましい除去速度を達成することは困難となった。本発明で提供する組成物及び方法は、このような課題およびこれに関連した課題を解決することに向けられている。

課題を解決するための手段

[0006] 一実施形態では、本発明は、砥粒及び一つ以上のCu錯化剤を含み、9以上のpHを研磨組成物を提供する。Cu錯化剤は、ホスホン酸（ $-P(=O)(OH)_2$ ）基またはカルボキシル（ $-C(=O)OH$ ）基から選ばれる一つ以上の官能基を有する。

一実施形態では、Cu錯化剤は、一つ以上のホスホン酸誘導体を含む。ホスホン酸誘導体は、結合手又はリンカーによって核に共有結合した一つ以上のホスホン酸（ $-P(=O)(OH)_2$ ）基またはその塩の一つ以上を含み、

核はヘテロ原子または $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル部から選択され、ヒドロカルビル部は1～5のヘテロ原子および1～5のヒドロキシ基の一つ以上によって任意に置換され、

リンカーは二価または三価のヘテロ原子または二価のまたは三価の $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル部であり、ヒドロカルビル部は1～5のヘテロ原子および1～5のヒドロキシ基の一つ以上によって任意に置換され、

ヘテロ原子はN、O、S、PおよびN、S及びPの酸化物から独立して選

択される。

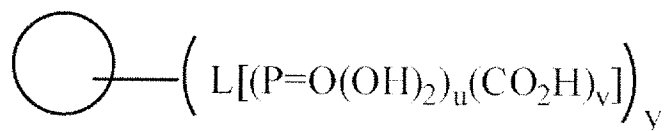
[0007] 一実施形態において、C o 錯化剤は、クエン酸、クエン酸塩、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、2-ヒドロキシホスホノ酢酸 (HPAA)、ホスホノブタン-3カルボン酸 (PBTC) およびアミノトリ (メチレンホスホン酸) (ATMP) の少なくとも一つを含む。さらに、一実施形態において、C o 錯化剤は、クエン酸、クエン酸塩、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) から選ばれる。

一実施形態において、研磨組成物は、さらに、C o 研磨促進剤としてアンモニア、または重炭酸またはその塩を含むことができる。他の実施形態では、研磨組成物は、C o 錯化剤を含み、アンモニアを含まない。さらに別の実施形態では、研磨組成物は、C o 錯化剤を含み、重炭酸およびその塩を含まない。さらに別の実施形態では、研磨組成物は、C o 錯化剤を含んで、アンモニアおよび重炭酸およびその塩を含まない。

[0008] 理論に拘束されるものではないが、C o 錯化剤は特に溶液中のコバルト金属イオンを錯体化することによって、高い研磨除去速度を可能にする。塩は、配位錯体および／または電解質として機能することによって除去速度増進剤として作用することができる。例えば、高いpHで加えられるアンモニアは、溶液中でコバルトを錯体化するのを促進することができる。重炭酸またはその塩は、粒子の周りで二重層を圧縮して、研磨中の機械的除去を強化する作用をすることができる。同様に、いかなる錯体の塩も溶液中の電解質として機能することもできる。

[0009] 他の実施形態では、ホスホン酸誘導体は、カルボン酸基またはその塩の一つ以上を更に含む。他の実施形態では、ホスホン酸誘導体は下記の式 (I) で表される化合物、または、その塩であり、下記式 (I) において、Oは核であり、各Lはそれぞれ結合手またはリンカーであり、前記核およびリンカーは上記で定義され、各uはそれぞれ0～3であり、各vはそれぞれ0～3であり、また、yは1～5であり、ただし、前記誘導体はその少なくともホスホン酸またはその塩の少なくとも一つを含む。

[0010] [化1]



(1)

[0011] 他の実施形態では、核は、ヘテロ原子である。他の実施形態では、核は、1～3のヒドロキシ基によって任意に置換されるアルキレンから選択されるヒドロカルビル部である。

他の実施形態では、C o 錯化剤は、質量%で、研磨組成物中5%以下、3%以下または1%の以下、または、さらに低く0.1%、0.01%以下まで存在する。

発明の実施の形態

[0012] 定義

単数で表される用語は前後関係から示されるように複数形を含む。例えば、錯化剤は、一つ以上の錯化剤を意味する。

「約」は前後関係から示されるように、量の±1%、±5%または±10%を意味する。本明細書で使用されるように、あらゆる量および各々その範囲は、「約」の用語に続く。

「ヒドロカルビル」は、炭素および水素原子を含有する部位を示す。炭素原子数は、通常約1～30 (C₁～C₃₀) である。ヒドロカルビル基の例としては、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、シクロアルキル、アルキレンおよびそれらの組み合わせが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0013] 「アルキル」は、飽和、直鎖または分岐、一価のヒドロカルビル部を示す。炭素原子数は、通常1～20である。

「アルケニル」は、直鎖または分岐、一価のヒドロカルビル部を示す。炭素原子数は、通常1～20であり、炭素二重結合を3つまで含有する。

「アルキニル」は、直鎖または分岐、一価のヒドロカルビル部を示す。炭

素原子数は、通常 1 ～ 20 であり、炭素三重結合を 3 つまで含有する。

「アリール」は、芳香族の環状ヒドロカルビル部を意味する。炭素原子数は、通常 6 ～ 10 である。

「シクロアルキル」は、環状、非芳香族ヒドロカルビル部を意味する。シクロアルキルは、完全に飽和か、または、部分的に不飽和であることができる。炭素原子数は、通常 3 ～ 15 である。部分的に不飽和なシクロアルキル基は、1 ～ 4 の炭素－炭素二重結合を有する。

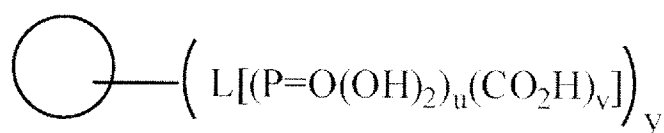
「アルキレン」は、飽和、二価、直鎖または分岐ヒドロカルビル部を意味する。炭素原子数は、通常 2 ～ 20 である。

[0014] 一態様では、本発明は、コロイド状シリカ、C₆₀ 錯化剤、酸化剤、界面活性剤および任意に腐食抑制剤を含む研磨組成物を提供する。その際、C₆₀ 錯化剤はホスホン酸誘導体、クエン酸またはその塩およびエチレンジアミン四酢酸（EDTA）の一つ以上を含み、更に任意にアンモニア、または重炭酸またはその塩を含み、その際、ホスホン酸誘導体は、核に結合手またはリンカーによってそれぞれに共有結合により付着したホスホン酸（—P（=O）（OH）₂）基またはその塩の一つ以上含む。核はヘテロ原子またはC₁～C₂₀のヒドロカルビル部から選択され、ヒドロカルビル部は1～5のヘテロ原子および／または1～5のヒドロキシ基によって任意に置換され、リンカーは二価または三価のヘテロ原子または二価または三価のC₁～C₂₀のヒドロカルビル部である。ヒドロカルビル部は1～5のヘテロ原子および／または1～5のヒドロキシ基によって任意に置換され、ヘテロ原子はN、O、S、Pおよびその酸化物からそれぞれ選択される。

[0015] 一実施形態において、研磨組成物は、C₆₀ 研磨促進剤として、任意に、アンモニア、重炭酸またはその塩、グリシン、アルギニンまたはシステイン等を含む。他の実施形態では、研磨組成物は、アンモニアを含まない。さらに他の実施形態では、研磨組成物は、重炭酸およびその塩を含まない。さらに他の実施形態では、研磨組成物は、アンモニア、重炭酸塩等のC₆₀ 研磨促進剤を含まない。

他の実施形態では、ホスホン酸誘導体は、カルボン酸基またはその塩の一つ以上を更に含む。他の実施形態では、ホスホン酸誘導体は下記式（１）で示される化合物、または、その塩であり、下記式（１）において、○は核であり、各Ｌはそれぞれに結合手またはリンカーであり、核およびリンカーは上記で定義され、各ｕはそれぞれに１～５であり、各ｖはそれぞれに０～３であり、ｙは１～５である。ただし、誘導体はホスホン酸またはその塩の少なくとも一つを含む。

[0016] [化2]



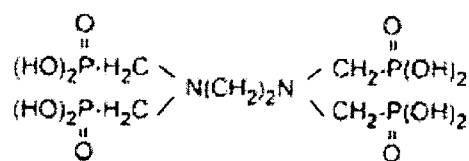
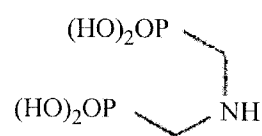
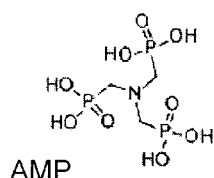
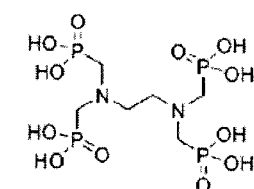
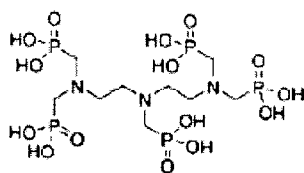
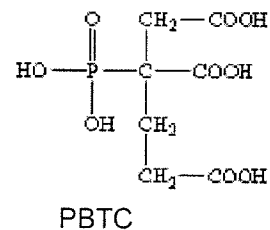
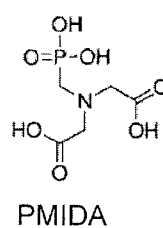
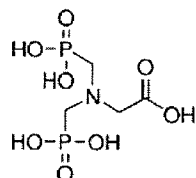
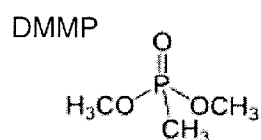
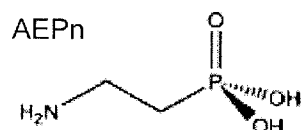
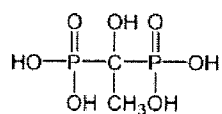
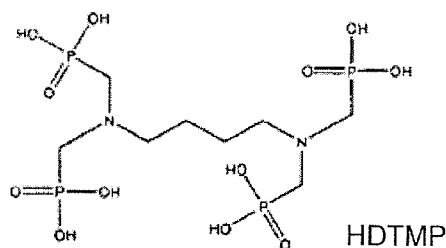
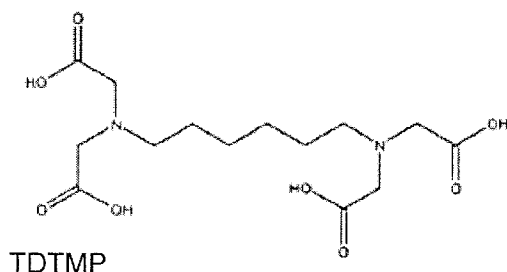
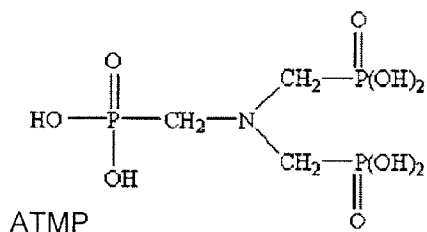
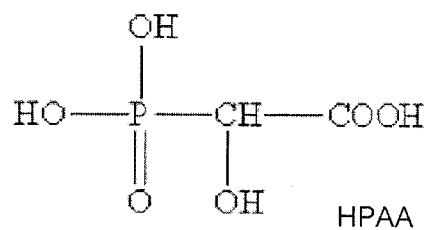
(1)

[0017] 実施形態において、Ｃｏ錯化剤としてのホスホン酸誘導体は、２－アミノエチルホスホン酸（ＡＥＰｎ、分子量１２５．０６ｇ／ｍｏｌ）、メチルホスホン酸ジメチル（ＤＭＭＰ、分子量１２４．０８ｇ／ｍｏｌ）、１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸（ＨＥＤＰ、分子量２０６．０３ｇ／ｍｏｌ）、アミノトリ（メチレンホスホン酸）（ＡＴＭＰ、分子量２９９．０５ｇ／ｍｏｌ）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（ＥＤＴＭＰ、分子量４３６．１２ｇ／ｍｏｌ）、テトラメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（ＴＤＴＭＰ、分子量４６４．１８ｇ／ｍｏｌ）、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（ＨＤＴＭＰ、分子量４９２．２３ｇ／ｍｏｌ）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）（ＤＴＰＭＰ、分子量５７３．２ｇ／ｍｏｌ）、ホスホノブタン－３カルボン酸（ＰＢＴＣ、分子量２７０．１３ｇ／ｍｏｌ）、Ｎ－（ホスホノメチル）イミノジ酢酸（ＰＭＩＤＡ、分子量２２７．１１ｇ／ｍｏｌ）、２－カルボキシエチルホスホン酸（ＣＥＰＡ、分子量１５４．０６ｇ／ｍｏｌ）、２－ヒドロキシホスホノ酢酸（ＨＰＡＡ、分子量１５６．０３ｇ／ｍｏｌ）、アミノメチルホスホン酸（ＡＭＰＡ、分子量１１１．０４ｇ／

mol)、N, N-ビス(ホスホノメチル)グリシン(グリホシン、PMG、分子量263.00g/mol)、イミノジメチレンホスホン酸(IDMP、分子量205.04g/mol)およびエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)(EDTPO、分子量436.13g/mol)またはこれらの塩からなる群から選択される。本発明において有益ないくつかのCo錯化剤について、以下に構造を示す。

[0018]

[化3]



[0019] 他の実施形態では、核は、ヘテロ原子である。他の実施形態では、核は、

1～3のヒドロキシ基によって任意に置換されるアルキレンから選択されるヒドロカルビル部である。

他の実施形態においては、本発明におけるC_o錯化剤としてのホスホン酸誘導体は、分子量が小さい方が好ましい。より具体的には、C_o錯化剤の分子量は、350.00g/mol以下が好ましく、より好ましくは300.00g/mol、さらに好ましくは280.00g/molである。分子量が350.00g/mol以下の場合には、実用的なレベルのC_oの研磨速度とエッチング抑制の効果が両立できる傾向にある。

[0020] 他の実施形態においては、本発明におけるC_o錯化剤としてのホスホン酸誘導体は、ホスホン酸（—P（=O）（OH）₂）基の数が3以下であることが好ましい。ホスホン酸（—P（=O）（OH）₂）基の数が3以下の場合には、C_oの研磨速度が高くなる傾向がある。

他の実施形態では、C_o錯化剤は、クエン酸またはその塩、EDTA、2-ヒドロキシホスホン酸（HPAA）、ホスホノブタン-3カルボン酸（PBTC）、またはアミノトリ（メチレンホスホン酸）（ATMP）を含み、更に任意に、C_o研磨促進剤として、アンモニア、重炭酸またはその塩、グリシン、アルギニン、システイン等を含む。

[0021] 他の実施形態では、C_o錯化剤の含有量は、質量%で、研磨組成物中5%以下であることが好ましく、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下である。C_o錯化剤の含有量が5%を超えると、C_oエッチング速度が高くなる傾向にある。

他の実施形態では、任意に含まれるC_o研磨促進剤の含有量は、質量%で、研磨組成物中5%以下であることが好ましく、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下である。C_o研磨促進剤の含有量が5%を超えると、C_oエッチング速度が高くなる傾向にある。

[0022] 他の実施形態では、砥粒は、シリカ、例えば、これに限定されるものではないがコロイド状シリカ、アルミナまたはセリアなどである。これらの砥粒のうちコロイダルシリカが好ましい。砥粒の含有量は、質量%で、研磨組成

物中0.1%以上であることが好ましく、より好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは1.0%以上である。砥粒の含有量が多くなるにつれて、メカニカル作用が高まるため、C oの研磨速度が向上する傾向がある。また、砥粒の含有量は、質量%で、研磨組成物中20%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以下である。砥粒の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物中の砥粒の分散性が向上する傾向がある。

[0023] 他の実施形態では、砥粒の平均一次粒子径は、5 nm以上であることが好ましく、より好ましくは7 nm以上、さらに好ましくは10 nm以上である。砥粒の平均一次粒子径が大きくなるにつれて、C oの研磨速度が向上する傾向がある。なお、砥粒の平均一次粒子径の値は、例えば、BET法で測定される砥粒の比表面積に基づいて計算することができる。砥粒の平均一次粒子径はまた、150 nm以下であることが好ましく、より好ましくは110 nm以下、さらに好ましくは100 nm以下である。砥粒の平均一次粒子径が小さくなるにつれて、研磨対象物を研磨することによりスクラッチ等の欠陥がより少ない研磨面を得ることが容易になる傾向がある。

[0024] 他の実施形態では、砥粒の平均二次粒子径は、300 nm以下であることが好ましく、より好ましくは270 nm以下、さらに好ましくは250 nm以下である。砥粒の平均二次粒子径が小さくなるにつれて、研磨対象物を研磨することによりスクラッチ等の欠陥がより少ない研磨面を得ることが容易になる傾向がある。砥粒の平均二次粒子径の値は、例えば、レーザー光散乱法により測定することができる。

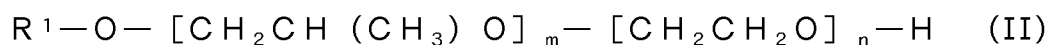
他の実施形態では、砥粒の形状は、球形 (spherical) であってもよいし、非球形であってもよい。非球形状の例としては、中央部にくびれを有するいわゆる繭形状 (Cocoon) や、表面に複数の突起を有する金平糖形状、ラグビーボール形状、凝集体形状 (aggregate) などが挙げられる。非球形状の砥粒は、一次粒子の会合体であってもよい。

他の実施形態では、研磨組成物は更に、酸化剤、腐食抑制剤、および界面活性剤の1以上を含むことができる。

[0025] 他の実施形態では、酸化剤の含有量は、質量％で、研磨組成物中0.1％以上であることが好ましく、より好ましくは0.5％以上である。また、酸化剤の含有量は、質量％で、研磨組成物中4％以下であることが好ましく、より好ましくは3％以下である。酸化剤の含有量が0.1％未満または4％を超える場合には、実用的なレベルのC oの研磨速度を得にくい傾向がある。酸化剤の非限定的な例としては、 H_2O_2 、過硫酸塩、硝酸、カリウム過ヨウ素酸塩、次亜塩素酸およびオゾン水が挙げられる。他の実施形態では、酸化剤は H_2O_2 である。

[0026] 他の実施形態では、腐食抑制剤の含有量は、質量％で、研磨組成物中0.1％以上が好ましく、より好ましくは0.2％以上である。また、腐食抑制剤の含有量は、質量％で、研磨組成物中0.4％以下が好ましく、より好ましくは0.3％である。腐食抑制剤の含有量が0.2％未満または0.4％を超える場合には、実用的なレベルの腐食抑制効果を得にくい傾向がある。他の実施形態では、腐食抑制剤は、少なくとも5～6員環を有し、2つ以上の二重結合を有し、一つ以上の窒素原子を有する複素環式または複素アリアル化合物である。非限定的な例として、ピリジン環、ピラゾール環、ピリミジン環、イミダゾール環およびトリアゾールまたはベントリアゾール環を有する化合物が挙げられる。他の実施形態では、腐食抑制因子は、ベンゾトリアゾール（BTA）である。

[0027] 他の実施形態では、界面活性剤の含有量は、質量％で、研磨組成物中0.01％以上が好ましく、より好ましくは0.02％以上である。また、界面活性剤の含有量は、質量％で、研磨組成物中2％以下であることが好ましく、より好ましくは1％以下である。他の実施形態では、界面活性剤は、下記の式（II）の化合物から成る。



上記式（II）において、 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであり、 m および n はオキシエチレン基およびオキシプロピレン基が1：1～3：1の質量比で存在するように選択される。一実施形態において、界面活性剤は、ポリエチレン

グリコールアルキルエーテルおよび／またはポリプロピレングリコールアルキルエーテルを含む。

[0028] 他の実施形態では、研磨組成物の pH は 9 以上であることが好ましく、より好ましくは 9.5 以上である。また、研磨組成物の pH は 14 以下であることが好ましく、より好ましくは 12 以下である。研磨組成物の pH が 9 未満または 14 を超える場合には、実用的なレベルの Co の研磨速度とエッチング抑制の両立が難しくなる傾向にある。pH は、酸またはアルカリ、例えばアンモニア、アルカリ、有機塩基、炭酸塩または重炭酸塩、任意に緩衝剤を使用して維持される。有機および無機酸を含む多様な酸および限定されるものではないが、酸性、中性およびアルカリ性の緩衝剤を含む緩衝剤がこの目的のために有益である。また、これらの pH を調整するための化合物は、1 つの化合物であってもよいし、2 つ以上の化合物を混合したものであってもよい。さらには、他の添加剤（例えば、Co 錯化剤や Co 研磨促進剤等）が pH を調整する機能を備えている場合は、当該添加剤を pH を調整するための化合物の一部として使用することができる。理論に束縛されるものではないが、pH が 9 以上においては研磨の間形成される水酸化第一コバルト膜による保護的性質のため、コバルトの静的エッチングは 0 に近い。通常、低いエッチング速度を維持しながら高い研磨速度を確保するために金属 CMP プロセスは展開される。

[0029] 他の形態においては、本発明で提供される組成物を用いて、Cu が存在する場合に選択的に Co を研磨することを含む研磨方法が本願明細書において提供される。一実施形態において、Co の除去速度は $200 \text{ \AA} / \text{分} \sim 2400 \text{ \AA} / \text{分}$ である。他の実施形態では、Cu の除去速度は、 $100 \text{ \AA} / \text{分}$ 未満、または $80 \text{ \AA} / \text{分}$ 未満である。他の実施形態では、Co : Cu の除去選択性は、5 以上、10 以上または 15 以上である。Co : Cu 選択性は Co 除去速度を Cu 除去速度で除して決められる。測定値感度の限界のため、 $1000 \text{ \AA} / \text{分}$ を下回る Cu の除去速度は $100 \text{ \AA} / \text{分}$ に概算され、これによって、決定された Co / Cu 選択性は本願明細書において提供される値より高く

なり得る。

[0030] 他の添加物

いくつかの実施形態において、本発明の研磨組成物は更に、消毒剤又は抗真菌剤を含んでもよい。消毒剤及び抗真菌剤の限定的でない例としては、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン及び5-クロロ-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、及びフェノキシエタノール等のイソチアゾリン系消毒剤が挙げられる。

いくつかの実施形態では、研磨で使用される研磨組成物は、水溶液又は水等の希釈液を用いて、研磨組成物の原液（濃縮品）を2～10倍以上に希釈することによって調製される。

[0031] 組成物を調製し研磨速度を測定するための一般的な手順

一般に、砥粒及びC o 錯化剤を水中で混合し、組成物のpHをpH調製剤（例えば、水酸化カリウム、アンモニア等）によって適切に調整する。各成分を混合する際の温度は特に制限されないが、10～40℃が好ましく、溶解速度を上げるために加熱してもよい。また、混合時間も特に制限されない。

研磨装置としては、研磨対象物を有する基板等を保持するホルダーと回転数を変更可能なモータ等とが取り付けられており、研磨パッド（研磨布）を貼り付け可能な研磨定盤を有する一般的な研磨装置を使用することができる。

[0032] 研磨条件にも特に制限はなく、例えば、研磨定盤の回転速度は、10～500rpmが好ましく、研磨対象物を有する基板にかかる圧力（研磨圧力）は、0.5～10psiが好ましい。研磨パッドに研磨用組成物を供給する方法も特に制限されず、例えば、ポンプ等で連続的に供給する方法が採用される。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に本発明の研磨用組成物で覆われていることが好ましい。

研磨終了後、基板を流水中で洗浄し、スピンドライヤ等により基板上に付着した水滴を払い落として乾燥させることにより、基板が得られる。

[0033] 一定時間においてウェハの研磨を行い、C o等の実施例に記載した他のウ

エハの表面の研磨速度を測定する。また、一定時間においてウェハを研磨組成物に浸漬させ、C o等の実施例に記載した他のウェハのエッチング速度を測定する。研磨または浸漬前後のウェハの厚さの差及び研磨または浸漬時間を測定することによって、研磨速度またはエッチング速度を計算する。厚さの差は、例えば光干渉式膜厚測定装置を用いて測定する。

実施例

[0034] (実施例 1)

表 1 に示される組成の発明例 1 ～ 12 及び比較例 1 ～ 9 の研磨組成物を使用して、それぞれ柔らかいポロメトリックポリウレタン・パッドを使用して、直径 200 mm の C o ウェハについて、研磨組成物のスラリーの供給速度を 200 mL / 分、研磨の圧力を 2 p s i、プラテン回転速度を 127 r p m、ヘッド回転速度を 122 r p m として研磨した際の研磨速度をそれぞれ表 1 に示した。なお、研磨組成物スラリーの供給速度とは、全供給液の供給量の合計を単位時間当たりで割り付けた値をいう（以下の実施例においても同様）。また、本実施例 1 で使用したコロイダルシリカは平均一次粒子径約 35 nm、平均二次粒子径約 70 nm であり、pH を調整するための化合物としては水酸化カリウムを使用した。

本発明の研磨組成物である発明例 1 ～ 12 を使用することにより、C o のエッチング速度を抑えつつ効率的に C o を除去できることがわかる。これに対して、比較例 1 ～ 4、7 および 8 では C o エッチング速度が高く、比較例 5 および 9 では C o 除去速度の向上が見られず、比較例 6 では、C o 除去速度および C o エッチング速度が大きく変動し、不安定であった

[0035]

[表1]

研磨材 No.	含有量												効果		
	砥粒	%	コバルト錯化剤		Co研磨促進剤		腐食抑制剤 (存在する場合)	%	酸化剤	%	界面活性剤	%	pH*	Co 除去速度 (Å/分)	Co エッチング 速度 (Å/分)
			化合物名	%	化合物名	%									
発明例 1	コロイダル シリカ	2	クエン酸	0.5	アンモニア	0.6	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	235.000	2.136
発明例 2	コロイダル シリカ	2	クエン酸	0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	133.000	7.693
発明例 3	コロイダル シリカ	2	クエン酸 /EDTA	0.5/0.6	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	362.000	9.766
発明例 4	コロイダル シリカ	2	EDTA	0.6	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	80.000	4.149
発明例 5	コロイダル シリカ	2	HPAA/ クエン酸	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	1616.000	3.500
発明例 6	コロイダル シリカ	2	HPAA	0.6	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	1011.000	4.248
発明例 7	コロイダル シリカ	2	クエン酸	0.5	グリシン	0.6	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	214.000	2.048
発明例 8	コロイダル シリカ	2	クエン酸	0.5	アルギニン	0.6	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	129.000	1.495
発明例 9	コロイダル シリカ	2	クエン酸	0.5	システイン	0.6	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	85.000	4.034
発明例 10	コロイダル シリカ	2	ATMP/ クエン酸	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	532.000	0.790
発明例 11	コロイダル シリカ	2	HPAA	0.6	重炭酸塩	0.5	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	2005.700	3.116
発明例 12	コロイダル シリカ	2	ATMP	0.6	重炭酸塩	0.5	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	741.000	1.320
比較例 1	コロイダル シリカ	2	HPAA	0.6	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	7	196.850	99.360
比較例 2	コロイダル シリカ	2	HPAA	0.6	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	3	3288.800	108.180
比較例 3	コロイダル シリカ	2	HPAA/ クエン酸	0.5/0.6	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	7	2070.735	101.460
比較例 4	コロイダル シリカ	2	HPAA/ クエン酸	0.5/0.6	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	3	3998.000	239.730
比較例 5	コロイダル シリカ	2	無	-	アンモニア	0.6	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	67.000	1.704
比較例 6	コロイダル シリカ	2	無	-	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	0.160 (大きく変動)	13.31296 (大きく分散)
比較例 7	コロイダル シリカ	2	クエン酸	0.6	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	3	3316.000	135.200
比較例 8	コロイダル シリカ	2	クエン酸	3.7	アンモニア	0.6	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	8	2842.000	326.180
比較例 9	コロイダル シリカ	2	無	-	重炭酸塩	0.5	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10	32.970	0.723

[0036] (実施例2)

表 2 に示される組成の発明例 13～20 の研磨組成物を使用して、それぞれ柔らかいポロメトリックポリウレタン・パッドを使用して、直径 200 mm の銅 (Cu)、Co、タンタル (Ta)、テトラエチルオルソシリケート (TEOS) 及び Low-k 誘導体材料としてのブラックダイヤモンド (商標) (BD) ウェハについて、研磨組成物のスラリーの供給速度を 200 mL/分、研磨の圧力を 2 psi、プラテン回転速度を 127 rpm、ヘッド回転速度を 121 rpm として研磨した際の研磨速度をそれぞれ表 3 に示した。なお、本実施例 2 で使用したコロイダルシリカは平均一次粒子径約 35 nm、平均二次粒子径約 70 nm であり、pH を調整するための化合物としては水酸化カリウムを使用した。

本発明の研磨組成物を使用することにより、特に、Cu に対する Co の高い研磨速度比を得られることがわかる。Co 錯化剤の分子量がより小さい方が、Co の高い研磨速度と Cu に対する Co の高い研磨速度比を得られることがわかる。また、Co 錯化剤を 2 つ以上または Co 研磨促進剤を含む方が、Co の高い研磨速度と Cu に対する Co の高い研磨速度比を得られることがわかる。

[0037]

[表2]

研磨材 No.	含有量												
	砥粒	%	Co錯化剤		Co研磨促進剤		腐食抑制剤		酸化剤		界面活性剤		pH＊
			化合物名	%	化合物名	%	化合物名	%	化合物名	%	化合物名	%	
発明例 13	コロイダル シリカ	2	HPAA	0.6	アンモニア	0.6	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 14	コロイダル シリカ	2	HPAA/ EDTA	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 15	コロイダル シリカ	2	HPAA/ クエン酸	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 16	コロイダル シリカ	2	ATMP	0.6	アンモニア	0.6	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 17	コロイダル シリカ	2	ATMP/ EDTA	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 18	コロイダル シリカ	2	PBTC	0.6	アンモニア	0.6	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 19	コロイダル シリカ	2	PBTC/ EDTA	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 20	コロイダル シリカ	2	PBTC/ クエン酸	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10

[0038]

[表3]

研磨材 No.	効果				
	Cu 除去速度 (Å/分)	Co 除去速度 (Å/分)	Ta 除去速度 (Å/分)	TEOS除去速度 (Å/分)	BD 除去速度 (Å/分)
発明例 13	172	1934	462	309	133
発明例 14	66	2360	713	279	124
発明例 15	177	2544	868	366	112
発明例 16	68	669	522	276	87
発明例 17	45	446	556	347	124
発明例 18	81	994	396	243	97
発明例 19	52	201	541	541	135
発明例 20	104	618	512	385	185

[0039] (実施例3)

表4に示される組成の発明例21及び22の研磨組成物を使用して、それぞれ柔らかいポロメトリックポリウレタン・パッドを使用して、直径200mmのCu、Co、Ta、TEOS及びBDウェハについて、研磨組成物のスラリーの供給速度を200mL/分、研磨の圧力を2psi、プラテン回転速度を127rpm、ヘッド回転速度を121rpmとして研磨した際の研磨速度をそれぞれ表5に示した。なお、本実施例2で使用したコロイダルシリカは平均一次粒子径約35nm、平均二次粒子径約70nmであり、pHを調整するための化合物としては表4に記載の化合物を使用した。

本発明の研磨組成物を使用することにより、特に、Cuに対するCoの高い研磨速度比を得られることがわかる。また、pHを調整する機能を備えるCo研磨促進剤として添加しているアンモニアが、pHを調整するための化合物を兼ねていても、Coの高い研磨速度とCuに対するCoの高い研磨速度比を得られることがわかる。

[0040]

[表4]

研磨材 No.	含有量									
	砥粒	%	Co錯化剤		Co研磨促進剤		腐食抑制剤		酸化剤	
			化合物名	%	化合物名	%	化合物名	%	化合物名	%
発明例 21	コロイダル シリカ	2	HPAA/ クエン酸	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6
発明例 22	コロイダル シリカ	2	HPAA	0.6	アンモニア	1.2	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6
									ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05
									ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05
									10	KOH
									9.5	(Co研磨促進剤 としてのアンモニア)

[表5]

研磨材 No.	効果				
	Cu 除去速度 (Å/分)	Co 除去速度 (Å/分)	Ta 除去速度 (Å/分)	TEOS除去速度 (Å/分)	BD 除去速度 (Å/分)
発明例 21	41	806	141	108	43
発明例 22	1835	3045	116	0.1	72

[0042] 表6に示される組成の発明例23～27を使用して、それぞれ柔らかいポリメトリックポリウレタン・パッドを使用して、直径200mmのCu、Co、Ta、TEOS及びBDウェハについて、研磨組成物のスラリーの供給速度を200mL／分、研磨の圧力を2psi、プラテン回転速度を127rpm、ヘッド回転速度を121rpmとして研磨した際の研磨速度をそれぞれ表7に示した。

本発明の研磨組成物を使用することにより、特に、Cuに対するCoの高い研磨速度比を得られることがわかる。

[0043]

[表6]

研磨材 No.	含有量													pH＊	
	砥粒			Co錯化剤		Co研磨促進剤		腐食抑制剤		酸化剤		界面活性剤			
	砥粒	%	平均1次 粒子径 (nm)	化合物名	%	化合物名	%	化合物名	%	化合物名	%	化合物名	%		
発明例 23	コロイダル シリカ	2	35	70	HPAA/ クエン酸	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 24	コロイダル シリカ	2	12	33	HPAA/ クエン酸	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 25	コロイダル シリカ	2	90	218	HPAA/ クエン酸	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 26	コロイダル シリカ	2	35	55	HPAA/ クエン酸	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10
発明例 27	コロイダル シリカ	2	30	80	HPAA/ クエン酸	0.6/0.5	無	-	BTA	0.2	H ₂ O ₂	0.6	ポリプロピレングリコール ブチルエーテル	0.05	10

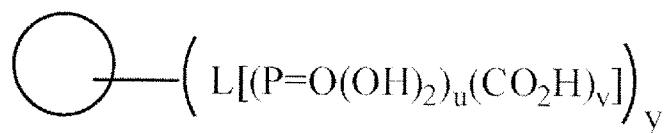
[0044] [表7]

研磨材 No.	効果				
	Cu 除去速度 (Å/分)	Co 除去速度 (Å/分)	Ta 除去速度 (Å/分)	TEOS除去速度 (Å/分)	BD 除去速度 (Å/分)
発明例 23	84	1749	665	430	157
発明例 24	40	425	350	10	135
発明例 25	99	1361	559	398	168
発明例 26	90	675	336	219	250
発明例 27	79	1118	343	372	141

請求の範囲

- [請求項1] 砥粒および一つ以上のC o 錯化剤を含む研磨組成物であって、
前記研磨組成物は9以上のpHを有し、
前記C o 錯化剤は、ホスホン酸（ $-P(=O)(OH)_2$ ）基またはカルボキシル（ $-C(=O)OH$ ）基から選ばれる一つ以上の官能基を有することを特徴とする研磨組成物。
- [請求項2] 前記C o 錯化剤は一つ以上のホスホン酸誘導体を含み、
前記ホスホン酸誘導体は、結合手又はリンカーによってそれぞれ核に共有結合により付着した一つ以上のホスホン酸（ $-P(=O)(OH)_2$ ）基またはその塩を含み、
前記核はヘテロ原子または $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル部から選択され、前記ヒドロカルビル部は1～5のヘテロ原子および／または1～5のヒドロキシ基によって任意に置換され、
前記リンカーは二価または三価のヘテロ原子または二価のまたは三価の $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル部であり、前記ヒドロカルビル部は1～5のヘテロ原子および／または1～5のヒドロキシ基によって任意に置換され、
前記ヘテロ原子はN、O、S、PおよびN、S及びPの酸化物から独立して選択される請求項1に記載の研磨組成物。
- [請求項3] 前記ホスホン酸誘導体が一つ以上のカルボン酸基またはその塩をさらに含む請求項2に記載の研磨組成物。
- [請求項4] 前記ホスホン酸誘導体が下記の式（I）の化合物であるか、または前記化合物の塩である研磨組成物であって、下記式（I）において、
Oは核であり、各Lはそれぞれ結合手またはリンカーであり、各uはそれぞれ0～3であり、各vはそれぞれに0～3であり、yは1～5であり、
前記誘導体は、ホスホン酸またはホスホン酸の塩を少なくとも一つ含む請求項3に記載の研磨組成物。

[化1]



(1)

- [請求項5] 前記核がヘテロ原子である請求項2に記載の研磨組成物。
- [請求項6] 前記核が1～3のヒドロキシ基によって任意に置換されるアルキレンから選択されるヒドロカルビル部である請求項2に記載の研磨組成物。
- [請求項7] 前記C○錯化剤は、2-アミノエチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、テトラメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、ホスホノブタン-3カルボン酸、N-(ホスホノメチル)イミノジ酢酸、2-カルボキシエチルホスホン酸、2-ヒドロキシホスホノ酢酸、アミノメチルホスホン酸、N,N-ビス(ホスホノメチル)グリシン、イミノジメチレンホスホン酸およびエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)またはこれらの塩からなる群から選択される少なくとも一つを含む請求項1に記載の研磨組成物。
- [請求項8] 前記C○錯化剤は、クエン酸、クエン酸塩、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、2-ヒドロキシホスホノ酢酸(HPAA)、ホスホノブタン-3カルボン酸(PBTC)およびアミノトリ(メチレンホスホン酸)(ATMP)の少なくとも一つを含む請求項1に記載の研磨組成物。
- [請求項9] 前記C○錯化剤がクエン酸、クエン酸塩、およびエチレンジアミン四酢酸(EDTA)から選ばれる一つ以上である請求項8に記載の研

磨組成物。

[請求項10] C o 研磨促進剤としてアンモニアおよび重炭酸塩の一つ以上をさらに含む請求項 1 に記載の研磨組成物。

[請求項11] 前記 C o 錯化剤は、質量％で、前記研磨組成物中 5 % 以下存在する請求項 1 に記載の研磨組成物。

[請求項12] 前記砥粒がシリカ、アルミナまたはセリアである請求項 1 に記載の研磨組成物。

[請求項13] 酸化剤、界面活性剤および腐食抑制剤の一つ以上を更に含む請求項 1 の研磨組成物。

[請求項14] 前記酸化剤は、質量％で、前記研磨組成物中 0. 1 ～ 4 % 存在する請求項 1 3 に記載の研磨組成物。

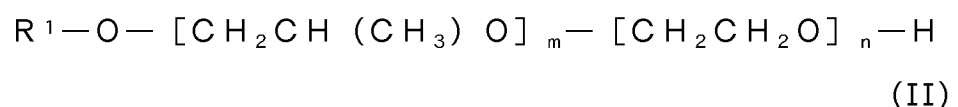
[請求項15] 前記酸化剤が H_2O_2 である請求項 1 3 に記載の研磨組成物。

[請求項16] 前記腐食抑制剤は、質量％で、前記研磨組成物中 0. 1 ～ 0. 4 % 存在する請求項 1 3 の研磨組成物。

[請求項17] 腐食抑制剤がベンゾトリアゾール (B T A) である請求項 1 3 に記載の研磨組成物。

[請求項18] 前記界面活性剤は、質量％で、前記研磨組成物中 0. 0 1 ～ 2 % 存在する請求項 1 3 に記載の研磨組成物。

[請求項19] 前記界面活性剤が下記の式 (II) の化合物を含み、下記式 (II) において、オキシエチレンおよびオキシプロピレン基が 1 : 1 ～ 3 : 1 の質量比で存在するように、m および n が選択される請求項 1 3 に記載の研磨組成物。



[請求項20] 請求項 1 ～ 1 9 のいずれかに記載の研磨組成物で C o を研磨し、任意に C u を研磨することを有する研磨方法。

[請求項21] C o の除去速度が $200 \text{ \AA} / \text{分} \sim 2400 \text{ \AA} / \text{分}$ である請求項 2 0 に記載の方法。

[請求項22] Cuの除去率が100 Å／分未満または80 Å／分未満である請求項21に記載の方法。

[請求項23] CoのCuに対する除去選択性が、5以上である請求項22に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)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)

H01L21/304, B24B37/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2011-3665 A (JSR Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), paragraphs [0001] to [0003], [0014], [0017] to [0018], [0025] to [0027], [0029] to [0034] (Family: none)	1, 3, 8-9, 12-18, 20-23 10
Y		
X	JP 2009-87968 A (Fujifilm Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), paragraphs [0001] to [0002], [0039] to [0051], [0059], [0067] to [0076], [0079] (Family: none)	1-2, 4-9, 11-14, 16-23 10
Y		
Y	JP 2008-243857 A (Nitta Haas Inc.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraphs [0021] to [0028] (Family: none)	10

☒ 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
16 April, 2014 (16.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001026

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2013/112490 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.), 01 August 2013 (01.08.2013), page 1, line 23 to page 3, line 20; page 4, line 15 to page 6, line 4 & US 2013/0186850 A1	1, 3, 8-9, 11-17, 20-23

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)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（I P C））

Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2011-3665 A (J S R株式会社) 2011.01.06, 段落【0001】-【0003】, 【0014】, 【0017】- 【0018】, 【0025】- 【0027】, 【0029】- 【0034】 (ファミリーなし)	1, 3, 8-9, 12-18, 20-23 10
X Y	JP 2009-87968 A (富士フイルム株式会社) 2009.04.23, 段落 【0001】 - 【0002】, 【0039】- 【0051】, 【0059】, 【0067】- 【0076】, 【0079】 (ファミリーなし)	1-2, 4-9, 11-14, 16-23 10

☒ 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

1 6 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

大光 太朗

3 P

3 4 2 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 4

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	JP 2008-243857 A (ニッタ・ハース株式会社) 2008.10.09, 段落 【0021】 - 【0028】 (ファミリーなし)	10
P, X	WO 2013/112490 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.) 2013.08.01, 第1 ページ第23行-第3ページ第20行, 第4ページ第15行-第6ページ 第4行 & US 2013/0186850 A1	1, 3, 8-9, 11-17, 20-23