

(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/136162 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) *C09G 1/02* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01) *H01L 21/304* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000647
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 8 日(08.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-033938 2015 年 2 月 24 日(24.02.2015) JP
- (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: 安井 晃仁(YASUI, Akihito); 〒4528502 愛
知県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 株
式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi
(JP).
- (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ロピア (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 COMPOSITION AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: 研磨用組成物及び研磨方法

(57) Abstract: Provided is a polishing composition that, even when used for polishing an object to be polished containing a transition metal having a standard electrode potential between -0.45V and 0.33V inclusive, is less likely to etch or corrode the object to be polished. The polishing composition contains abrasive particles, and a metal-protecting organic compound. The metal-protecting organic compound includes an interactive functional group that interacts with an object to be polished containing a transition metal having a standard electrode potential between -0.45V and 0.33V inclusive, and a suppression functional group that suppresses the approach of the abrasive particles toward the object to be polished.

(57) 要約: 標準電極電位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属を含有する研磨対象物の研磨に使用されても研磨対象物にエッチングや腐食が生じにくい研磨用組成物を提供する。研磨用組成物は、砥粒及び金属保護用有機化合物を含有する。金属保護用有機化合物は、標準電極電位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属を含有する研磨対象物と相互作用する官能基である相互作用官能基と、砥粒が研磨対象物に接近することを抑制する官能基である抑制官能基と、を有する。



WO 2016/136162 A1

明 細 書

発明の名称： 研磨用組成物及び研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨用組成物及び研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 金属の研磨に使用される研磨用組成物には、研磨用組成物による金属のエッチングや腐食を抑制するために、防食剤や界面活性剤が添加されている（例えば特許文献1を参照）。しかしながら、金属の種類によっては、防食剤や界面活性剤がエッチングや腐食を促進する場合があった。特に、標準電極電位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属は、水、酸、錯化剤、酸化剤等の薬剤に対する耐性が弱いという性質を有しているため、エッチングや腐食が促進されやすい傾向があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-81300号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] そこで、本発明は上記のような従来技術が有する問題点を解決し、標準電極電位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属を含有する研磨対象物の研磨に使用されても研磨対象物にエッチングや腐食が生じにくい研磨用組成物及び研磨方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様に係る研磨用組成物は、標準電極電位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属を含有する研磨対象物を研磨する研磨用組成物であって、砥粒及び金属保護用有機化合物を含有し、金属保護用有機化合物は、研磨対象物と相互作用する官能基である相互作用官能基と、砥粒が研磨対象物に接近することを抑制する官能基である抑制

官能基と、を有することを要旨とする。

また、本発明の他の態様に係る研磨方法は、上記一態様に係る研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨することを要旨とする。

発明の効果

[0006] 本発明の研磨用組成物及び研磨方法によれば、標準電極電位が -0.45 V以上 0.33 V以下の遷移金属を含有する研磨対象物にエッチングや腐食が生じにくい。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明の一実施形態について詳細に説明する。本実施形態の研磨用組成物は、標準電極電位が -0.45 V以上 0.33 V以下の遷移金属を含有する研磨対象物を研磨する研磨用組成物であって、砥粒及び金属保護用有機化合物を含有する。この金属保護用有機化合物は、研磨対象物と相互作用する官能基である相互作用官能基と、砥粒が研磨対象物に接近することを抑制する官能基である抑制官能基と、を有する。

[0008] 本実施形態の研磨用組成物を用いて、標準電極電位が -0.45 V以上 0.33 V以下の遷移金属を含有する研磨対象物を研磨すれば、研磨対象物にエッチングや腐食が生じにくい。その理由を以下に詳細に説明する。

金属の研磨に使用される研磨用組成物には、研磨用組成物による金属のエッチングや腐食を抑制するために、防食剤や界面活性剤が添加されている。例えば、銅の研磨に使用される従来の研磨用組成物には、銅と塩を形成するベンゾトリアゾールが防食剤として添加されている場合がある。銅の表面にベンゾトリアゾールの銅塩の被膜が形成されるため、銅のエッチングや腐食が抑制される。

[0009] しかしながら、標準電極電位が -0.45 V以上 0.33 V以下の遷移金属の場合には、ベンゾトリアゾール等の含窒素系防食剤中の窒素原子が錯体の配位子として働くため、含窒素系防食剤と遷移金属とが反応して、脆弱な化合物や水溶性の錯体が生成されやすい。このように、一般的な含窒素系防食剤は遷移金属のエッチングや腐食を促進する傾向があるため、標準電極電

位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属の研磨に使用する研磨用組成物には、一般的な含窒素系防食剤を添加することができない場合があった。

[0010] また、界面活性剤は、その電荷や化学構造から、研磨対象物との静電吸着、親水-親水相互作用又は疎水-疎水相互作用を利用して保護膜を形成すると考えられている。しかしながら、アニオン性界面活性剤の場合は、界面活性剤が有する官能基の酸解離定数 pK_a が低いと、官能基の酸としての作用が強すぎるため、標準電極電位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属と反応して脆弱な化合物や水溶性の化合物の生成を促進する。一方、界面活性剤が有する官能基の酸解離定数 pK_a が高いと、官能基が研磨用組成物中の水素イオンと反応して、官能基の活性が失われるため、遷移金属の表面との相互作用（化学吸着）が困難となる。また、カチオン性界面活性剤の場合は、電気的な反発により、標準電極電位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属との相互作用（化学吸着）は生じにくい。

[0011] 本実施形態の研磨用組成物は、研磨対象物と相互作用する官能基である相互作用官能基と、砥粒が研磨対象物に接近することを抑制する官能基である抑制官能基と、を有する金属保護用有機化合物を含有しているので、相互作用官能基及び抑制官能基の作用により、研磨対象物の表面に金属保護用有機化合物の被膜が保護膜として形成される。詳述すると、相互作用官能基と研磨対象物との相互作用により、相互作用官能基が研磨対象物の表面を腐食することなく研磨対象物の表面に化学吸着するとともに、抑制官能基の疎水性により、金属保護用有機化合物が研磨対象物の表面上に配列して被膜（分子配列膜）を形成する。これにより、研磨対象物の表面が改質されるため、エッチングや腐食（例えば面荒れ）が生じにくい。

[0012] 以下に、本実施形態の研磨用組成物について、さらに詳細に説明する。なお、以下に説明する種々の操作や物性の測定は、特に断りがない限り、室温（ 20°C 以上 25°C 以下）、相対湿度 40% 以上 50% 以下の条件下で行われたものである。

[0013] 1. 研磨対象物について

本実施形態の研磨用組成物による研磨に適用可能な研磨対象物は、標準電極電位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属を含有するものである。標準電極電位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属としては、例えば鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、タングステン (W) があげられる。研磨対象物は、これらの遷移金属のうち少なくとも1種からなるものであってもよいし、これらの遷移金属のうち少なくとも1種を含有するものであってもよい。

[0014] 2. 砥粒について

本実施形態の研磨用組成物に含有される砥粒の種類は特に限定されるものではないが、例えば、シリカを含有する砥粒を使用することができる。シリカの種類は特に限定されるものではないが、例えば、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、ゾルゲル法シリカ等があげられる。これらのシリカは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの中でも、コロイダルシリカ、フュームドシリカが好ましい。

[0015] コロイダルシリカは、下記のような公知の方法で製造することができる。例えば、作花済夫著「ゾルゲル法の科学」(株式会社アグネ承風社刊)の第154～156頁に記載のアルコキシシランの加水分解による方法；特開平11-60232号公報に記載の、ケイ酸メチル又はケイ酸メチルとメタノールとの混合物を水、メタノール及びアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩からなる混合溶媒中に滴下してケイ酸メチルと水とを反応させる方法；特開2001-48520号公報に記載の、アルキルシリケートを酸触媒で加水分解した後にアルカリ触媒を加えて加熱してケイ酸の重合を進行させて粒子成長させる方法；特開2007-153732号公報に記載の、アルコキシシランの加水分解の際に特定の種類の加水分解触媒を特定の量で使用方法等があげられる。また、ケイ酸ソーダをイオン交換することにより製造する方法もあげられる。

[0016] また、フュームドシリカの製造方法としては、四塩化ケイ素を気化し酸水

素炎中で燃焼させる気相反応を用いる方法があげられる。さらに、フュームドシリカは、公知の方法で水分散液とすることができ、水分散液とする方法としては、例えば、特開2004-43298号公報、特開2003-176123号公報、特開2002-309239号公報に記載の方法があげられる。

さらに、コロイダルシリカとして、表面に有機酸を固定化したコロイダルシリカを使用することができる。有機酸の例としては、スルホン酸、カルボン酸、スルフィン酸、及びホスホン酸があげられる。

[0017] スルホン酸をコロイダルシリカに固定化するのであれば、例えば、“Sulfonic acid-functionalized silica through quantitative oxidation of thiol groups”, Chem. Commun. 246-247 (2003) に記載の方法で行うことができる。具体的には、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のチオール基を有するシランカップリング剤をコロイダルシリカの表面のヒドロキシ基に反応させてカップリングさせた後に、過酸化水素でチオール基を酸化することにより、スルホン酸が表面に固定化されたコロイダルシリカを得ることができる。

[0018] 本実施形態の研磨用組成物が含有する砥粒の平均一次粒子径は、5 nm以上としてもよく、好ましくは10 nm以上であり、より好ましくは15 nm以上である。砥粒の平均一次粒子径が上記の範囲内であれば、研磨対象物の研磨速度が向上する。一方、本実施形態の研磨用組成物が含有する砥粒の平均一次粒子径は、400 nm以下としてもよく、好ましくは300 nm以下であり、より好ましくは200 nm以下であり、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上記の範囲内であれば、研磨によって低欠陥且つ面粗度の小さい表面を得ることが容易である。

[0019] また、研磨後の研磨対象物の表面に大粒子径の砥粒が残留することが問題となる場合には、大粒子径を含まない小粒子径（例えば、平均一次粒子径が200 μm 以下）の砥粒を用いた研磨用組成物で研磨することが好ましい。

なお、砥粒の平均一次粒子径は、例えば窒素吸着法（BET法）により測定した比表面積から算出することができる。

[0020] 研磨用組成物中の砥粒の含有量は0.005質量%以上としてもよく、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.05質量%以上であり、さらに好ましくは0.1質量%以上である。砥粒の含有量が上記の範囲内であれば、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上する。

一方、研磨用組成物中の砥粒の含有量は50質量%以下としてもよく、好ましくは30質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下である。砥粒の含有量が上記の範囲内であれば、研磨用組成物の製造コストが低減する。また、研磨後の研磨対象物の表面上に残存する砥粒の量が低減され、研磨対象物の表面の清浄性が向上する。

[0021] 3. 金属保護用有機化合物について

本実施形態の研磨用組成物に含有される金属保護用有機化合物は、研磨対象物と相互作用する官能基である相互作用官能基と、研磨用組成物に含まれる研磨成分である水、酸化剤、酸化金属溶解剤、砥粒等が研磨対象物に接近することを抑制する官能基である抑制官能基と、を有している。

相互作用官能基の酸解離定数 pK_a は、1以上6以下が好ましい。相互作用官能基の酸解離定数 pK_a が上記範囲内であれば、研磨対象物の表面にエッチングや腐食を生じさせることなく、相互作用官能基と研磨対象物との相互作用により、金属保護用有機化合物を研磨対象物の表面に化学吸着させることができる。

[0022] 相互作用官能基の種類は特に限定されるものではないが、例えば、リン酸基（ $H_2PO_4^-$ ）、カルボキシ基（ $-COOH$ ）、スルホン酸基、ベンゼンスルホン酸基、ソルビタン基、ポリプロピレングリコール基、グリセリン基、プロピレングリコール基、トリアゾール基、ベタイン基、4級アンモニウム基があげられる。これらのうち、相互作用官能基がリン酸基（ $H_2PO_4^-$ ）及びカルボキシ基（ $-COOH$ ）の少なくとも一方であることが好ましい。

リン酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、ベンゼンスルホン酸基については、アミン塩、金属塩等の塩であってもよい。例えばカルボキシ基であれば、ナトリウム塩 ($-\text{COONa}$)、カリウム塩 ($-\text{COOK}$) 等であってもよい。

また、相互作用官能基と研磨対象物との間に生じる相互作用の種類としては、イオン結合、共有結合、及び水素結合の少なくとも一つの化学結合が好ましい。

[0023] 抑制官能基の種類は特に限定されるものではないが、フェニル基等のアリアル基（縮合環を含む）や、ラウリル基、ヘキシルヘプチル基、ドデシル基、ステアリル基等のアルキル基や、オレイル基、アリル基等のアルケニル基や、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ なる化学式で表されるポリオキシエチレン基があげられる。アルキル基には、ポリマー骨格の鎖状アルキル基も含まれる。これらの中でも、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、上記化学式中の n が 1 以上 10 以下の整数であるポリオキシエチレン基が好ましい。

[0024] 上記範囲の鎖長のアルキル基及びポリオキシエチレン基を有する金属保護用有機化合物は、疎水性相互作用により研磨対象物の表面に自己配列しやすいため、研磨対象物の表面に強固な保護膜を形成することができる。親水基であるポリオキシエチレン基の鎖長が長くなると、保護膜の疎水性が低下して保護膜としての機能が低下することから、ポリオキシエチレン基の鎖長を示す上記化学式中の n は 10 以下の整数とすることが好ましい。

[0025] このような相互作用官能基及び抑制官能基を有する金属保護用有機化合物の具体例としては、ラウリン酸、ラウリルリン酸、ラウレスー2リン酸、パレスー3リン酸、パレスー6リン酸、パレスー9リン酸等があげられる。これらラウリン酸、ラウリルリン酸、ラウレスー2リン酸、パレスー3リン酸、パレスー6リン酸、パレスー9リン酸は、酸のみならず金属塩（例えばナトリウム塩）等の塩でもよい。

[0026] なお、ラウレスー2リン酸とはリン酸とラウレスー2のモノエステルであり、ラウレスー2とはラウリルアルコールのポリエチレングリコールエーテ

ルである。また、パレスー３リン酸とはリン酸とパレスー３のエステルであり、パレスー３とは炭素数１２以上１５以下の脂肪族アルコールに酸化エチレンを付加して得た脂肪族アルコールのポリエチレングリコールエーテルであり、その平均付加モル数は３である。さらに、パレスー６リン酸とはリン酸とパレスー６のエステルであり、パレスー６とは炭素数１２以上１５以下の脂肪族アルコールに酸化エチレンを付加して得た脂肪族アルコールのポリエチレングリコールエーテルであり、その平均付加モル数は６である。さらに、パレスー９リン酸とはリン酸とパレスー９のエステルであり、パレスー９とは炭素数１２以上１６以下の脂肪族アルコールに酸化エチレンを付加して得た脂肪族アルコールのポリエチレングリコールエーテルであり、その平均付加モル数は９である。

[0027] ４．添加剤について

本実施形態の研磨用組成物には、その性能を向上させるために、必要に応じてｐＨ調整剤、酸化金属溶解剤、酸化剤、水溶性重合体（共重合体でもよい。また、これらの塩、誘導体でもよい）、防食剤、分散助剤、防腐剤、防黴剤等の各種添加剤を添加してもよい。

[0028] ４－１ ｐＨ調整剤について

本実施形態の研磨用組成物のｐＨの値は、ｐＨ調整剤の添加により調整することができる。研磨用組成物のｐＨの調整により、研磨対象物の研磨速度や砥粒の分散性等を制御することができる。研磨用組成物のｐＨの値を所望の値に調整するために必要に応じて使用されるｐＨ調整剤は、酸及びアルカリのいずれであってもよく、また、それらの塩であってもよい。ｐＨ調整剤の添加量は、特に限定されるものではなく、研磨用組成物が所望のｐＨとなるように適宜調整すればよい。

[0029] ｐＨ調整剤としての酸の具体例としては、無機酸や、モノカルボン酸、有機硫酸等の有機酸があげられる。無機酸の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸、リン酸等があげられる。また、モノカルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪

酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、グルコン酸、乳酸、ジグリコール酸、2-フランカルボン酸、2,5-フランジカルボン酸、3-フランカルボン酸、2-テトラヒドロフランカルボン酸、メトキシ酢酸、メトキシフェニル酢酸、フェノキシ酢酸等があげられる。さらに、有機硫酸の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、イセチオン酸等があげられる。これらの酸は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] これらの中では、無機酸では硫酸、硝酸、リン酸等が研磨速度向上の観点から好ましく、有機酸ではグリコール酸、グルコン酸等が好ましい。

また、pH調整剤としての塩基の具体例としては、水酸化第四級アンモニウム化合物等の有機塩基、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、及びアルカリ土類金属の水酸化物等があげられる。これらの中では、入手容易性から水酸化カリウム、水酸化第四級アンモニウム化合物が好ましい。これらの塩基は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] アルカリ金属の具体例としては、カリウム、ナトリウム等があげられる。

また、アルカリ土類金属の具体例としては、カルシウム、ストロンチウム等があげられる。さらに、塩の具体例としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、酢酸塩等があげられる。さらに、第四級アンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等があげられる。

水酸化第四級アンモニウム化合物としては、水酸化第四級アンモニウム又はその塩を含み、具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等があげられる。

[0032] また、上記の酸の代わりに、又は、上記の酸と合わせて、酸のアンモ

ニウム塩やアルカリ金属塩等の塩をpH調整剤として用いてもよい。特に、弱酸と強塩基との塩、強酸と弱塩基との塩、又は弱酸と弱塩基との塩を用いた場合には、pHの緩衝作用を期待することができ、さらに強酸と強塩基との塩を用いた場合には、少量の添加によってpHだけでなく電導度の調整が可能である。

[0033] 4-2 酸化金属溶解剤について

本実施形態の研磨用組成物には、研磨対象物の溶解を促進するために酸化金属溶解剤を添加してもよい。酸化金属溶解剤としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、イタコン酸、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸等の多価カルボン酸があげられる。

[0034] さらに、酸化金属溶解剤としては、例えば、2-アミノエチルホスホン酸、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キス（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）、エタン-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1, 1, 2-トリホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、1-ホスホノブタン-2, 3, 4-トリカルボン酸等の有機ホスホン酸があげられる。

さらに、酸化金属溶解剤としては、例えば、1, 3-ジケトン等のケトン類、フェノール誘導体、アンモニアがあげられる。

さらに、酸化金属溶解剤としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、N-（ β -アミノエチル）エタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、無水ピペラジン、ピペラジン六水和物、1-（2-アミノエチル）ピペラジン、N-メチルピペラジン、グアニジン等のアミンがあ

げられる。

[0035] さらに、酸化金属溶解剤としては、例えば、グリシン、 α -アラニン、 β -アラニン、N-メチルグリシン、N, N-ジメチルグリシン、2-アミノ酪酸、ノルバリン、バリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、サルコシン、オルニチン、リシン、タウリン、セリン、トレオニン、ホモセリン、チロシン、ビシン、トリシン、3, 5-ジヨードチロシン、 β -(3, 4-ジヒドロキシフェニル)アラニン、チロキシン、4-ヒドロキシプロリン、システイン、メチオニン、エチオニン、ランチオニン、シスタチオニン、シスチン、システイン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)システイン、4-アミノ酪酸、アスパラギン、グルタミン、アザセリン、アルギニン、カナバニン、シトルリン、 δ -ヒドロキシリシン、クレアチン、ヒスチジン、1-メチルヒスチジン、3-メチルヒスチジン、トリプトファン等のアミノ酸があげられる。

これらの酸化金属溶解剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0036] 4-3 酸化剤について

本実施形態の研磨用組成物には、研磨対象物の表面を酸化させるために酸化剤を添加してもよい。酸化剤の具体例としては、過酸化水素、過酢酸、過炭酸塩、過酸化尿素、過塩素酸塩、過硫酸塩、硝酸等があげられる。過硫酸塩の具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等があげられる。これら酸化剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0037] 4-4 水溶性重合体について

本実施形態の研磨用組成物には、研磨対象物の表面や砥粒の表面に作用する水溶性重合体（共重合体でもよい。また、これらの塩、誘導体でもよい。）を添加してもよい。水溶性重合体、水溶性共重合体、これらの塩又は誘導体の具体例としては、ポリアクリル酸塩等のポリカルボン酸、ポリホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸等のポリスルホン酸、キタンサンガム、アルギ

ン酸ナトリウム等の多糖類、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ソルビタンモノオレエート、単一種又は複数種のオキシアルキレン単位を有するオキシアルキレン系重合体等があげられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] 4-5 防食剤について

本実施形態の研磨用組成物には、研磨対象物の表面の腐食を抑制するために防食剤を添加してもよい。防食剤の具体例としては、アミン類、ピリジン類、テトラフェニルホスホニウム塩、ベンゾトリアゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、安息香酸等があげられる。これらの防食剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] 4-6 分散助剤について

本実施形態の研磨用組成物には、砥粒の凝集体の再分散を容易にするために分散助剤を添加してもよい。分散助剤の具体例としては、ピロリン酸塩やヘキサメタリン酸塩等の縮合リン酸塩等があげられる。これらの分散助剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] 4-7 防腐剤について

本実施形態の研磨用組成物には、防腐剤を添加してもよい。防腐剤の具体例としては、次亜塩素酸ナトリウム等があげられる。防腐剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] 4-8 防黴剤について

本実施形態の研磨用組成物には、防黴剤を添加してもよい。防黴剤の具体例としては、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾリン系防腐剤や、オキサゾリジン-2, 5-ジオン等のオキサゾリン等があげられる。また、パラオキシ安息香酸エステル類、フェノキシエタノール等があげられる。

[0042] 5. 液状媒体について

本実施形態の研磨用組成物は、水、有機溶剤等の液状媒体を含有してもよい。液状媒体は、研磨用組成物の各成分（砥粒、金属保護用有機化合物、添加剤等）を分散又は溶解するための分散媒又は溶媒として機能する。液状媒体としては水、有機溶剤があげられ、1種を単独で用いることができるし、2種以上を混合して用いることができるが、水を含有することが好ましい。ただし、各成分の作用を阻害することを抑制するという観点から、不純物ができる限り含有しない水を用いることが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルタを通して異物を除去した純水や超純水、あるいは蒸留水が好ましい。

[0043] 6. 研磨用組成物の製造方法について

本実施形態の研磨用組成物の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、砥粒と、金属保護用有機化合物と、所望により各種添加剤とを、水等の液状媒体中で攪拌、混合することによって製造することができる。例えば、シリカからなる砥粒と、金属保護用有機化合物としてラウリン酸ナトリウムと、pH調整剤等の各種添加剤とを、水中で攪拌、混合することによって製造することができる。混合時の温度は特に限定されるものではないが、10℃以上40℃以下が好ましく、溶解速度を向上させるために加熱してもよい。また、混合時間も特に限定されない。

[0044] 7. 研磨方法について

本実施形態の研磨用組成物を用いた研磨対象物の研磨は、通常の研磨に用いられる研磨装置や研磨条件により行うことができる。例えば片面研磨装置や両面研磨装置を使用することができる。

例えば、研磨対象物を遷移金属製の基板とし、片面研磨装置を用いて研磨する場合には、キャリアと呼ばれる保持具を用いて基板を保持し、研磨布が貼付された定盤を基板の片面に押しつけて研磨用組成物を供給しながら定盤を回転させることにより、基板の片面を研磨する。

[0045] また、両面研磨装置を用いて遷移金属製の基板を研磨する場合には、キャリアと呼ばれる保持具を用いて基板を保持し、研磨布が貼付された定盤を基

板の両側から基板の両面にそれぞれ押しつけて、研磨用組成物を供給しながら両側の定盤を回転させることにより、基板の両面を研磨する。

いずれの研磨装置を用いた場合でも、摩擦（研磨布及び研磨用組成物と、遷移金属との摩擦）による物理的作用と研磨用組成物が遷移金属にもたらす化学的作用とによって基板が研磨される。

[0046] 研磨布としては、ポリウレタン、不織布、スウェード等の種々の素材のものを用いることができる。また、素材の違いの他、硬度や厚さ等の物性が種々異なるものを用いることができる。さらに、砥粒を含むもの、砥粒を含まないもののいずれも用いることができるが、砥粒を含まないものを使用することが好ましい。

さらに、研磨条件のうち研磨荷重（研磨対象物に負荷する圧力）については特に限定されないが、 0.7 kPa 以上 69 kPa 以下としてもよい。研磨荷重がこの範囲内であれば、十分な研磨速度が発揮され、荷重により研磨対象物が破損したり、研磨対象物の表面に傷等の欠陥が発生したりすることを抑制することができる。

[0047] また、研磨条件のうち研磨速度（線速度）については特に限定されないが、 10 m/分 以上 300 m/分 以下としてもよく、好ましくは 30 m/分 以上 200 m/分 以下である。研磨速度（線速度）がこの範囲内であれば、十分な研磨速度が得られる。また、研磨対象物の摩擦による研磨布の破損を抑制でき、さらに研磨対象物へ摩擦が十分に伝わり、所謂研磨対象物が滑る状態を抑制することができ、十分に研磨することができる。

さらに、研磨条件のうち研磨用組成物の供給量については、研磨対象物の種類、研磨装置の種類、研磨条件によっても異なるが、研磨対象物と研磨布との間に研磨用組成物がムラ無く全面に供給されるのに十分な量であればよい。研磨用組成物の供給量が少ない場合は、研磨用組成物が研磨対象物全体に供給されないことや、研磨用組成物が乾燥凝固し研磨対象物の表面に欠陥を生じさせることがある。逆に研磨用組成物の供給量が多い場合は、経済的でないことその他、過剰な研磨用組成物（特に水等の液状媒体）により摩擦が

妨げられて研磨が阻害されるおそれがある。

[0048] なお、本実施形態の研磨用組成物を用いて研磨を行う本研磨工程の前に、別の研磨用組成物を用いて研磨を行う予備研磨工程を設けてもよい。研磨対象物の表面に加工ダメージや輸送時に付いた傷等がある場合は、それらの傷を一つの研磨工程で鏡面化するには多くの時間を要するため不経済である上、研磨対象物の表面の平滑性が損なわれるおそれがある。

そこで、予備研磨工程により研磨対象物の表面の傷を除去しておくことにより、本実施形態の研磨用組成物を用いた本研磨工程で要する研磨時間を短縮することができ、優れた鏡面を効率的に得ることができる。予備研磨工程において用いる予備研磨用組成物としては、本実施形態の研磨用組成物に比べて研磨力がより強いものを用いることが好ましい。具体的には、本実施形態の研磨用組成物に用いる砥粒よりも、硬度が高く、平均一次粒子径が大きい砥粒を使用することが好ましい。

[0049] 予備研磨用組成物に含有される砥粒の種類は特に限定されるものではないが、例えば、炭化ホウ素、炭化ケイ素、酸化アルミニウム（アルミナ）、ジルコニア、ジルコン、セリア、チタニア等があげられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの砥粒の中でも、炭化ホウ素、炭化ケイ素が、予備研磨用組成物に含有される砥粒として特に好ましい。また、炭化ホウ素、炭化ケイ素は、鉄や炭素等の不純物元素を含んでいてもよい。

予備研磨用組成物に含有される砥粒の平均一次粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上としてもよく、好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上である。また、予備研磨用組成物に含有される砥粒の平均一次粒子径は、 $20\ \mu\text{m}$ 以下としてもよく、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下である。予備研磨用組成物に含有される砥粒の平均一次粒子径が小さくなるにしたがって、低欠陥且つ面粗度の小さい表面を得ることが容易である。なお、予備研磨用組成物に含有される砥粒の平均一次粒子径は、例えば、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置で測定することができる。この装置の例としては、株式会社堀場製作所製の“LA-950”があ

げられる。

[0050] また、予備研磨用組成物中の砥粒の含有量は、0.5質量%以上としてもよく、好ましくは1質量%以上である。砥粒の含有量が多くなるにしたがって、予備研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上する。一方、予備研磨用組成物中の砥粒の含有量は、40質量%以下としてもよく、好ましくは30質量%以下である。砥粒の含有量が少なくなるにしたがって、予備研磨用組成物の製造コストが低減する。

さらに、予備研磨用組成物の好適なpHは、本実施形態の研磨用組成物のpHと同様に、研磨対象物の種類、砥粒の種類、砥粒の平均一次粒子径、砥粒の製造履歴等により異なる。予備研磨用組成物のpHは、本実施形態の研磨用組成物のpHと同様に、酸、塩基、又はそれらの塩により調整される。

[0051] さらに、予備研磨用組成物は、本実施形態の研磨用組成物と同様に、所望により各種添加剤を含有してもよく、例えば再分散剤を含有してもよい。再分散剤としては、平均一次粒子径が0.2 μm 以下である微粒子や、本実施形態の研磨用組成物に所望により添加される水溶性重合体、水溶性共重合体、又はこれらの塩があげられる。

平均一次粒子径が0.2 μm 以下である微粒子の種類は特に限定されるものではないが、例えばアルミナ、ジルコニア、ジルコン、セリア、チタニア、シリカ、酸化クロム、酸化鉄、窒化ケイ素、窒化チタン、ホウ化チタン、ホウ化タングステン、酸化マンガン等があげられる。これらの微粒子は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、上記のうち2種以上の物質の混合物からなる微粒子を用いてもよい。

[0052] これらの中でも、入手が容易で低コストであることから、金属酸化物が好ましく、アルミナ（例えば α -アルミナ、中間アルミナ、フュームドアルミナ、アルミナゾルやこれらの混合物）、水和アルミナ（例えばペーマイト）、水酸化アルミニウム、シリカ（例えばコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、ゾルゲル法シリカ）がより好ましい。

この微粒子の平均一次粒子径は、入手容易性の観点から、0.005 μm

以上であることが好ましく、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。
また、微粒子の平均一次粒子径は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。微粒子の平均一次粒子径が上記の範囲内であれば、コストが低減するだけでなく、砥粒自身の沈降が起こりにくく、予備研磨用組成物の砥粒の再分散性がより高まる。

[0053] また、本実施形態の研磨用組成物は、研磨対象物の研磨に使用された後に回収し、研磨対象物の研磨に再使用することができる。研磨用組成物を再使用方法の一例としては、研磨装置から排出された研磨用組成物をタンクに回収し、再度研磨装置内へ循環させて研磨に使用方法があげられる。研磨用組成物を循環使用すれば、廃液として排出される研磨用組成物の量を減らすことができるので、環境負荷を低減することができる。また、使用する研磨用組成物の量を減らすことができるので、研磨対象物の研磨に要する製造コストを抑制することができる。

[0054] 本実施形態の研磨用組成物を再使用する際には、研磨に使用したことにより消費、損失された砥粒、金属保護用有機化合物、添加剤等の一部又は全部を、組成調整剤として添加した上で再使用するとよい。組成調整剤としては、砥粒、金属保護用有機化合物、添加剤等を任意の混合比率で混合したものをを用いることができる。組成調整剤を追加で添加することにより、研磨用組成物が再使用されるのに好適な組成に調整され、好適な研磨を行うことができる。組成調整剤に含有される砥粒、金属保護用有機化合物、添加剤の濃度は任意であり、特に限定されず、タンクの大きさや研磨条件に応じて適宜調整すればよい。

[0055] さらに、本実施形態の研磨用組成物は、一液型であってもよいし、研磨用組成物の成分の一部又は全部を任意の比率で混合した二液型等の多液型であってもよい。また、研磨対象物の研磨においては、本実施形態の研磨用組成物の原液をそのまま用いて研磨を行ってもよいが、原液を水等の希釈液で例えば10倍以上に希釈した研磨用組成物の希釈物を用いて研磨を行ってもよ

い。

[0056] 〔実施例〕

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

スルホン酸基を表面修飾したコロイダルシリカからなる砥粒（平均一次粒子径 35 nm）と、各種金属保護用有機化合物と、液状媒体である水と、添加剤であるクエン酸、ポリアクリル酸、過酸化水素と、を混合して、砥粒を水に分散させ、実施例 1～21 及び比較例 1～70 の研磨用組成物を製造した。これら研磨用組成物中の砥粒の含有量は 0.2 質量%、金属保護用有機化合物の含有量は 0.25 質量%、クエン酸の含有量は 0.1 質量%、ポリアクリル酸の含有量は 0.01 質量%、過酸化水素の含有量は 0.7 質量%であり、残部は水である。

[0057] なお、表 1～4 に記載の「POE (5) - 1 - ヘキシルヘプチルエーテル」の「POE」は、「ポリオキシエチレン」を意味し、「(5)」はポリオキシエチレン基のオキシエチレン単位の平均繰り返し数が 5 であることを意味する。「POE (20) - ソルビタンモノオレート」及び「POE (60) - ソルビタンテトラオレート」についても同様である。

[0058] 金属被膜を有する基板に実施例 1～21 及び比較例 1～70 の研磨用組成物を接触させた際に生じる酸化反応の深さを測定した。酸化反応の深さとは、金属被膜のエッチング量（深さ）と金属被膜の表面に生成した酸化膜の厚さとを合わせた値である。金属被膜の減少量を測定するとともに、基板に対して X 線光電子分光法 (XPS) の深さ方向分析（デプスプロファイル）を行うことにより酸化膜の厚さを測定し、金属被膜の減少量と酸化膜の厚さとを合計することにより、酸化反応の深さを測定することができる。

[0059] ただし、実施例 1～21 及び比較例 1～70 においては、酸化反応の深さは、上記のような方法で測定するのではなく、電気化学測定で基板の定電圧電解を行い、1 分間に流れた電流値からファラデーの法則に基づいて算出した。具体的には、Solartron 社製のポテンショスタット (Model 1280Z) を用いて、参照電極の電位を基準として作用極に +1.12

−0.059×pHとなる電圧を印加した際の電流時間曲線を測定し、その電流時間曲線の積分値から電気量を測定した。このとき、作用極には各金属被膜を形成したブランケットウェハを用い、対極には白金板を用い、参照電極には銀－塩化銀電極を用いた。

[0060] 酸化反応の深さの測定結果を表1～4に示す。そして、金属の種類が同一で金属保護用有機化合物を添加していない比較例の酸化反応の深さに対する比（[実施例の酸化反応の深さ]／[比較例の酸化反応の深さ]）を算出し、これを酸化反応の進行率（単位は%）として表1～4に示した。さらに、酸化反応の進行率が50%以下であった場合は、金属保護用有機化合物の添加効果が極めて良好であるとして◎印で示し、50%超過90%未満であった場合は、金属保護用有機化合物の添加効果が良好であるとして○印で示し、90%以上であった場合は、金属保護用有機化合物の添加効果が不十分であるとして×印で示した。

[0061]

[表1]

	金属		金属保護用有機化合物		酸化反応の 深さ [nm/min]	酸化反応の 進行率 [%]	添加効果
	種類	標準電極電位 [V (vs. SHE)]	種類	相互作用官 能基のpKa			
比較例1	Al	Al/Al ³⁺ : -1.55	なし	-	5.3	-	-
比較例2	Al	Al/Al ³⁺ : -1.55	ベンゾトリアゾール	12	5.4	102	x
比較例3	Al	Al/Al ³⁺ : -1.55	ラウリルリン酸	2	5.2	98	x
比較例4	Al	Al/Al ³⁺ : -1.55	ラウリルスルホン酸トリエタノールアミン	-2	5.1	96	x
比較例5	Al	Al/Al ³⁺ : -1.55	ソルビタンモノラウレート	ND	5.8	110	x
比較例6	Al	Al/Al ³⁺ : -1.55	POE(5)-1-ヘキシルヘプタチルエーテル	15	5.9	112	x
比較例7	Al	Al/Al ³⁺ : -1.55	POE(20)-ソルビタンモノオレート	15	5.5	103	x
比較例8	Al	Al/Al ³⁺ : -1.55	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド	11	9.8	185	x
比較例9	Al	Al/Al ³⁺ : -1.55	ポリプロピレングリコール(Mw: 500)	15	5.6	106	x
比較例10	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	なし	-	57.3	-	-
比較例11	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	ベンゾトリアゾール	12	58.0	101	x
実施例1	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	ラウリン酸ナトリウム	5	49.4	86	○
実施例2	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	ラウリルリン酸	2	7.8	14	◎
実施例3	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	ラウレス-2リン酸	2	8.7	15	◎
実施例4	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	パレス-3リン酸	2	9.0	16	◎
実施例5	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	パレス-6リン酸	2	10.0	17	◎
比較例12	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	ラウリルスルホン酸トリエタノールアミン	-2	54.2	95	x
比較例13	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	ソルビタンモノラウレート	ND	59.3	103	x
比較例14	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	POE(5)-1-ヘキシルヘプタチルエーテル	15	57.4	100	x
比較例15	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	POE(20)-ソルビタンモノオレート	15	58.0	101	x
比較例16	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド	11	142.5	248	x
比較例17	Fe	Fe/Fe ²⁺ : -0.44	ポリプロピレングリコール(Mw: 500)	15	57.2	100	x

[0062] [表2]

	金属		金属保護用有機化合物		酸化反応の		酸化反応の 進行率 [%]	添加効果
	種類	標準電極電位 [V (vs. SHE)]	種類	相互作用官 能基のpKa	深さ [nm/min]			
比較例18	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	なし	-	28.1	-	-	-
比較例19	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ベンゾトリアゾール	12	32.5	115	×	×
実施例6	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ラウリン酸ナトリウム	5	21.9	78	○	○
実施例7	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ラウリルリン酸	2	3.2	11	◎	◎
比較例20	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ラウリルスルホン酸トリエタノールアミン	-2	28.9	103	×	×
比較例21	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	グリセリロールモノステアレート	15	29.2	104	×	×
比較例22	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ポリオキシエチレン-トリイソステアリン酸	15	26.2	93	×	×
比較例23	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ソルビタンモノラウレート	ND	33.6	119	×	×
比較例24	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	POE(5)-1-ヘキシルヘプチルエーテル	15	33.9	120	×	×
比較例25	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	POE(20) - ソルビタンモノオレート	15	26.6	95	×	×
比較例26	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	POE(60) - ソルビタンテトラオレート	15	32.8	117	×	×
比較例27	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド	11	78.6	279	×	×
比較例28	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン	ND	34.0	121	×	×
比較例29	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(Mw: 50000)	-2	75.3	268	×	×
比較例30	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ポリグリセリン(Mw: 500)	15	35.0	124	×	×
比較例31	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ポリプロピレングリコール(Mw: 500)	15	35.9	128	×	×
実施例8	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ラウレス-2リン酸	2	2.7	10	◎	◎
実施例9	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	パレス-3リン酸	2	4.1	14	◎	◎
実施例10	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	パレス-6リン酸	2	8.0	28	◎	◎
実施例11	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	パレス-9リン酸	2	10.3	37	◎	◎
比較例32	Co	Co/Co ²⁺ : -0.28	ポリオキシエチレンアリルフェニル エーテルホスフェートアミン(Mw: 1600)	ND	35.9	128	×	×

[0063] [表3]

	金属		標準電極電位 [V (vs. SHE)]	金属保護用有機化合物		相互作用官 能基のpKa	酸化反応の 深さ [nm/min]	酸化反応の 進行率 [%]	添加効果
	種類			種類					
比較例33	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	なし			-	11.0	-	-
比較例34	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	ベンゾトリアゾール			12	13.2	120	×
実施例12	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	ラウリン酸ナトリウム			5	4.3	39	◎
実施例13	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	ラウリルリン酸			2	1.8	16	◎
実施例14	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	ラウレス-2リン酸			2	1.7	6	◎
実施例15	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	パレス-3リン酸			2	1.7	6	◎
実施例16	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	パレス-6リン酸			2	2.5	9	◎
比較例35	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	ラウリルスルホン酸トリエタノールアミン			-2	9.7	88	×
比較例36	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	ソルビタンモノラウレート			ND	10.6	96	×
比較例37	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	POE(5)-1-ヘキシルヘプチルエーテル			15	11.0	100	×
比較例38	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	POE(20) - ソルビタンモノオレート			15	11.2	102	×
比較例39	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド			11	28.1	255	×
比較例40	Ni	Ni/Ni ²⁺ : -0.25	ポリプロピレングリコール(Mw: 500)			15	10.1	92	×
比較例41	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	なし			-	14.3	-	-
比較例42	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	ベンゾトリアゾール			12	12.9	90	×
実施例17	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	ラウリン酸ナトリウム			5	10.7	75	○
実施例18	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	ラウリルリン酸			2	9.8	69	○
実施例19	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	ラウレス-2リン酸			2	9.4	65	○
実施例20	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	パレス-3リン酸			2	9.7	67	○
実施例21	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	パレス-6リン酸			2	10.2	71	○
比較例43	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	ラウリルスルホン酸トリエタノールアミン			-2	14.1	98	×
比較例44	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	ソルビタンモノラウレート			ND	14.8	103	×
比較例45	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	POE(5)-1-ヘキシルヘプチルエーテル			15	14.1	98	×
比較例46	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	POE(20) - ソルビタンモノオレート			15	14.4	101	×
比較例47	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド			11	25.2	176	×
比較例48	W	W/W ⁴⁺ : -0.12	ポリプロピレングリコール(Mw: 500)			15	14.2	99	×

[0064] [表4]

	金属		金属保護用有機化合物 種類	相互作用官 能基のpKa	酸化反応の 深さ [nm/min]	酸化反応の 進行率 [%]	添加効果
	種類	標準電極電位 [V (vs. SHE)]					
比較例49	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	なし	-	28.1	-	-
比較例50	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	ベンゾトリアゾール	12	11.7	42	◎
比較例51	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	ラウリン酸ナトリウム	5	26.1	93	×
比較例52	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	ラウリルリン酸	2	44.5	158	×
比較例53	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	ラウレス-2リン酸	2	43.6	155	×
比較例54	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	パレス-3リン酸	2	44.1	157	×
比較例55	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	パレス-6リン酸	2	43.1	153	×
比較例56	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	ソルビタンモノラウレート	ND	27.7	99	×
比較例57	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	POE(5)-1-ヘキシルヘプチルエーテル	15	27.1	96	×
比較例58	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	POE(20)-ソルビタンモノオレート	15	27.8	99	×
比較例59	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド	11	29.8	106	×
比較例60	Cu	Cu/Cu ²⁺ : 0.34	ポリプロピレングリコール(Mw: 500)	15	28.0	100	×
比較例61	Ru	Ru/Ru ²⁺ : 0.46	なし	-	27.3	-	-
比較例62	Ru	Ru/Ru ²⁺ : 0.46	ベンゾトリアゾール	12	27.0	99	×
比較例63	Ru	Ru/Ru ²⁺ : 0.46	ラウリン酸ナトリウム	5	26.7	98	×
比較例64	Ru	Ru/Ru ²⁺ : 0.46	ラウリルリン酸	2	26.1	96	×
比較例65	Ru	Ru/Ru ²⁺ : 0.46	ラウリルスルホン酸トリエタノールアミン	-2	27.4	100	×
比較例66	Ru	Ru/Ru ²⁺ : 0.46	ソルビタンモノラウレート	ND	27.2	100	×
比較例67	Ru	Ru/Ru ²⁺ : 0.46	POE(5)-1-ヘキシルヘプチルエーテル	15	27.3	100	×
比較例68	Ru	Ru/Ru ²⁺ : 0.46	POE(20)-ソルビタンモノオレート	15	27.1	99	×
比較例69	Ru	Ru/Ru ²⁺ : 0.46	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド	11	26.5	97	×
比較例70	Ru	Ru/Ru ²⁺ : 0.46	ポリプロピレングリコール(Mw: 500)	15	26.6	97	×

[0065] さらに、実施例7～11及び比較例18については、腐食電位を測定した。金属保護用有機化合物を添加していない比較例と比べて腐食電位が高ければ、金属保護用有機化合物の添加により腐食が改善されていると判断することができる。腐食電位は、Solartron社製のポテンショスタット (Model 1280Z) を用いて測定することができる。腐食電位は、浸漬電位 ± 1.0 Vの範囲において、 5 mV/sec の走査速度で電圧を走査して得られたターフェル曲線により求めた。結果を表5に示す。

[0066] [表5]

	金属		金属保護用有機化合物		腐食電位 [V (vs. Ag/AgCl)]
	種類	標準電極電位 [V (vs. SHE)]	種類	酸化エチレンの 平均付加モル数	
比較例18	Co	$\text{Co}/\text{Co}^{2+} : -0.28$	なし	-	0.04
実施例7	Co	$\text{Co}/\text{Co}^{2+} : -0.28$	ラウリルリン酸	0	0.10
実施例8	Co	$\text{Co}/\text{Co}^{2+} : -0.28$	ラウレス-2リン酸	2	0.43
実施例9	Co	$\text{Co}/\text{Co}^{2+} : -0.28$	パレス-3リン酸	3	0.39
実施例10	Co	$\text{Co}/\text{Co}^{2+} : -0.28$	パレス-6リン酸	6	0.06
実施例11	Co	$\text{Co}/\text{Co}^{2+} : -0.28$	パレス-9リン酸	9	-0.02

[0067] 表 1 ～ 4 から分かるように、実施例 1 ～ 21 の酸化反応の進行率は 90% 未満であり、金属保護用有機化合物の添加効果が極めて良好又は良好であった。これに対して、比較例（比較例 1, 10, 18, 33, 41, 49, 50, 61 を除く）の酸化反応の進行率は 90% 以上であり、金属保護用有機化合物の添加効果が不十分であった。

請求の範囲

- [請求項1] 標準電極電位が -0.45 V 以上 0.33 V 以下の遷移金属を含有する研磨対象物を研磨する研磨用組成物であって、
- 砥粒及び金属保護用有機化合物を含有し、前記金属保護用有機化合物は、前記研磨対象物と相互作用する官能基である相互作用官能基と、前記砥粒が前記研磨対象物に接近することを抑制する官能基である抑制官能基と、を有する研磨用組成物。
- [請求項2] 前記相互作用官能基の酸解離定数 pK_a が1以上6以下である請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記相互作用官能基がリン酸基 (H_2PO_4^-) 及びカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) の少なくとも一方である請求項1又は請求項2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 前記抑制官能基が、炭素数1以上20以下のアルキル基、又は、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ なる化学式で表されるポリオキシエチレン基であり、前記化学式中の n は1以上10以下の整数である請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] 前記相互作用がイオン結合、共有結合、及び水素結合の少なくとも一つの化学結合である請求項1～4のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨する研磨方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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 2011-091248 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims; paragraphs [0013], [0027] to [0036]; examples (Family: none)	1-6
X	JP 2008-264945 A (Nihon Micro Coating Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims; paragraphs [0046] to [0048]; examples (Family: none)	1-6
X	JP 2008-118112 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; paragraph [0036]; examples (Family: none)	1-6



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
20 April 2016 (20.04.16)Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000647

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-042123 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 February 2013 (28.02.2013), claims; paragraphs [0036] to [0041]; examples & CN 102888208 A & KR 10-2013-0011943 A & TW 201311841 A & KR 10-2014-0019464 A	1-6
X	JP 2013-042131 A (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Holdings, Inc.), 28 February 2013 (28.02.2013), claims; paragraph [0018]; examples & US 2013/0045598 A1 claims; paragraph [0018]; examples & DE 102012015825 A1 & FR 2979069 A1 & KR 10-2013-0020587 A & CN 103042464 A & TW 201313851 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2011-091248 A (日立化成工業株式会社) 2011.05.06, 特許請求の範囲、段落 [0013], [0027] - [0036]、実施例等 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2008-264945 A (日本マイクロコーディング株式会社) 2008.11.06, 特許請求の範囲、段落 [0046] - [0048]、実施例等 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

20.04.2016

国際調査報告の発送日

10.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 恵理

4 V

4767

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-118112 A (日立化成工業株式会社) 2008.05.22, 特許請求の範囲、段落 [0036]、実施例等 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2013-042123 A (日立化成株式会社) 2013.02.28, 特許請求の範囲、段落 [0036] - [0041]、実 施例等 & CN 102888208 A & KR 10-2013-0011943 A & TW 201311841 A & KR 10-2014-0019464 A	1-6
X	JP 2013-042131 A (ローム アンド ハース エレクトロニクス マテリアルズ シーエムピー ホウルディングス インコーポレイ テッド) 2013.02.28, 特許請求の範囲、段落 [0018]、実施例等 & US 2013/0045598 A1, Claims, 段落 [0018], Examples & DE 102012015825 A1 & FR 2979069 A1 & KR 10-2013-0020587 A & CN 103042464 A & TW 201313851 A	1-6