(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
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/178476 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/JP2015/064723

(22) 国際出願日: 2015 年 5 月 22 日(22.05.2015)

(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 2014-106113 2014 年 5 月 22 日(22.05.2014) JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 花野 真之(HANANO Masayuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 三嶋 公二(MISHIMA Kouji); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 深沢 正人(FUKASAWA Masato); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 桜井 治彰(SAKURAI Haruaki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 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, 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.

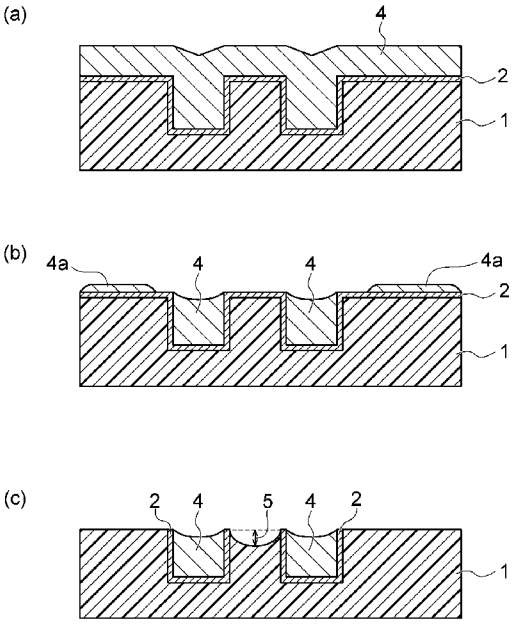
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) **Title**: POLISHING SOLUTION FOR METAL FILMS, AND POLISHING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称 : 金属膜用研磨液及びそれを用いた研磨方法

[図2]



(57) **Abstract**: This polishing solution for metal films includes: a methacrylic-acid-based polymer having a weight average molecular weight of at least 20,000; polishing particles; and an aqueous solvent.

(57) 要約: 重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマ、研磨粒子、及び、水系溶媒を含有する、金属膜用研磨液。

WO 2015/178476 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 金属膜用研磨液及びそれを用いた研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属膜用研磨液、及び、それを用いた研磨方法に関する。具体的には、本発明は、半導体デバイスの配線形成工程等における研磨に使用される金属膜用研磨液、及び、その金属膜用研磨液を用いた研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路（以下、場合により「ＬＳＩ」と記す。）の高集積化又は高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下、場合により「ＣＭＰ」と記す。）法もその一つであり、ＣＭＰは、ＬＳＩ製造工程（特に、多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成等）において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第４９４４８３６号明細書（特許文献１）に開示されている。

[0003] また、最近は、ＬＳＩを高性能化するために、配線材料となる導電性物質として銅及び銅合金の利用が試みられている。しかし、銅及び銅合金は、従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。

[0004] そこで、あらかじめ表面に凹部（溝部）及び凸部が形成してある絶縁膜上に銅又は銅合金の薄膜を堆積して溝部を埋め込み、次いで、凹部以外の前記薄膜（凸部上に堆積した前記薄膜等）をＣＭＰにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平２－２７８８２２号公報（特許文献２）に開示されている。

[0005] 銅又は銅合金等の金属配線を研磨する金属ＣＭＰの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨布（研磨パッド）を貼り付け、研磨布表面を金属膜用研磨液で浸しながら、基板の金属膜を形成した面を研磨布の表面

に押し付けて、研磨布の裏面から所定の圧力（以下、「研磨圧力」と記す。）を金属膜に加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との相対的機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

[0006] ＣＭＰに用いられる金属膜用研磨液は、一般的には、酸化剤、研磨粒子及び水を含有し、必要に応じて、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤等が研磨液に更に添加される。酸化剤を含有する研磨液を用いたＣＭＰでは、まず、酸化剤によって金属膜表面を酸化して酸化層を形成し、その酸化層を研磨粒子によって削り取ることが、基本的なメカニズムであると考えられている。このようなＣＭＰにおいては、凹部の金属膜表面の酸化層は、研磨布にあまり触れず、研磨粒子による削り取りの効果が及ばないので、ＣＭＰの進行とともに凸部の金属膜の酸化層が除去されて基板表面は平坦化される。この詳細については、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌の第１３８巻１１号（１９９１年発行）、３４６０～３４６４頁（非特許文献１）に開示されている。

[0007] ＣＭＰによる研磨速度を高める方法として、金属膜用研磨液に酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。研磨粒子によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解（以下、「エッチング」と記す。）させると、研磨粒子による削り取りの効果が増すと解釈される。この場合、酸化金属溶解剤の添加によりＣＭＰによる研磨速度は向上するが、一方、凹部の金属膜表面の酸化層がエッチングされて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面が更に酸化され、これが繰り返されると、凹部の金属膜のエッチングが進行してしまう。このため、研磨後に、埋め込まれた金属配線の表面の中央部分が皿のように窪む現象（以下、「ディッシング」と記す。）が発生し、平坦化効果が損なわれる。

[0008] これを防ぐために、金属膜用研磨液に保護膜形成剤が更に添加される場合がある。保護膜形成剤は、金属膜表面の酸化層上に保護膜を形成し、酸化層がエッチングされるのを防止するものである。この保護膜には、研磨粒子により容易に削り取ることが可能であり、且つ、ＣＭＰによる研磨速度を低下

させないことが望まれる。

[0009] 金属膜のディッシング及びエッチングを抑制し、信頼性の高いＬＳＩ配線を形成するために、酸化金属溶解剤として、グリシン等のアミノ酢酸、又は、アミド硫酸を含有し、保護膜形成剤としてベンゾトリアゾールを含有する金属膜用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は、例えば特開平８－８３７８０号公報（特許文献３）に記載されている。

[0010] 銅又は銅合金等のダマシン配線形成、タングステン等のプラグ配線形成などの金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜の研磨速度も大きい場合には、配線の間にある層間絶縁膜の厚みが薄くなる現象（以下、「配線間エロージョン」と記す。）が発生し、平坦性が悪化する。その結果、配線抵抗の増加等の問題が生じてしまうので、配線間エロージョンは、可能な限り小さくすることが要求される。

[0011] 一方、銅又は銅合金等の金属配線の下層には、層間絶縁膜中への金属の拡散防止、及び、密着性向上のためのバリア導体層（バリア金属層。以下、「バリア層」という。）として、タンタル、タンタル合金、窒化タンタル等の導体からなる層が形成される。したがって、銅又は銅合金等の金属配線を埋め込む配線部以外では、露出したバリア層をＣＭＰにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層の導体は、銅又は銅合金に比べ硬度が高いために、銅又は銅合金用の研磨材料を組み合わせても充分な研磨速度が得られず、且つ、被研磨面の平坦性が悪くなる場合が多い。そこで、金属配線を研磨する第１の研磨工程、及び、バリア層を研磨する第２の研磨工程からなる２段研磨方法が検討されている。

[0012] また、前記２段研磨方法では、バリア層を研磨する第２の研磨工程において、被研磨面の平坦化のため、層間絶縁膜を余分に研磨するオーバー研磨工程を要求される場合がある。前記層間絶縁膜としては、例えば、二酸化珪素膜等の酸化珪素膜；低誘電率（Ｌｏｗ－ｋ）膜であるオルガノシリケートグラス膜；全芳香環系低誘電率（Ｌｏｗ－ｋ）膜が挙げられる。

[0013] 図１に、一般的なダマシンプロセスによる配線形成に関する断面模式図を

示す。図１の（ａ）は研磨前の状態を示す。研磨前の被研磨対象は、凹部（溝部）を含む凹凸が表面に形成された層間絶縁膜１と、層間絶縁膜１の表面凹凸に追従するように形成されたバリア層２と、凹凸を埋めるように堆積された銅又は銅合金の導電性物質層（金属配線層）３とを有する。

[0014] まず、図１の（ｂ）に示すように、金属配線研磨用の研磨液で、バリア層２が露出するまで導電性物質層３を研磨する。次に、図１の（ｃ）に示すように、バリア層研磨用の研磨液で、層間絶縁膜１の凸部が露出するまで研磨する。

[0015] このようなバリア層研磨用の研磨液として、酸化剤と、金属表面に対する保護膜形成剤と、酸と、水とを含み、ｐＨが３以下であり、前記酸化剤の濃度が０．０１～３質量％である化学機械研磨用研磨剤が提案されている（例えば、再公表特許第０１／１３４１７号参照（特許文献４））。

[0016] 前記２段研磨方法において、導電性物質層３を金属配線研磨用の研磨液で研磨する第１の研磨工程の後、金属配線の周辺部に導電性物質の残渣が発生する場合がある。例えば、酸化剤として過硫酸アンモニウム（ペルオキソ二硫酸アンモニウム）を含む研磨液を第１の研磨工程で用いた場合、この導電性物質の残渣は顕著に現れる（例えば、特開２００７－３３５５３１号公報参照（特許文献５））。

[0017] 図２を用いて導電性物質の残渣について説明する。図２は、金属配線（銅配線等）付きパターン基板のパターン部（金属配線部と層間絶縁膜部とが並んだパターン部（配線形成部））、導電性物質（配線用金属）の残渣、及び、配線間エロージョンを示す断面模式図である。図２の（ａ）は研磨前の状態を示す。研磨前の被研磨対象は、凹部（溝部）を含む凹凸が表面に形成された層間絶縁膜１と、層間絶縁膜１の表面の凹凸に追従するように形成されたバリア層２と、凹凸を埋めるように堆積された導電性物質層４とを有する。図２の（ｂ）に示すように、導電性物質の残渣４ａは金属配線と金属配線の間の部分の上部（例えば、図２の（ｂ）の導電性物質層４と導電性物質層４の間の部分）には発生せず、周辺に金属配線が無いフィールド部分には導

電性物質の残渣４ａが発生する状態となる。

先行技術文献

特許文献

[0018] 特許文献1：米国特許第４９４４８３６号明細書

特許文献2：特開平２－２７８８２２号公報

特許文献3：特開平８－８３７８０号公報

特許文献4：再公表特許第０１／１３４１７号

特許文献5：特開２００７－３３５５３１号公報

非特許文献

[0019] 非特許文献1：ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌、第１３８巻１１号（１９９１年発行）、３４６０～３４６４頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0020] 図２の（ａ）に示すように、導電性物質層４を研磨する第１の研磨工程を行った後、図２の（ｂ）に示すように、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣４ａが発生し、且つ、金属配線と金属配線の間の部分には導電性物質の残渣が発生していない基板が得られる。この基板を用いて第２の研磨工程の研磨（バリア層２の研磨）を行う場合、周辺に金属配線が無いフィールド部分（金属配線を有する配線形成部の周辺部）では、導電性物質の残渣４ａが存在するためにバリア層２の研磨の進行が遅れるが、金属配線と金属配線の間の部分では、研磨開始と同時にバリア層２が研磨される。そのため、図２の（ｃ）に示すように、金属配線と金属配線の間の部分が過剰に研磨される配線間エロージョン５が発生する。

[0021] これに対し、バリア層を研磨する第２の研磨工程で用いる研磨液において多量の酸化剤を用いることで、周辺に金属配線が無いフィールド部分の導電性物質の残渣を速やかに除去し、配線間エロージョンを低減することが可能である場合がある。しかし、このような研磨液を用いた場合、金属配線の研

磨速度が上昇するため、ディッシングが更に大きくなる問題がある。

[0022] 本発明は、前記の課題に鑑み、配線間エロージョンの発生を抑制しつつディッシングも抑制可能な金属膜用研磨液、及び、それを用いた研磨方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0023] 本発明者らは、配線間エロージョンを低減しつつディッシングを抑制するためには、周辺に金属配線が無いフィールド部分にある導電性物質の残渣に対する研磨速度は高いが、凹部の金属配線部に対する研磨速度が小さい研磨を達成可能な添加剤を用いることが有効であることに着想し、特定のポリマを添加剤として使用した場合にこれを達成できることを見いだした。

[0024] すなわち、本発明は、（１）重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマ、研磨粒子、及び、水系溶媒を含有する、金属膜用研磨液に関する。

[0025] 本発明の金属膜用研磨液によれば、配線間エロージョンの発生を抑制しつつディッシングも抑制できる。また、本発明の金属膜用研磨液によれば、層間絶縁膜に対する良好な研磨速度を維持しながら配線間エロージョンの発生を抑制しつつディッシングも抑制可能であり、平坦性が高い被研磨面を得ることができる。

[0026] また、本発明は、（２）酸成分を更に含有する、前記（１）記載の金属膜用研磨液に関する。

[0027] また、本発明は、（３）金属配線の周辺部に導電性物質の残渣が発生し、且つ、金属配線と金属配線の間の部分には導電性物質の残渣が発生していない基体を化学機械研磨するための研磨液である、前記（１）又は（２）記載の金属膜用研磨液に関する。

[0028] また、本発明は、（４）前記メタクリル酸系ポリマが、メタクリル酸のホモポリマ、及び、メタクリル酸と当該メタクリル酸と共重合可能なモノマとのコポリマからなる群より選択される少なくとも１種である、前記（１）～（３）のいずれかに記載の金属膜用研磨液に関する。

[0029] また、本発明は、（５）前記研磨粒子が、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも１種を含有する、前記（１）～（４）のいずれかに記載の金属膜用研磨液に関する。

[0030] また、本発明は、（６）トリアゾール骨格を有する化合物を更に含有する、前記（１）～（５）のいずれかに記載の金属膜用研磨液に関する。

[0031] また、本発明は、（７）有機溶媒を更に含有する、前記（１）～（６）のいずれかに記載の金属膜用研磨液に関する。

[0032] また、本発明は、（８）酸化剤を更に含有する、前記（１）～（７）のいずれかに記載の金属膜用研磨液に関する。

[0033] また、本発明は、（９）第１の液と第２の液とに分けて保存されると共に前記第１の液と前記第２の液とを混合して用いられる研磨液であって、前記第１の液が前記メタクリル酸系ポリマ、前記研磨粒子及び水系溶媒を含み、前記第２の液が前記酸化剤を含む、前記（８）に記載の金属膜用研磨液に関する。

[0034] また、本発明は、（１０）前記第１の液が、トリアゾール骨格を有する化合物を更に含む、前記（９）に記載の金属膜用研磨液に関する。

[0035] また、本発明は、（１１）ｐＨが２．０以上３．５以下である、前記（１）～（１０）のいずれかに記載の金属膜用研磨液に関する。

[0036] また、本発明は、（１２）凹部及び凸部を含む表面を有する層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜の前記表面に沿って前記層間絶縁膜を被覆するバリア層と、前記凹部を充填して前記バリア層を被覆する導電性物質層と、を有する基体の前記導電性物質層を研磨して前記バリア層における前記凸部上の部分を露出させる第１の研磨工程と、前記（１）～（１１）のいずれかに記載の金属膜用研磨液を用いて、前記第１の研磨工程で露出した前記バリア層の前記部分を研磨して前記層間絶縁膜の前記凸部を露出させる第２の研磨工程と、を含む、研磨方法に関する。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマを金属膜用研磨液が含有することによって、配線間エロージョンの発生を抑制しつつディッシングも抑制することができる。本発明によれば、導電性物質の残渣を有する基体（例えば、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣を有する基体）を研磨する場合に、配線間エロージョンの発生を抑制しつつディッシングも抑制することが可能であり、例えば、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣が発生し、且つ、金属配線と金属配線の間の部分には導電性物質の残渣が発生していない基体を研磨する場合に、配線間エロージョンの発生を抑制しつつディッシングも抑制することができる。また、本発明によれば、重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマを用いることによって、層間絶縁膜に対する良好な研磨速度を維持しながら、配線間エロージョンの発生を抑制しつつ、ディッシングも抑制した被研磨面の平坦性が高い金属膜用研磨液、及び、それを用いた研磨方法を提供することができる。

[0038] 本発明によれば、半導体デバイスの配線形成工程等における研磨への研磨液の応用を提供することができる。本発明によれば、金属膜の研磨への研磨液の応用を提供することができる。本発明によれば、導電性物質の残渣を有する基体（例えば、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣を有する基体）の研磨への研磨液の応用を提供することが可能であり、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣が発生し、且つ、金属配線と金属配線の間の部分には導電性物質の残渣が発生していない基体の研磨への研磨液の応用を提供することができる。本発明によれば、配線密度が５０％以上である配線形成部を有する基体の研磨への研磨液の応用を提供することができる。本発明によれば、導電性物質とバリア金属（バリア層の構成材料）とを有する被研磨面の研磨への研磨液の応用を提供することができる。本発明によれば、導電性物質と、バリア金属（バリア層の構成材料）と、層間絶縁材料（層間絶縁膜の構成材料）とを有する被研磨面の研磨への研磨液の応用を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]図１は、ダマシンプロセスによる配線形成に関する断面模式図である。

[図2]図２は、金属配線付きパターン基板のパターン部、導電性物質の残渣、及び、配線間エロージョンを示す断面模式図である。

[図3]図３は、銅配線付きパターン基板のストライプ状パターン部の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0040] 本明細書において、「工程」との用語には、独立した工程が含まれるだけではなく、他の工程と明確に区別できない工程であってその工程において所期の目的が達成されうる工程も含まれる。また、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。さらに、研磨液中の各成分の含有量は、研磨液中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、研磨液中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「Ａ又はＢ」とは、Ａ及びＢのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。

[0041] 以下、本実施形態の金属膜用研磨液、及び、当該金属膜用研磨液を用いた基体（基板等）の研磨方法の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0042] ＜金属膜用研磨液＞

本実施形態の金属膜用研磨液（以下、場合により、単に「研磨液」ともいう。）は、重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマと、研磨粒子と、水系溶媒とを含有する。このような研磨液は、導電性物質の残渣を有する基体を化学機械研磨するために好適に用いることが可能であり、２段研磨方法における第２の研磨工程に好適に用いることができる。

[0043] 本実施形態の金属膜用研磨液によれば、配線間エロージョンの発生を抑制しつつディッシングも抑制できる。また、本実施形態の金属膜用研磨液によれば、層間絶縁膜に対する良好な研磨速度を維持しながら配線間エロージョンの発生を抑制しつつ、ディッシングも抑制可能であり、平坦性が高い被研磨面を得ることができる。さらに、本実施形態によれば、酸化剤、金属防食

剤等を用いることにより、前記の効果に加えて、導電性物質層（金属配線層）及びバリア層に対する良好な研磨速度を得ることが可能である。これにより、２段研磨方法における第２の研磨工程に更に適した金属膜用研磨液を得ることができる。

[0044] 本実施形態の金属膜用研磨液の製造方法は、少なくともメタクリル酸を含むモノマ成分を溶液中で重合させて、重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマを得る工程と、重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマと、研磨粒子とを混合して研磨液を得る研磨液調製工程と、を備える。研磨液調製工程では、重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマと、研磨粒子と、水系溶媒とを混合して研磨液を得てもよい。

[0045] それぞれの工程における「重合」及び「混合」の操作については、当業者であれば適宜実施することができる。以下、各工程で用いられる化合物等について詳述する。

[0046] （メタクリル酸系ポリマ）

本実施形態の金属膜用研磨液は、重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマを含有することを特徴とする。重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマは、重量平均分子量２０，０００未満のポリマと比較して脆弱な金属反応層（銅反応層等）を形成するため、研磨速度が速く、且つ、従来の研磨液（酸化剤を多量に含んだ研磨液等）と比較してディッシングを抑制することができると推定される。そのため、このようなメタクリル酸系ポリマを用いることにより、配線間エロージョンを抑制しつつディッシングも低減することが可能となると推定される。

[0047] メタクリル酸系ポリマは、メタクリル酸に由来する構造単位を有するポリマであり、少なくともメタクリル酸を含むモノマ成分を重合させることにより得ることができる。本実施形態のメタクリル酸系ポリマの合成方法としては、水溶性の重合開始剤を用いる場合と、メタクリル酸を含むモノマ成分に溶解する重合開始剤を用いる場合の２種類の方法がある。後者の場合（メタ

クリル酸を含むモノマ成分に溶解する重合開始剤を用いる場合）は、まず、メタクリル酸を含むモノマ成分に前記重合開始剤を一旦溶解させ、その後、前記重合開始剤を溶解させたモノマ成分（メタクリル酸を含むモノマ成分）を水系溶媒中に滴下することで、重合開始剤を水系溶媒に溶解させつつポリマを得ることができる。

[0048] また、前記メタクリル酸系ポリマとしては、配線間エロージョンの発生を抑制しつつディッシングを抑制する効果が更に好適に得られる観点から、メタクリル酸のホモポリマ（メタクリル酸の単独重合体）、及び、メタクリル酸と当該メタクリル酸と共重合可能なモノマとのコポリマ（共重合体）からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。メタクリル酸系ポリマは、１種類を単独で又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0049] メタクリル酸系ポリマがメタクリル酸と当該メタクリル酸と共重合可能なモノマとのコポリマである場合、モノマ全量に対するメタクリル酸の割合は、好ましくは４０モル％以上１００モル％未満、より好ましくは５０モル％以上１００モル％未満、更に好ましくは６０モル％以上１００モル％未満、特に好ましくは７０モル％以上１００モル％未満、極めて好ましくは８０モル％以上１００モル％未満、非常に好ましくは９０モル％以上１００モル％未満である。前記メタクリル酸の割合が４０モル％以上であることにより、配線間エロージョンの発生を効果的に抑制し、被研磨面の平坦性を高めやすくなる。

[0050] メタクリル酸系ポリマの重量平均分子量は、２０，０００以上である。重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマを含有する研磨液を用いることにより、導電性物質の残渣を有する基体（例えば、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣を有する基体）を研磨する場合に、配線間エロージョンの発生を効果的に抑制して被研磨面の平坦性を高めることが可能であり、例えば、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣が発生し、且つ、金属配線と金属配線の間の部分には導電性

物質の残渣が発生していない基体（基板等）のバリア層を研磨する場合に、配線間エロージョンの発生を効果的に抑制して被研磨面の平坦性を高めることができる。メタクリル酸系ポリマの重量平均分子量の下限は、配線間エロージョンの発生を抑制しつつディッシングを抑制する効果が更に好適に得られる観点から、好ましくは２５，０００以上、より好ましくは３０，０００以上、更に好ましくは４０，０００以上、特に好ましくは５０，０００以上である。また、前記重量平均分子量の上限は、特に限定されるものではないが、溶解性に優れる観点から、５００万以下であることが好ましい。また、合成のしやすさ、分子量制御の容易さ等の観点から、前記重量平均分子量は１００万以下であることが好ましく、水への溶解性に優れ、添加量の自由度が上がる観点から、１００，０００以下であることがより好ましい。

[0051] メタクリル酸系ポリマの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、ポリアクリル酸ナトリウムの検量線を用いて測定することができる。具体的には、例えば、下記のような測定条件（「ｍＬ」等のＬはリットルを表す。以下同じ。）にて、ポリマーラボラトリー社製のポリアクリル酸ナトリウム標準物質で作成した検量線を用い、サイズ排除クロマトグラフ法で測定することができる。

カラム：昭和電工株式会社製　Ｓｈｏｄｅｘ　Ａｓａｈｉｐａｋ　ＧＳ－５２０ＨＱ＋６２０ＨＱ

ポンプ：株式会社日立製作所製　Ｌ－７１０００

溶離液：５０ｍＭ－Na_2HPO_4　ａｑ．／CH_3CN＝９０／１０（ｖ／ｖ）

流速：０．６ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：株式会社日立製作所製　Ｌ－３３００型示差屈折計

データ処理：株式会社日立製作所製　Ｄ－２５２０型ＧＰＣインデグレーター

試料濃度：１０ｍｇ／ｍＬ

注入量：５μＬ

[0052] 前記メタクリル酸と共重合可能なモノマとしては、アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、チグリック酸、２－トリフルオロメチルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルコン酸等のカルボン酸類；２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル等の、アクリル酸系エステル類及びメタクリル酸系エステル類；これらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルキルアミン塩等の塩などが挙げられる。適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板等の基板である場合は、アルカリ金属による汚染が望ましくないため、酸又はそのアンモニウム塩が好ましい。基体がガラス基板等の基板である場合はその限りではない。

[0053] 前記の通り、メタクリル酸系ポリマを与えるモノマ成分においてメタクリル酸の含有量が多い方が配線間エロージョンの発生の低減には有効である。

[0054] メタクリル酸系ポリマの含有量（配合量）は、下記の範囲が好ましい。メタクリル酸系ポリマの含有量は、配線間エロージョンの発生を効果的に抑制し、被研磨面の平坦性を高めやすくなる観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）１００ｇに対して、好ましくは０．００１ｇ以上、より好ましくは０．０１ｇ以上、更に好ましくは０．１ｇ以上である。メタクリル酸系ポリマの含有量は、配線間エロージョンの発生を抑制しつつ、研磨液に含まれる研磨粒子の安定性を維持して研磨粒子の分散性を良好にしやすくなる観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）１００ｇに対して、好ましくは１５ｇ以下、より好ましくは５ｇ以下、更に好ましくは１ｇ以下である。これらの観点から、メタクリル酸系ポリマの含有量は、研磨液の総質量（全成分の総量）１００ｇに対して、好ましくは０．００１～１５ｇ、より好ましくは０．０１～５ｇ、更に好ましくは０．１～１ｇである。

[0055] （研磨粒子）

本実施形態の金属膜用研磨液は、バリア層及び層間絶縁膜に対する良好な研磨速度を得る観点から、研磨粒子を含有する。用いることのできる研磨粒子の構成成分としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも１種である。研磨粒子は、１種類を単独で又は２種類以上を混合して用いることができる。前記変性物は、例えば、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア等を含有する研磨粒子の表面をアルキル基、アニオン基又はカチオン基で変性したものである。

[0056] 研磨粒子の表面をアルキル基で変性する方法としては、特に制限はないが、研磨粒子の表面に存在する水酸基と、アルキル基を有するアルコキシシランとを反応させる方法等が挙げられる。アルキル基を有するアルコキシシランとしては、特に制限はないが、モノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン等が挙げられる。反応方法としては、特に制限はない。例えば、研磨粒子とアルコキシシランとを含む研磨液を室温においても反応するが、反応を加速するために加熱してもよい。

[0057] 研磨粒子としては、研磨粒子の表面にアニオン基又はカチオン基を修飾した研磨粒子を用いてもよい。アニオン基又はカチオン基を修飾することで、研磨粒子の表面電位がマイナスチャージ又はプラスチャージとなるため、研磨液のｐＨ変化による研磨粒子の凝集を抑制することができる。修飾するアニオン基の種類としては、スルホン酸修飾、アルミン酸修飾等が挙げられる。修飾するカチオン基の種類としては、アミン系化合物等が挙げられる。

[0058] 前記研磨粒子は、研磨液中での分散安定性が良く、ＣＭＰにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数が少ない観点から、シリカ及びアルミナからなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、コロイダルシリカ及びコロイダルアルミナからなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい

。研磨粒子の平均粒径は、研磨液中での分散安定性が良く、ＣＭＰにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数が少ない観点から、２００ｎｍ以下が好ましく、１２０ｎｍ以下がより好ましく、１００ｎｍ以下が更に好ましい。

[0059] 前記研磨粒子の中でも、研磨液中での分散安定性が良く、ＣＭＰにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数が少ない観点から、平均粒径が２００ｎｍ以下のコロイダルシリカ、及び、平均粒径が２００ｎｍ以下のコロイダルアルミナからなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、平均粒径が１２０ｎｍ以下のコロイダルシリカ、及び、平均粒径が１２０ｎｍ以下のコロイダルアルミナからなる群より選択される少なくとも１種がより好ましく、平均粒径が１００ｎｍ以下のコロイダルシリカ、及び、平均粒径が１００ｎｍ以下のコロイダルアルミナからなる群より選択される少なくとも１種が更に好ましい。

[0060] 研磨粒子の「平均粒径」とは、研磨粒子の平均二次粒径を意味する。前記平均粒径は、研磨液を動的光散乱式粒度分布計（例えば、ＣＯＵＬＴＥＲ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ社製の商品名：ＣＯＵＬＴＥＲ Ｎ４ ＳＤ）で測定したＤ５０の値（体積分布のメジアン径、累積中央値）をいう。

[0061] 具体的には、平均粒径は下記の手順により測定できる。まず、研磨液を１００μＬ程度量り取り、研磨粒子の含有量が０．０５質量％前後（測定時透過率（Ｈ）が６０～７０％である含有量）になるようにイオン交換水で希釈して希釈液を得る。そして、希釈液を動的光散乱式粒度分布計の試料槽に投入し、Ｄ５０として表示される値を読み取ることにより、平均粒径を測ることができる。

[0062] また、導電性物質層（金属配線層）、バリア層及び層間絶縁膜の研磨速度に更に優れる観点から、前記研磨粒子は、一次粒子が平均２粒子未満しか凝集していない粒子が好ましく、一次粒子が平均１．２粒子未満しか凝集していない粒子がより好ましい。すなわち、研磨粒子の平均会合度は、２未満が好ましく、１．２未満がより好ましい。平均会合度の上限は、使用する研磨

粒子の平均一次粒径によって異なり、前記で説明した範囲に平均二次粒径が入っていればよいと考えられる。なお、前記の平均会合度は、平均二次粒径と平均一次粒径を求め、その比（平均二次粒径／平均一次粒径）として得ることができる。

[0063] 前記平均一次粒径の測定方法としては、公知の透過型電子顕微鏡（例えば株式会社日立製作所製のＨ－７１００ＦＡ）により測定することができる。例えば、前記電子顕微鏡を用いて、粒子の画像を撮影し、所定数の任意の粒子について二軸平均一次粒径を算出し、これらの平均値を求める。粒度分布が広い場合、前記所定数は、平均値が安定する数量とするべきである。研磨粒子としてコロイダルシリカ又はコロイダルアルミナを用いる場合、一般的に粒径がそろっているため、測定する粒子数は例えば２０粒子程度でよい。

[0064] 具体的には、選択した粒子に外接すると共にその長径が最も長くなるように配置した長方形（外接長方形）を導く。そして、その外接長方形の長径をＬ、短径をＢとして、（Ｌ＋Ｂ）／２として一粒子の二軸平均一次粒径を算出する。この作業を任意の２０粒子に対して実施し、得られた値の平均値を、本実施形態における二軸平均一次粒径（Ｒ１）という。この操作はコンピュータプログラムで自動化することも可能である。

[0065] 研磨粒子の平均粒度分布の標準偏差は、１０ｎｍ以下であることが好ましく、５ｎｍ以下であることがより好ましい。平均粒度分布の標準偏差がこれらの範囲を満たし、且つ、平均粒径が前記範囲を満たすことが好ましい。研磨液中の研磨粒子をＣＯＵＬＴＥＲ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ社製のＣＯＵＬＴＥＲ　Ｎ４ＳＤに投入し、粒度分布のチャートにより粒度分布の標準偏差の値を得ることができる。

[0066] 研磨粒子の含有量（配合量）は、下記の範囲が好ましい。研磨粒子の含有量は、被研磨膜の研磨速度を良好にする観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）１００ｇに対して、好ましくは０．０１ｇ以上、より好ましくは０．０２ｇ以上、更に好ましくは０．０５ｇ以上、特に好ましくは０．１ｇ以上、極めて好ましくは０．５ｇ以上、非常に好ましくは１ｇ以上である。研

磨粒子の含有量は、研磨傷（スクラッチ）の発生を抑制しやすくなる観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）１００ｇに対して、好ましくは５０ｇ以下、より好ましくは３０ｇ以下、更に好ましくは２０ｇ以下、特に好ましくは１０ｇ以下、極めて好ましくは８ｇ以下、非常に好ましくは５ｇ以下である。これらの観点から、研磨粒子の含有量は、研磨液の総質量（全成分の総量）１００ｇに対して、好ましくは０．０１～５０ｇ、より好ましくは０．０２～３０ｇ、更に好ましくは０．０５～２０ｇ、特に好ましくは０．１～１０ｇ、極めて好ましくは０．５～８ｇ、非常に好ましくは１～５ｇである。

[0067]（酸成分）

本実施形態の金属膜用研磨液は、金属配線（酸化剤により酸化された金属配線等）及びバリア金属の溶解を促進し、研磨速度を更に向上させることができる観点から、酸成分（水系溶媒の酸成分）を含有することが好ましい。本実施形態で用いられる酸成分としては、バリア金属又は金属配線（酸化されたバリア金属又は金属配線等）を水に溶解させることができれば特に制限はないが、有機酸、当該有機酸のエステル、前記有機酸の塩、無機酸、当該無機酸の塩、過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、クロム酸等が挙げられる。

[0068] 有機酸としては、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、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、３－メチルフタル酸、４－メチルフタル酸、３－アミノフタル酸、４－アミノフタル酸、３－ニトロフタル酸、４－ニトロフタル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ｐ－フェノールスルホン酸、メチルスルホン酸、乳酸、イタコン酸、キナルジン酸等が挙げられる。前記有機酸のエステルとしては、酢酸エチル

、乳酸エチル等が挙げられる。前記有機酸の塩としては、前記有機酸のアンモニウム塩；前記有機酸と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等との塩などが挙げられる。

[0069] 無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。前記無機酸の塩としては、前記無機酸のアンモニウム塩等が挙げられる。

[0070] ただし、例えば、研磨する基体が、集積回路用素子を含むシリコン基板等の基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、前記酸成分の塩としては、有機酸とアルカリ金属、アルカリ土類金属又はハロゲン化物との塩以外の塩が好ましい。

[0071] 前記酸成分の中では、実用的な研磨速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できる観点から、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸、アジピン酸、フタル酸、グリコール酸及びコハク酸からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。また、酸成分は、１種類を単独で又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0072] 酸成分の含有量（配合量）は、下記の範囲が好ましい。酸成分の含有量は、導電性物質層（金属配線層）及びバリア層の研磨速度を更に良好にする観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）１００ｇに対して、好ましくは０．００１ｇ以上、より好ましくは０．００２ｇ以上、更に好ましくは０．００５ｇ以上、特に好ましくは０．０１ｇ以上、極めて好ましくは０．０５ｇ以上、非常に好ましくは０．１ｇ以上である。酸成分の含有量は、エッチングを抑制し被研磨面の荒れを低減しやすくなる観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）１００ｇに対して、好ましくは２０ｇ以下、より好ましくは１０ｇ以下、更に好ましくは５ｇ以下、特に好ましくは１ｇ以下、極めて好ましくは０．５ｇ以下、非常に好ましくは０．３ｇ以下である。これらの観点から、酸成分の含有量は、研磨液の総質量（全成分の総量）１００ｇに対して、好ましくは０．００１～２０ｇ、より好ましくは０．００２～１０ｇ、更に好ましくは０．００５～５ｇ、特に好ましくは０．０１～１ｇ、極めて好ましくは０．０５～０．５ｇ、非常に好ましくは０．１～０．３ｇであ

る。

[0073] （金属防食剤）

本実施形態の金属膜用研磨液は、金属防食剤を更に含有することができる。金属防食剤としては、特に制限はなく、金属に対する防食作用を有する化合物として従来公知のものがいずれも使用可能である。金属防食剤としては、具体的には、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、ピラゾール化合物、ピリミジン化合物、イミダゾール化合物、グアニジン化合物、チアゾール化合物、テトラゾール化合物、トリアジン化合物及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選択される少なくとも１種を用いることができる。ここで、「化合物」とは、その骨格を有する化合物の総称であり、例えば、「トリアゾール化合物」とは、トリアゾール骨格を有する化合物を意味する。本実施形態の金属膜用研磨液に用いる金属防食剤としては、トリアゾール化合物（トリアゾール骨格を有する化合物）が好ましい。

[0074] トリアゾール化合物としては、例えば、１，２，３－トリアゾール、１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－１Ｈ－１，２，４－トリアゾール、ベンゾトリアゾール、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール、１－ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、２，３－ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、４－ヒドロキシベンゾトリアゾール、４－カルボキシ－１Ｈ－ベンゾトリアゾール、４－カルボキシ－１Ｈ－ベンゾトリアゾールメチルエステル（別名：１Ｈ－ベンゾトリアゾール－４－カルボン酸メチル）、４－カルボキシ－１Ｈ－ベンゾトリアゾールブチルエステル（別名：１Ｈ－ベンゾトリアゾール－４－カルボン酸ブチル）、４－カルボキシ－１Ｈ－ベンゾトリアゾールオクチルエステル（別名：１Ｈ－ベンゾトリアゾール－４－カルボン酸オクチル）、５－ヘキシルベンゾトリアゾール、（１，２，３－ベンゾトリアゾリル－１－メチル）（１，２，４－トリアゾリル－１－メチル）（２－エチルヘキシル）アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス［（１－ベンゾトリアゾリル）メチル］ホスホン酸、３Ｈ－１，２，３－トリアゾロ［４，５－ｂ］ピリジン－３－オール、１Ｈ－１，２，３－ト

リアゾロ［４，５－ｂ］ピリジン、１－アセチル－１Ｈ－１，２，３－トリアゾロ［４，５－ｂ］ピリジン、３－ヒドロキシピリジン、１，２，４－トリアゾロ［１，５－ａ］ピリミジン、１，３，４，６，７，８－ヘキサヒドロ－２Ｈ－ピリミド［１，２－ａ］ピリミジン、２－メチル－５，７－ジフェニル－［１，２，４］トリアゾロ［１，５－ａ］ピリミジン、２－メチルサルファニル－５，７－ジフェニル－［１，２，４］トリアゾロ［１，５－ａ］ピリミジン、及び、２－メチルサルファニル－５，７－ジフェニル－４，７－ジヒドロ－［１，２，４］トリアゾロ［１，５－ａ］ピリミジンが挙げられる。なお、一分子中にトリアゾール骨格とそれ以外の骨格とを有する場合には、トリアゾール化合物と分類するものとする。

[0075] ピリジン化合物としては、例えば、ピリジン、８－ヒドロキシキノリン、プロチオナミド、２－ニトロピリジン－３－オール、ピリドキサミン、ニコチンアミド、イプロニアジド、イソニコチン酸、ベンゾ［ｆ］キノリン、２，５－ピリジンジカルボン酸、４－スチリルピリジン、アナバシン、４－ニトロピリジン－１－オキシド、ピリジン－３－酢酸エチル、キノリン、２－エチルピリジン、キノリン酸、アレコリン、シトラジン酸、ピリジン－３－メタノール、２－メチル－５－エチルピリジン、２－フルオロピリジン、ペンタフルオロピリジン、６－メチルピリジン－３－オール、及び、ピリジン－２－酢酸エチルが挙げられる。

[0076] ピラゾール化合物としては、例えば、ピラゾール、１－アリル－３，５－ジメチルピラゾール、３，５－ジ（２－ピリジル）ピラゾール、３，５－ジイソプロピルピラゾール、３，５－ジメチル－１－ヒドロキシメチルピラゾール、３，５－ジメチル－１－フェニルピラゾール、３，５－ジメチルピラゾール、３－アミノ－５－ヒドロキシピラゾール、４－メチルピラゾール、Ｎ－メチルピラゾール、３－アミノピラゾール、及び、３－アミノピラゾールが挙げられる。

[0077] ピリミジン化合物としては、例えば、ピリミジン、１，３－ジフェニル－ピリミジン－２，４，６－トリオン、１，４，５，６－テトラヒドロピリミ

ジン、２，４，５，６－テトラアミノピリミジンサルフェイト、２，４，５－トリヒドロキシピリミジン、２，４，６－トリアミノピリミジン、２，４，６－トリクロロピリミジン、２，４，６－トリメトキシピリミジン、２，４，６－トリフェニルピリミジン、２，４－ジアミノ－６－ヒドロキシルピリミジン、２，４－ジアミノピリミジン、２－アセトアミドピリミジン、２－アミノピリミジン、及び、４－アミノピラゾロ［３，４－ｄ］ピリミジンが挙げられる。

[0078] イミダゾール化合物としては、例えば、イミダゾール、１，１’－カルボニルビス－１Ｈ－イミダゾール、１，１’－オキサリルジイミダゾール、１，２，４，５－テトラメチルイミダゾール、１，２－ジメチル－５－ニトロイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、１－（３－アミノプロピル）イミダゾール、１－ブチルイミダゾール、１－エチルイミダゾール、１－メチルイミダゾール、及び、ベンズイミダゾールが挙げられる。

[0079] グアニジン化合物としては、例えば、グアニジン、１，１，３，３－テトラメチルグアニジン、１，２，３－トリフェニルグアニジン、１，３－ジ－ｏ－トリルグアニジン、及び、１，３－ジフェニルグアニジンが挙げられる。

[0080] チアゾール化合物としては、例えば、チアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、及び、２，４－ジメチルチアゾールが挙げられる。

[0081] テトラゾール化合物としては、例えば、テトラゾール、５－メチルテトラゾール、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、及び、１－（２－ジメチルアミノエチル）－５－メルカプトテトラゾールが挙げられる。

[0082] トリアジン化合物としては、例えば、トリアジン、及び、３，４－ジヒドロ－３－ヒドロキシ－４－オキソ－１，２，４－トリアジンが挙げられる。

[0083] 前記金属防食剤は、１種類を単独で又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0084] 前記金属防食剤は、銅系金属等の金属配線に対して保護膜を形成することで、金属配線のエッチングを抑制し被研磨面の荒れを低減しやすくなる作用

を有する。

[0085] このような作用に優れる観点から、前記金属防食剤の中でも、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、イミダゾール化合物、テトラゾール化合物、トリアジン化合物及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、トリアゾール化合物（３Ｈ－１，２，３－トリアゾロ［４，５－ｂ］ピリジン－３－オール、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール、１Ｈ－１，２，３－トリアゾロ［４，５－ｂ］ピリジン、ベンゾトリアゾール等）、３－ヒドロキシピリジン、ベンズイミダゾール、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、３，４－ジヒドロ－３－ヒドロキシ－４－オキソ－１，２，４－トリアジン及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

[0086] 前記金属防食剤の含有量は、被研磨膜に対して良好な研磨速度を得ることができる観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）に対して、０．００１質量％以上であることが好ましく、０．０１質量％以上であることがより好ましく、０．０２質量％以上であることが更に好ましく、０．０５質量％以上であることが特に好ましく、０．１質量％以上であることが極めて好ましい。前記金属防食剤の含有量は、被研磨膜に対して良好な研磨速度を得ることができる観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）に対して、１０質量％以下であることが好ましく、５．０質量％以下であることがより好ましく、０．５質量％であることが更に好ましく、０．３質量％以下であることが特に好ましく、０．２質量％以下であることが極めて好ましい。これらの観点から、前記金属防食剤の含有量は、研磨液の総質量（全成分の総量）に対して、０．００１～１０質量％であることが好ましく、０．０１～５．０質量％であることがより好ましく、０．０２～０．５質量％であることが更に好ましく、０．０５～０．３質量％であることが特に好ましく、０．１～０．２質量％であることが極めて好ましい。

[0087] 本実施形態の金属膜用研磨液における酸成分と金属防食剤との比率（酸成分／金属防食剤）は、エッチング速度と研磨速度とを良好に制御する観点か

ら、質量比で１０／１～１／５の範囲であることが好ましく、７／１～１／５の範囲であることがより好ましく、５／１～１／５の範囲であることが更に好ましく、５／１～１／１の範囲であることが特に好ましい。

[0088] 本実施形態の金属膜用研磨液は、エッチング速度と研磨速度とを良好に制御する観点から、前記酸成分（例えばカルボン酸化合物）と、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、イミダゾール化合物、テトラゾール化合物、トリアジン化合物及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選択される少なくとも１種の金属防食剤とを含有することが好ましい。カルボン酸化合物としては、カルボキシ基を有する化合物であればよく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、２－メチル酪酸、ｎ－ヘキサン酸、３，３－ジメチル酪酸、２－エチル酪酸、４－メチルペンタン酸、ｎ－ヘプタン酸、２－メチルヘキサン酸、ｎ－オクタン酸、２－エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、３－メチルフタル酸、４－メチルフタル酸、３－アミノフタル酸、４－アミノフタル酸、３－ニトロフタル酸、４－ニトロフタル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、イタコン酸、キナルジン酸等が挙げられる。

[0089] 前記酸成分（例えばカルボン酸化合物）と併用する金属防食剤としては、例えば、トリアゾール化合物（３Ｈ－１，２，３－トリアゾロ［４，５－ｂ］ピリジン－３－オール、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール、１Ｈ－１，２，３－トリアゾロ［４，５－ｂ］ピリジン、ベンゾトリアゾール等）、３－ヒドロキシピリジン、ベンズイミダゾール、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、３，４－ジヒドロ－３－ヒドロキシ－４－オキソ－１，２，４－トリアジン及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選ばれる少なくとも１種を用いることができる。

[0090] 本実施形態の金属膜用研磨液は、エッチング速度と研磨速度とを良好に制御する観点から、前記酸成分（例えばカルボン酸化合物）と、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、イミダゾール化合物、テトラゾール化合物、トリ

アジン化合物及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選択される少なくとも１種の金属防食剤との比率（酸成分／金属防食剤）が１０／１～１／５であることが好ましく、前記酸成分（例えばカルボン酸化合物）と、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、イミダゾール化合物、テトラゾール化合物、トリアジン化合物及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選択される少なくとも１種の金属防食剤との比率（酸成分／金属防食剤）が５／１～１／５であることがより好ましく、前記酸成分（例えばカルボン酸化合物）と、トリアゾール化合物（３Ｈ－１，２，３－トリアゾロ［４，５－ｂ］ピリジン－３－オール、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール、１Ｈ－１，２，３－トリアゾロ［４，５－ｂ］ピリジン、ベンゾトリアゾール等）、３－ヒドロキシピリジン、ベンズイミダゾール、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、３，４－ジヒドロ－３－ヒドロキシ－４－オキソ－１，２，４－トリアジン及びヘキサメチレンテトラミンからなる群より選ばれる少なくとも１種の金属防食剤との比率（酸成分／金属防食剤）が５／１～１／１であることが更に好ましい。

[0091]（酸化剤）

本実施形態の金属膜用研磨液は、少なくとも１種の酸化剤（金属酸化剤）を更に含有することが好ましい。研磨液が酸化剤を更に含有することで、導電性物質層（金属層）の研磨速度をより向上させることができる。前記酸化剤としては、特に制限はなく、通常用いられる酸化剤から適宜選択することができる。酸化剤としては、具体的には、過酸化水素、ペルオキソ硫酸塩、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、これらの中でも、過酸化水素が好ましい。酸成分である硝酸は、酸化剤としての作用を有している。酸化剤は、１種類単独で又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0092] 研磨液が酸化剤を含有する場合、酸化剤の含有量は、下記の範囲が好ましい。酸化剤の含有量は、金属の酸化が不充分であることに基づき導電性物質層の研磨速度が低下することを防ぐ観点から、研磨液の総質量（全成分の総

量）に対して、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０２質量％以上であることがより好ましく、０．０５質量％以上であることが更に好ましい。酸化剤の含有量は、被研磨面に荒れが生じることを容易に抑えることができる観点、及び、ディッシングを容易に小さく抑えることができる観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）に対して、５質量％以下であることが好ましく、３質量％以下であることがより好ましい。これらの観点から、酸化剤の含有量は、研磨液の総質量（全成分の総量）に対して、０．０１～５質量％であることが好ましく、０．０２～５質量％であることがより好ましく、０．０５～３質量％であることが更に好ましい。なお、過酸化水素水のように、一般的に水溶液として入手できる酸化剤を用いる場合は、当該水溶液中に含まれる酸化剤の含有量が研磨液において前記範囲になるように調整できる。

[0093] （有機溶媒）

本実施形態の金属膜用研磨液は、有機溶媒を更に含んでいてもよい。有機溶媒の添加により、バリア層の近傍に設けられたバリア層以外の層の濡れ性を向上させることができ、研磨速度をより向上させることができる。前記有機溶媒としては、特に制限はないが、水溶性の溶媒が好ましい。ここで、「水溶性」とは、水１００ｇに対して２５℃において０．１ｇ以上溶解するものとして定義される。

[0094] 前記有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の炭酸エステル溶剤；ブチルラクトン、プロピルラクトン等のラクトン溶剤；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレンオキサイド、エチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテル溶剤；メタノール、エタ

ノール、プロパノール、ｎ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、ｎ－ヘキサノール、イソプロパノール、３－メトキシ－３－メチル－１－ブタノール等のアルコール溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、スルホラン等のその他の有機溶媒などが挙げられる。

[0095] また、有機溶媒はグリコール溶剤の誘導体であってもよい。グリコール溶剤の誘導体としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、エチレング

リコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル等のグリコールジアルキルエーテル溶剤などが挙げられる。

[0096] これらの中でも、有機溶媒は、グリコール溶剤、グリコール溶剤の誘導体、アルコール溶剤及び炭酸エステル溶剤からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、アルコール溶剤であることがより好ましい。有機溶媒は、１種類単独で又は２種類以上を混合して用いることができる。

[0097] 研磨液が有機溶媒を含有する場合、有機溶媒の含有量は、研磨液の基体（基板等）に対する濡れ性が低くなることを防ぐ観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）に対して、０．１質量％以上であることが好ましく、０．２質量％以上であることがより好ましく、０．５質量％以上であることが更に好ましい。有機溶媒の含有量は、研磨液の調製、使用、廃液処理等が容易になる観点から、研磨液の総質量（全成分の総量）に対して、９５質量％以下であることが好ましく、５０質量％以下であることがより好ましく、１０質量％以下であることが更に好ましい。これらの観点から、有機溶媒の含有量は、研磨液の総質量（全成分の総量）に対して、０．１～９５質量％であることが好ましく、０．２～５０質量％であることがより好ましく、０．５～１０質量％であることが更に好ましい。

[0098] （界面活性剤）

本実施形態の金属膜用研磨液は、界面活性剤を更に含有できる。界面活性剤としては、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等の水溶性陰イオン性界面活性剤；ポリオキシエチ

レンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート等の水溶性非イオン性界面活性剤などが挙げられる。これらの中でも、界面活性剤としては、水溶性陰イオン性界面活性剤が好ましい。特に、共重合成分としてアンモニウム塩を用いて得られた高分子分散剤等の水溶性陰イオン性界面活性剤の少なくとも１種を使用することがより好ましい。水溶性非イオン性界面活性剤、水溶性陰イオン性界面活性剤、水溶性陽イオン性界面活性剤等を併用してもよい。界面活性剤は、１種類を単独で又は２種類以上を混合して用いることができる。界面活性剤の含有量は、研磨液の全質量基準で例えば０．０００１～０．１質量％である。

[0099]（水系溶媒）

本実施形態の金属膜用研磨液は、水系溶媒を含有している。研磨液における水系溶媒の含有量は、他の構成成分の含有量を除いた研磨液の残部でよい。水系溶媒としては、特に制限されないが、脱イオン水、イオン交換水及び超純水等の水が好ましい。

[0100]（研磨液のｐＨ）

本実施形態の金属膜用研磨液のｐＨは、配線金属の腐食を抑制する観点から、２．０以上であることが好ましい。ｐＨが２．０未満の場合、研磨液中の水素イオンが金属配線に作用し、金属配線の腐食を促す場合がある。本実施形態の金属膜用研磨液のｐＨは、配線金属の腐食を更に抑制する観点から、２．５以上であることがより好ましく、２．６以上であることが更に好ましく、２．７以上であることが特に好ましい。本実施形態の金属膜用研磨液のｐＨは、バリア層又は層間絶縁膜（酸化珪素膜等）を更に良好な研磨速度で除去することができる観点から、３．５以下であることが好ましい。かかる効果が奏される要因は、ｐＨが３．５以上であると、研磨粒子のゼータ電位が小さくなることに基づきバリア層又は層間絶縁膜（酸化珪素膜等）と反発しやすくなることが抑制され、これらの膜の研磨速度が低下することが抑制されると考えられる。本実施形態の金属膜用研磨液のｐＨは、バリア層又は層間絶縁膜（酸化珪素膜等）を更に良好な研磨速度で除去することができ

る観点から、３．０以下であることがより好ましい。なお、ｐＨを調整するために、酸及び塩基等の公知のｐＨ調整剤（例えば、アンモニア水、水酸化カリウム等）を使用できる。前記酸成分（例えば、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ホウ酸、酢酸等の酸）を用いてｐＨを調整してもよい。ｐＨは液温２５℃におけるｐＨと定義する。

[0101] 研磨液のｐＨは、ｐＨメータ（例えば、電気化学計器株式会社製、型番：ＰＨＬ－４０）で測定できる。例えば、標準緩衝液（フタル酸塩ｐＨ緩衝剤、ｐＨ：４．０１（２５℃）；中性リン酸塩ｐＨ緩衝剤、ｐＨ：６．８６（２５℃））を用いて２点校正した後、電極を研磨液に入れて、２５℃で２分以上経過して安定した後の値を測定することで、研磨液のｐＨを測定できる。

[0102] 本実施形態の金属膜用研磨液の構成成分は、複数の液に分けて貯蔵、運搬及び使用できる。本実施形態の金属膜用研磨液は、液Ａと液Ｂとを混合して研磨液となるように当該研磨液の構成成分が前記液Ａと前記液Ｂとに分けて保存されてもよい。

[0103] 本実施形態の金属膜用研磨液（研磨液セット）は、第１の液と第２の液とに分けて保管されると共に前記第１の液と前記第２の液とを混合して用いられる研磨液であってもよい。例えば、本実施形態の金属膜用研磨液は、第１の液が酸化剤以外の構成成分を含み、且つ、第２の液が酸化剤を含む態様であってもよく、第１の液が、重量平均分子量が２０，０００以上の前記メタクリル酸系ポリマ、前記研磨粒子及び水系溶媒を含み、且つ、第２の液が酸化剤を含む態様であってもよく、第１の液が、前記メタクリル酸系ポリマ、前記研磨粒子、水系溶媒及び前記金属防食剤（トリアゾール化合物等）を含み、且つ、第２の液が酸化剤を含む態様であってもよく、第１の液が、前記メタクリル酸系ポリマ、前記研磨粒子、水系溶媒、前記金属防食剤及び前記酸成分を含み、且つ、第２の液が酸化剤を含む態様であってもよい。第１の液は、有機溶媒、界面活性剤等を更に含んでいてもよい。

[0104] また、本実施形態の金属膜用研磨液は、少なくとも研磨粒子を含むスラリ

と、少なくとも前記メタクリル酸系ポリマを含む添加液とに分けられた二液を混合することにより得ることもできる。このように分けて保管することによって、メタクリル酸系ポリマを大量に添加したときに生じる研磨粒子の安定性の問題を回避することができる。二液に分ける場合、スラリ側にメタクリル酸系ポリマが含まれていてもかまわない。この場合、スラリ中のメタクリル酸系ポリマの含有量は研磨粒子の分散性を損なわない範囲とする。

[0105] 本実施形態の金属膜用研磨液は、配線密度が５０％以上である配線形成部を有する基体（基板等）を研磨する場合に好適に使用できる。配線密度は、例えば、バリア層を被覆する導電性物質層を研磨して形成される配線の配線密度である。ここで、「配線密度」とは、配線が形成されている部位（配線形成部）において、層間絶縁膜部と金属配線部（バリア金属を含む）のそれぞれの幅から計算される値である。例えば、ラインアンドスペース（Ｌｉｎｅ　ａｎｄ　Ｓｐａｃｅ）が１００μｍ／１００μｍである場合は、その配線形成部の配線密度は５０％である。

[0106] 配線密度が５０％以上であると、金属配線部の占める面積が大きくなるため、その配線形成部における配線間エロージョンの問題が顕著になる傾向がある。一方、本実施形態の金属膜用研磨液を用いて研磨を行うことで、これらの問題を低減することができる。本実施形態の金属膜用研磨液は、前記配線密度が８０％以上である配線形成部を有する基体（基板等）を研磨する場合にも好適に使用できる。

[0107] ＜研磨方法＞

本実施形態の研磨方法は、本実施形態の金属膜用研磨液を用いて金属膜を研磨する工程を備える研磨方法である。また、本実施形態の研磨方法は、本実施形態の金属膜用研磨液を用いて、導電性物質の残渣を有する基体（例えば、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣を有する基体）を研磨する研磨方法であってもよく、例えば、本実施形態の金属膜用研磨液を用いて、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣が発生し、且つ、配線形成部における金属配線と金属配線の間の部分（例えば、

一の金属配線と、当該一の金属配線に隣接する金属配線との間の部分）には導電性物質の残渣が発生していない基体（基板等）を研磨する研磨方法である。

[0108] 例えば、本実施形態の研磨方法は、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣が発生し、且つ、金属配線と金属配線の間の部分には導電性物質の残渣が発生していない基体（基板等）を、前述した金属膜用研磨液を用いて研磨して、導電性物質の残渣とバリア層とを除去する研磨方法である。すなわち、重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマ、研磨粒子及び水系溶媒を含有する研磨液を用いて、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣が発生し、且つ、金属配線と金属配線の間の部分には導電性物質の残渣が発生していない基体（基板等）を研磨する研磨方法である。なお、基体を研磨（化学機械研磨等）する工程は、より具体的には、金属配線を有する配線形成部の周辺部に導電性物質の残渣が発生し、且つ、金属配線と金属配線の間の部分には導電性物質の残渣が発生していない基体（基板等）の表面に形成された被研磨膜と、研磨定盤上の研磨布との間に、前述した研磨液を供給しながら、前記基体における前記被研磨膜が設けられた面（表面）を研磨布に押圧した状態で、当該基体と研磨定盤とを相対的に動かすことによって被研磨膜の少なくとも一部を除去する工程である。

[0109] 本実施形態の研磨方法は、凹部及び凸部を含む表面を有する層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜の前記表面に沿って前記層間絶縁膜を被覆するバリア層と、前記凹部を充填して前記バリア層を被覆する導電性物質層と、を有する基体（基板等）の前記導電性物質層を研磨して前記バリア層における前記凸部上の部分を露出させる第１の研磨工程と、本実施形態の金属膜用研磨液を用いて、前記第１の研磨工程で露出した前記バリア層の前記部分を研磨して前記層間絶縁膜の前記凸部を露出させる第２の研磨工程と、を含む。以下、本実施形態の研磨方法を用いる工程として、半導体デバイスの配線層の形成方法における一連の工程を、図２を参照しながら説明する。但し、本実施形態

の金属膜用研磨液の用途は、下記工程に限定されない。なお、金属膜用研磨液については既に述べたとおりであるため、ここでの詳述は割愛する。

[0110] バリア層研磨前の基板は、図２の（ａ）に示すように、シリコン基板（図示せず）の上に、凹部を含む所定パターンの凹凸を有する絶縁体の層間絶縁膜１と、この層間絶縁膜１の表面の凸凹に沿って層間絶縁膜１を被覆するバリア層（バリア金属層）２と、所定パターンの凹凸における凹部中のバリア層２等の上に形成された導電性物質層４とを有する。本実施形態において「基体」とは、例えば、このようにシリコン基板等の上に所定の層が順次形成されたものを指す。

[0111] 層間絶縁膜１の絶縁体としては、シリコン系絶縁体、有機ポリマ系絶縁体等が挙げられる。シリコン系絶縁体としては、二酸化珪素等の酸化珪素；フルオロシリケートグラス；トリメチルシラン又はジメトキシジメチルシランを出発原料として得られるオルガノシリケートグラス；シリコンオキシナイトライド、水素化シルセスキオキサン等のシリカ系絶縁体；シリコンカーバイド；シリコンナイトライドなどが挙げられる。また、有機ポリマ系絶縁体としては、例えば全芳香族系低誘電率絶縁体が挙げられる。これらの中でも特に、二酸化珪素、オルガノシリケートグラスが好ましい。層間絶縁膜１は、シリコン系被膜又は有機ポリマ膜であることが好ましい。

[0112] 層間絶縁膜１は、例えば、ＣＶＤ（化学気相成長）法、スピンコート法、ディップコート法、又は、スプレー法によって成膜される。層間絶縁膜１の絶縁体の具体例としては、ＬＳＩ製造工程（特に、多層配線形成工程における絶縁体）等が挙げられる。

[0113] バリア層２は、層間絶縁膜１中へ導電性物質が拡散することを防止するため、及び、層間絶縁膜１と導電性物質層４との密着性向上のために形成される。バリア層２に用いられるバリア金属としては、タンタル、タンタル化合物（窒化タンタル、タンタル合金等）；チタン、チタン化合物（窒化チタン、チタン合金等）；タングステン、タングステン化合物（窒化タングステン、タングステン合金等）；ルテニウム、ルテニウム化合物（ルテニウム合金

等）；コバルト、コバルト化合物（コバルト合金等）などが挙げられる。バリア層２は、これらの１種からなる単層構造を有していてもよく、２種以上からなる積層構造を有していてもよい。バリア層２は、例えば、蒸着、ＣＶＤ（化学気相成長）、ＡＬＤ（原子層堆積法）等によって形成される。

[0114] 導電性物質層４に用いられる導電性物質としては、銅、銅合金、銅の酸化物、銅合金の酸化物等の、銅を主成分とする金属（銅系材料）；タングステン、タングステン化合物（タングステン合金等）；銀、金等の貴金属などが挙げられる。これらの中でも、銅、銅合金、銅の酸化物、銅合金の酸化物等の、銅を主成分とする金属が好ましい。導電性物質層４は、公知のスパッタ法、メッキ法等によって成膜される。

[0115] 層間絶縁膜１の厚さは、０．０１～２．０μｍ程度が好ましい。バリア層２の厚さは、０．０１～２．５μｍ程度が好ましい。導電性物質層４の厚さは、０．０１～２．５μｍ程度が好ましい。

[0116] 金属膜用研磨液を用いて、バリア層２を化学機械研磨する工程は、例えば、次の第１の研磨工程と第２の研磨工程とを含むことができる。図２の（ａ）に示される状態から図２の（ｂ）に示される状態まで導電性物質層４を研磨する第１の研磨工程では、研磨前の基板の表面の導電性物質層４を、例えば、導電性物質層４／バリア層２の研磨速度比が充分大きい導電性物質用の研磨液を用いて、ＣＭＰにより研磨する。これにより、基板上の凸部のバリア層２が表面に露出し、凹部に残された導電性物質層４から構成される導体パターンを有する基板が得られる。第１の研磨工程では、導電性物質層４とともに凸部のバリア層２の一部が研磨されてもよい。この第１の研磨工程によって、図２の（ｂ）に示される導電性物質の残渣４ａが発生する。

[0117] 引き続く第２の研磨工程では、本実施形態の金属膜用研磨液を用いて、第２の研磨工程用の基体として、第１の研磨工程により得られた導体パターンを有する基板を研磨する。

[0118] 第２の研磨工程では、研磨定盤の研磨布上に基板を押圧した状態で、研磨布と基板との間に、本実施形態の金属膜用研磨液を供給しながら、研磨定盤

と基板とを相対的に動かすことにより、導電性物質の残渣４ａと、第１の研磨工程により露出したバリア層２とを研磨する。

[0119] 研磨装置としては、研磨される基板を保持するホルダと、回転数が変更可能なモータ等に接続され且つ研磨布を貼り付けた研磨定盤と、を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂等が使用でき、特に制限はない。

[0120] 研磨条件は特に制限がないが、研磨定盤の回転速度は基板が飛び出さないように、２００回転／分（２００ｍｉｎ$^{-1}$）以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する基板の研磨布への押し付け圧力は、１～１００ｋＰａであることが好ましく、研磨速度の被研磨面内均一性及びパターンの平坦性を更に好適に満足するためには、５～５０ｋＰａであることがより好ましい。

[0121] 研磨している間、研磨布と被研磨膜との間には、本実施形態の金属膜用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

[0122] 研磨布の表面状態を常に同一にして化学機械研磨を行うために、研磨の前に研磨布のコンディショニング工程を行うことが好ましい。例えば、ダイヤモンド粒子のついたドレッサを用いて、少なくとも水を含む液で研磨布のコンディショニングを行う。続いて本実施形態の研磨方法を実施し、基板洗浄工程を更に行うことが好ましい。

[0123] 第２の研磨工程では、少なくとも、露出しているバリア層２を研磨し、バリア層２の余分な部分を除去する。凹部に埋め込まれた導電性物質層４がバリア層２とともに研磨されてもよい。

[0124] 凸部のバリア層２の下の層間絶縁膜１が全て露出し、配線層となる導電性物質層４が凹部に残され、凸部と凹部との境界にバリア層２の断面が露出した所望のパターンを有する基板が得られた時点で研磨を終了する。

[0125] 研磨終了時のより優れた平坦性を確保するために、オーバー研磨（例えば

、第２の研磨工程で所望のパターンを得られるまでの時間が１００秒の場合、この１００秒の研磨に加えて５０秒追加して研磨することをオーバー研磨５０％という。）を更に行ってもよい。オーバー研磨する場合には、層間絶縁膜１の一部も研磨で除去される。

[0126] このようにして形成された金属配線の上に、第２層目の絶縁体及び金属配線を更に形成した後に研磨して、半導体基板の全面に亘って平滑な面とすることができる。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の配線層数を有する半導体デバイスを製造することができる。

[0127] 本実施形態の金属膜用研磨液は、前記のような半導体基板上に形成された金属膜の研磨だけでなく、磁気ヘッド等の基板を研磨するためにも使用することができる。

実施例

[0128] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。例えば、研磨液の材料の種類及びその配合比率は、本実施例に記載の種類及び比率以外の種類及び比率でも構わないし、研磨対象の組成及び構造も、本実施例に記載の組成及び構造以外の組成及び構造でも構わない。

[0129]（金属膜用研磨液の調製方法）

表１に示すモノマを重合させてメタクリル酸系ポリマを得た。メタクリル酸系ポリマにおける各モノマのモル比率（モル％）と、ポリマの重量平均分子量を表１に示す。なお、メタクリル酸系ポリマの重量平均分子量は、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、ポリアクリル酸ナトリウムの検量線を用いて測定した。

カラム：昭和電工株式会社製　Ｓｈｏｄｅｘ　Ａｓａｈｉｐａｋ　ＧＳ－５２０ＨＱ＋６２０ＨＱ

ポンプ：株式会社日立製作所製　Ｌ－７１０００

溶離液：５０ｍＭ－Na_2HPO_4　ａｑ．／CH_3CN＝９０／１０（ｖ／ｖ）

流速：０．６ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：株式会社日立製作所製　Ｌ－３３００型示差屈折計

データ処理：株式会社日立製作所製　Ｄ－２５２０型ＧＰＣインデグレーター

試料濃度：１０ｍｇ／ｍＬ

注入量：５μＬ

[0130] さらに、表２及び表３にしたがって、メタクリル酸系ポリマ、研磨粒子、酸成分（水系溶媒の酸）、金属防食剤等を所定量混合して、各実施例及び各比較例の金属膜用研磨液を調製した。なお、研磨粒子としては、平均粒径７０ｎｍのコロイダルシリカを使用した。

[0131] ｐＨメータ（電気化学計器株式会社製、型番：ＰＨＬ－４０）で金属膜用研磨液のｐＨを測定した。結果を表２及び表３に示す。

[0132] （銅配線付きパターン基板の研磨）

銅配線付きパターン基板（ＡＴＤＦ（Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ　Ｆａｃｉｌｉｔｙ）製８５４ＣＭＰパターン：二酸化珪素からなる厚さ５００ｎｍの層間絶縁膜）の溝部以外の銅膜を、銅膜研磨用研磨液（日立化成株式会社製、ＨＳ－Ｈ６３５）を用いて、公知のＣＭＰ法により研磨（第１の研磨工程）して、凸部のバリア層を被研磨面に露出させ、且つ、フィールド部分のバリア層上部に銅残渣のある基板（図２の（ｂ）に示すような状態の基板）を得た。この基板を各実施例及び各比較例の研磨液の研磨特性評価に使用した。なお、前記パターン基板のバリア層は、厚さ２５０Åの窒化タンタル膜からなっていた。

[0133] 前記研磨液の調製方法で調製した各金属膜用研磨液を用いて、前記パターン基板を下記研磨条件にて５０秒間化学機械研磨した。これは、第２の研磨工程に相当し、約２０秒で凸部の層間絶縁膜が被研磨面に露出し、残りの３０秒で、露出した凸部の層間絶縁膜を研磨した。

[0134] ［基板研磨条件］

研磨装置：片面金属膜用研磨機（アプライドマテリアルズ社製、ＭＩＲＲ

Ａ）

研磨布：スウェード状ポリウレタン樹脂製研磨布（富士紡ホールディングス株式会社製）

定盤回転数：９３回転／ｍｉｎ（９３ｍｉｎ$^{-1}$）

ヘッド回転数：８７回転／ｍｉｎ（８７ｍｉｎ$^{-1}$）

研磨圧力：２１ｋＰａ

研磨液の供給量：２００ｍＬ／ｍｉｎ

[0135] 次に、前記第２の研磨工程で研磨したパターン基板の被研磨面にスポンジブラシ（ポリビニルアルコール系樹脂製）を押し付け、蒸留水を基板に供給しながら基板とスポンジブラシを回転させ、６０秒間洗浄した。次に、スポンジブラシを取り除き、基板の被研磨面に蒸留水を６０秒間供給した。最後に、基板を高速で回転させることで蒸留水を弾き飛ばして基板を乾燥し、以下の評価で用いるパターン基板を得た。

[0136] （平坦性評価：パターン基板評価）

前記基板の洗浄工程で得たパターン基板について、下記（１）～（３）に示す評価を行った。

[0137] （１）層間絶縁膜研磨量：

第２の研磨工程前のパターン基板と、前記基板の洗浄工程で得たパターン基板とにおけるストライプ状パターン部（幅１００μｍの金属配線部及び幅１００μｍの層間絶縁膜部が交互に並んだ総幅２９００μｍのストライプ状パターン部）の層間絶縁膜の膜厚を光学式膜厚計により求め、層間絶縁膜研磨量を求めた。

[0138] （２）配線間エロージョン量：

第２の研磨工程前の前記パターン基板において、幅７０μｍの金属配線部及び幅３０μｍの層間絶縁膜部が交互に並んだ総幅２９９０μｍのストライプ状パターン部（図３の（ａ）参照）の表面形状を触針式段差計により測定した。次いで、前記基板の洗浄工程で得たパターン基板において、図３の（ｂ）に示すように、ストライプ状パターン部の層間絶縁膜の研磨量の最大値

（Ｂ）と、ストライプ状パターン部の外縁（周辺部）の層間絶縁膜部の研磨量（Ａ）との差（Ｂ）－（Ａ）（すなわち配線間エロージョン量）を求め、平坦性の指標とした。

[0139] （３）ディッシング量：

第２の研磨工程前の前記パターン基板において、幅７０μｍの金属配線部及び幅３０μｍの層間絶縁膜部が交互に並んだ総幅２９９０μｍのストライプ状パターン部（図３の（ａ）参照）の表面形状を触針式段差計により測定した。次いで、前記基板の洗浄工程で得たパターン基板において、図３の（ｂ）に示すように、ストライプ状パターン部の金属配線部の研磨量の最大値（Ｃ）と、ストライプ状パターン部の外縁（周辺部）の層間絶縁膜部の研磨量（Ａ）との差（Ｃ）－（Ａ）（すなわちディッシング量）を求め、平坦性の指標とした。

[0140] なお、図３は、前記銅配線付きパターン基板のストライプ状パターン部（幅７０μｍの金属配線部（銅配線部）及び幅３０μｍの層間絶縁膜部が交互に並んだストライプ状パターン部）の断面模式図であり、符号１１は層間絶縁膜、符号１３はバリア層（バリア金属層）、符号１５は導電性物質層（金属配線層）、符号１５ａは導電性物質の残渣、符号Ａはストライプ状パターン部の外縁（周辺部）の層間絶縁膜部の研磨量、符号Ｂはストライプ状パターン部の層間絶縁膜部の研磨量の最大値、符号Ｃはストライプ状パターン部の金属配線部の研磨量の最大値をそれぞれ示す。

[0141] 以上の評価結果を表２及び表３に示す。

[0142] （研磨速度の評価）

ブランケット基板の研磨速度の評価には、以下の基板（ａ）～（ｄ）をそれぞれ使用した。

ブランケット基板（ａ）：めっき法で銅膜（厚さ：１０００ｎｍ）を形成したシリコン基板。

ブランケット基板（ｂ）：スパッタ法で窒化タンタル膜（厚さ：２００ｎｍ）を形成したシリコン基板。

ブランケット基板（ｃ）：ＣＶＤ法で二酸化珪素膜（厚さ：１０００ｎｍ）を形成したシリコン基板。

ブランケット基板（ｄ）：オルガノシリケートグラス膜（厚さ：１０００ｎｍ）を形成したシリコン基板。

[0143] 前記ブランケット基板（ａ）～（ｄ）を用い、実施例１～６の研磨液により、前記と同様の基板研磨条件で６０秒間化学機械研磨を行った。

[0144] ［研磨速度の算出］

前記ブランケット基板（ａ）～（ｄ）を用いて下記の方法で研磨速度を算出した。

[0145] 銅膜、窒化タンタル膜：ブランケット基板（ａ）及び（ｂ）について、金属膜厚測定装置（日立国際電気株式会社製、商品名“ＶＲ－１２０／０８Ｓ”）を用いて研磨前後での膜厚差を測定し、得られた結果から、銅膜を研磨したときの研磨速度（Ｃｕ研磨速度）［単位：Å／ｍｉｎ］と、窒化タンタル膜を研磨したときの研磨速度（ＴａＮ研磨速度）［単位：Å／ｍｉｎ］とを評価した。

[0146] 二酸化珪素膜、オルガノシリケートグラス膜：膜厚測定装置（大日本スクリーン製造株式会社製、商品名“ラムダエース、ＶＬ－Ｍ８０００ＬＳ”）を用いて研磨前後での膜厚差を測定し、得られた結果から、二酸化珪素膜を研磨したときの研磨速度（SiO_2研磨速度）［単位：Å／ｍｉｎ］と、オルガノシリケートグラス膜を研磨したときの研磨速度（ＳｉＯＣ研磨速度）［単位：Å／ｍｉｎ］とを評価した。

[0147] 研磨速度の評価結果を表４に示す。

[0148]

[表1]

ポリマ名	モノマ比率（モル%）	重量平均分子量
ポリマ1	メタクリル酸／アクリル酸＝94／6	24,000
ポリマ2	メタクリル酸／アクリル酸＝94／6	48,000
ポリマ3	メタクリル酸／アクリル酸＝94／6	70,000
ポリマ4	メタクリル酸／アクリル酸＝90／10	48,000
ポリマ5	メタクリル酸／アクリル酸＝94／6	130,000
ポリマ6	メタクリル酸／アクリル酸＝94／6	18,000
ポリマ7	メタクリル酸／アクリル酸＝94／6	8,000
ポリマ8	メタクリル酸／アクリル酸＝94／6	6,000

[0149] [表2]

No.	ポリマ（質量%）	酸成分（質量%）	研磨粒子（質量%）	金属防食剤（質量%）	酸化剤（質量%）	pH	パターン基板評価		
							層間絶縁膜研磨量（Å）	配線間エロージョン量（Å）	ディッシング量（Å）
実施例1	ポリマ1 0.3	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.7	630	250	200
実施例2	ポリマ2 0.3	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.8	620	200	270
実施例3	ポリマ3 0.3	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.8	630	200	280
実施例4	ポリマ4 0.3	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.8	610	240	260
実施例5	ポリマ5 0.3	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.9	630	210	290
実施例6	ポリマ2 0.1	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.9	630	260	250

[0150] [表3]

No.	ポリマ（質量%）	酸成分（質量%）	研磨粒子（質量%）	金属防食剤（質量%）	酸化剤（質量%）	pH	パターン基板評価		
							層間絶縁膜研磨量（Å）	配線間エロージョン量（Å）	ディッシング量（Å）
比較例1	ポリマ6 0.3	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.7	650	450	260
比較例2	ポリマ7 0.3	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.6	630	440	240
比較例3	ポリマ8 0.3	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.6	620	460	230
比較例4	ポリマ7 0.1	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.7	630	470	250
比較例5	—	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	100質量%過酸化水素水 0.07	2.7	660	500	290
比較例6	ポリマ7 0.3	リンゴ酸 0.2	コロイダルシリカ 3.0	1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 0.1	30質量%過酸化水素水 5.00	2.6	650	0	4000

[0151]

[表4]

No.	Cu研磨速度（Å／min）	TaN研磨速度（Å／min）	p-SiO研磨速度（Å／min）	p-SiOC研磨速度（Å／min）
実施例1	1100	710	1200	340
実施例2	1200	680	1260	350
実施例3	1300	700	1210	360
実施例4	1200	710	1280	320
実施例5	1400	750	1210	340
実施例6	1100	800	1360	390

[0152] 表２から明らかなように、実施例１～６では、研磨液が特定の重量平均分子量のメタクリル酸系ポリマを含むことで、配線間エロージョン及びディッシングが効果的に抑制され、被研磨面の高い平坦性が得られる。

[0153] 一方、表３から明らかなように、比較例１～５では、配線間エロージョンが実施例と比較して大きく発生しており、被研磨面の平坦性が低かった。また、比較例６では配線間エロージョンは小さいが、ディッシングが大きく発生しており、被研磨面の平坦性が低かった。

[0154] 表４から、実施例１～６では、銅、窒化タンタル、二酸化珪素及びオルガノシリケートグラスに対して良好な研磨速度が得られていることがわかった。

[0155] 以上の結果から、本発明の金属膜用研磨液においては、前記重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマを用いることで配線間エロージョンとディッシングとを効果的に抑えていることが示唆される。すなわち、前記の結果から、本発明の金属膜用研磨液によれば、配線間エロージョン及びディッシングを効果的に抑制して研磨できることが示唆される。

符号の説明

[0156] １…層間絶縁膜、２…バリア層、３…導電性物質層、４…導電性物質層、４ａ…導電性物質の残渣、５…配線間エロージョン、１１…層間絶縁膜、１３…バリア層、１５…導電性物質層、１５ａ…導電性物質の残渣、Ａ…ストライプ状パターン部の外縁の層間絶縁膜部の研磨量、Ｂ…ストライプ状パタ

ーン部の層間絶縁膜部の研磨量の最大値、Ｃ…ストライプ状パターン部の金属配線部の研磨量の最大値。

請求の範囲

[請求項1] 重量平均分子量が２０，０００以上のメタクリル酸系ポリマ、研磨粒子、及び、水系溶媒を含有する、金属膜用研磨液。

[請求項2] 酸成分を更に含有する、請求項１記載の金属膜用研磨液。

[請求項3] 金属配線の周辺部に導電性物質の残渣が発生し、且つ、金属配線と金属配線の間の部分には導電性物質の残渣が発生していない基体を化学機械研磨するための研磨液である、請求項１又は２記載の金属膜用研磨液。

[請求項4] 前記メタクリル酸系ポリマが、メタクリル酸のホモポリマ、及び、メタクリル酸と当該メタクリル酸と共重合可能なモノマとのコポリマからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１～３のいずれか一項に記載の金属膜用研磨液。

[請求項5] 前記研磨粒子が、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア及びこれらの変性物からなる群より選択される少なくとも１種を含有する、請求項１～４のいずれか一項に記載の金属膜用研磨液。

[請求項6] トリアゾール骨格を有する化合物を更に含有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の金属膜用研磨液。

[請求項7] 有機溶媒を更に含有する、請求項１～６のいずれか一項に記載の金属膜用研磨液。

[請求項8] 酸化剤を更に含有する、請求項１～７のいずれか一項に記載の金属膜用研磨液。

[請求項9] 第１の液と第２の液とに分けて保存されると共に前記第１の液と前記第２の液とを混合して用いられる研磨液であって、

前記第１の液が前記メタクリル酸系ポリマ、前記研磨粒子及び水系溶媒を含み、

前記第２の液が前記酸化剤を含む、請求項８に記載の金属膜用研磨液。

[請求項10] 前記第１の液が、トリアゾール骨格を有する化合物を更に含む、請求項９に記載の金属膜用研磨液。

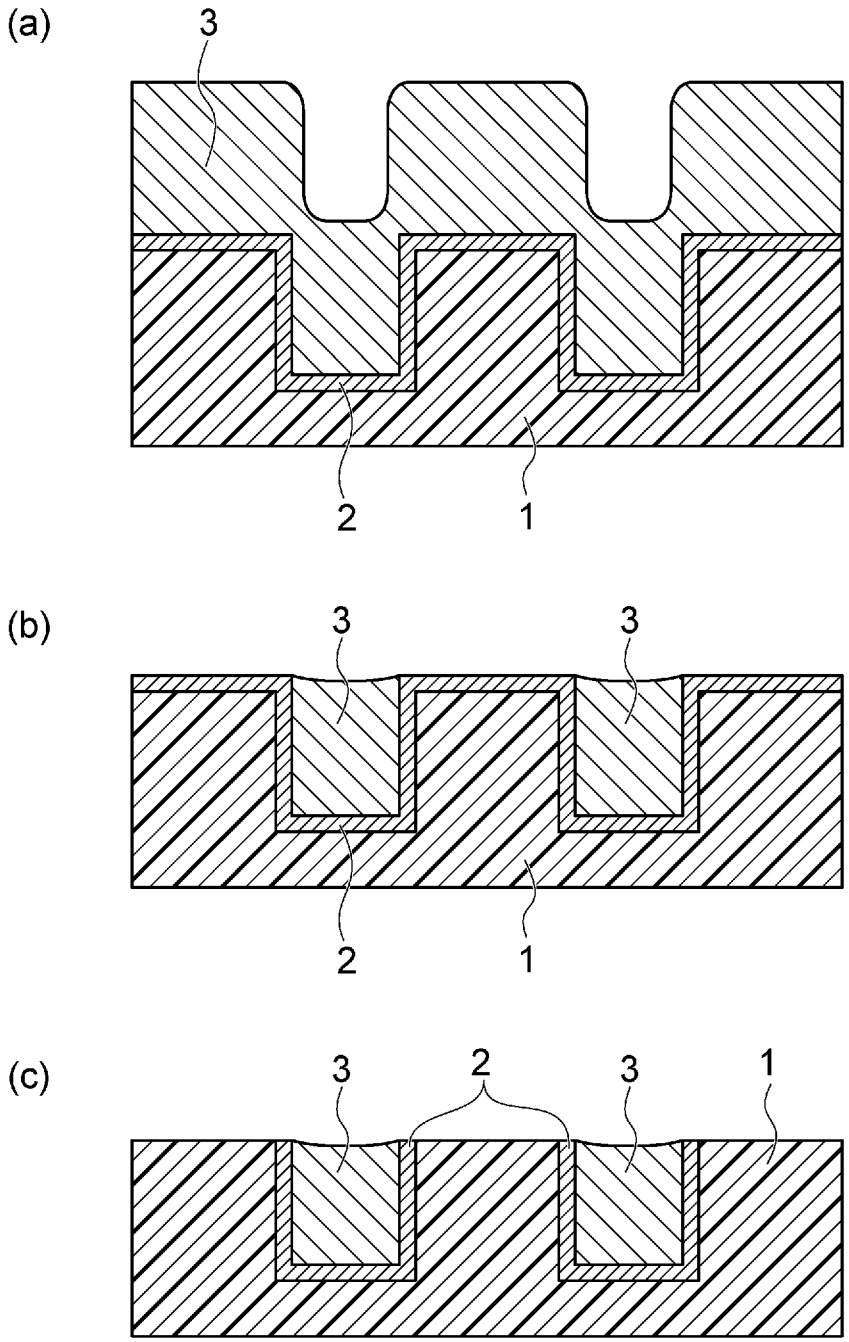
[請求項11] ｐＨが２．０以上３．５以下である、請求項１～１０のいずれか一項に記載の金属膜用研磨液。

[請求項12] 凹部及び凸部を含む表面を有する層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜の前記表面に沿って前記層間絶縁膜を被覆するバリア層と、前記凹部を充填して前記バリア層を被覆する導電性物質層と、を有する基体の前記導電性物質層を研磨して前記バリア層における前記凸部上の部分を露出させる第１の研磨工程と、

請求項１～１１のいずれか一項に記載の金属膜用研磨液を用いて、前記第１の研磨工程で露出した前記バリア層の前記部分を研磨して前記層間絶縁膜の前記凸部を露出させる第２の研磨工程と、を含む、研磨方法。

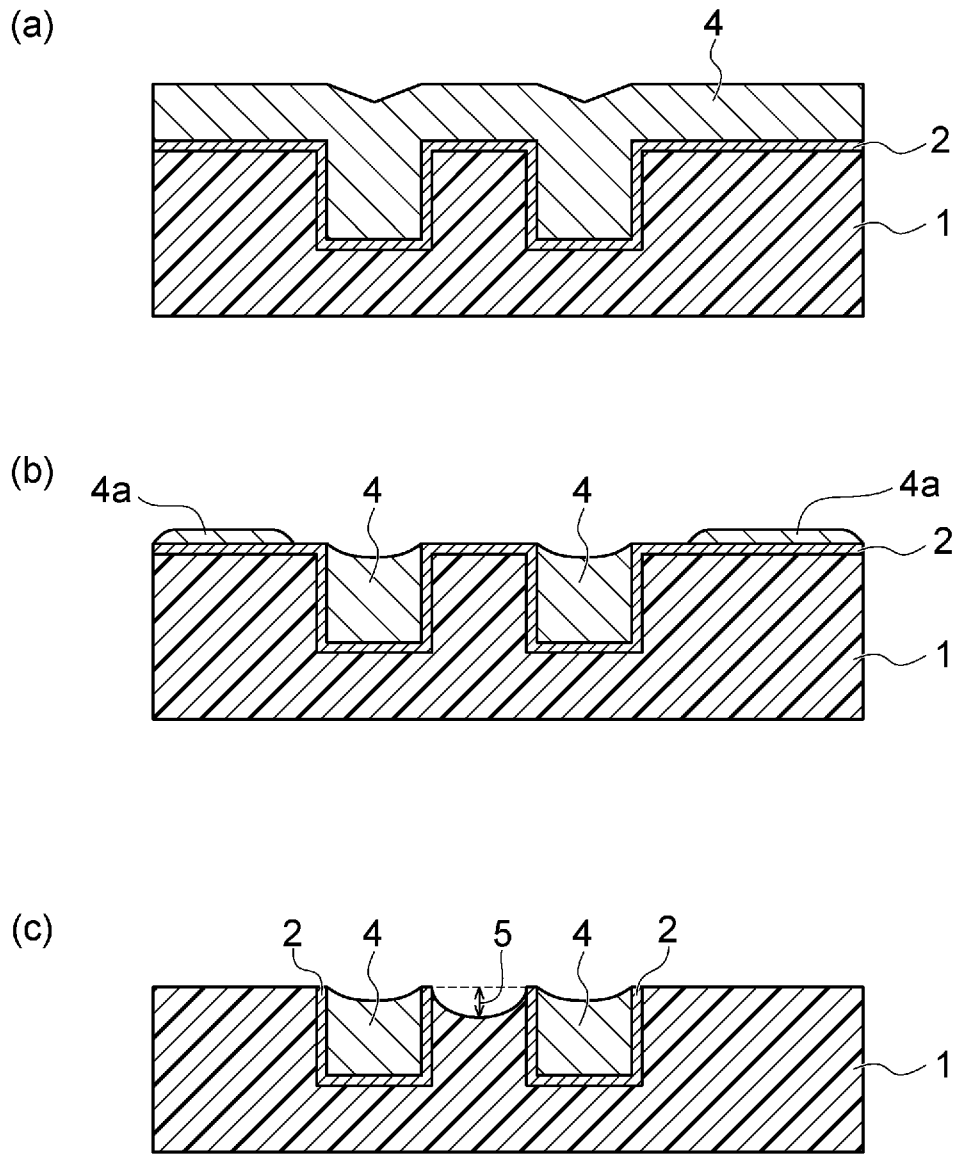
[図1]

図1



[図2]

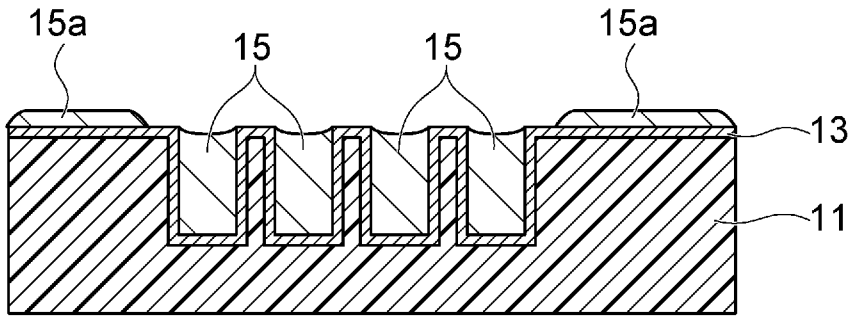
図2



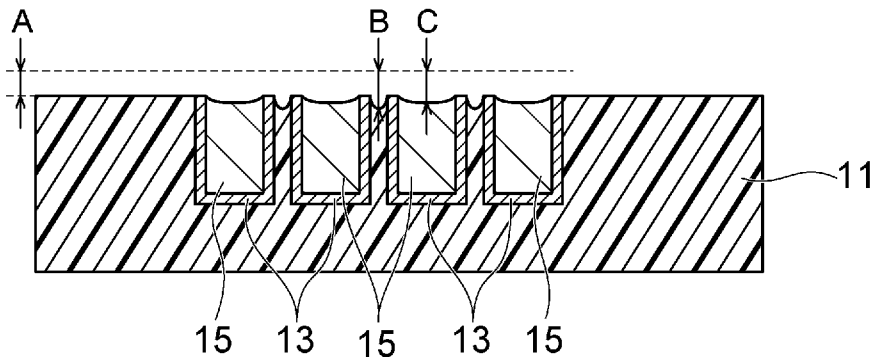
[図3]

図3

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K3/14(2006.01)i, *B24B37/00*(2012.01)i, *C09G1/02*(2006.01)i, *H01L21/304*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K3/14, B24B37/00, C09G1/02, H01L21/304

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-197526 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), claims; paragraphs [0002] to [0003], [0008], [0023] to [0024], [0026], [0030], [0036], [0038], [0041] to [0042]; examples 1 to 7 (Family: none)	1-6,8,12 3,7,9-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
31 July 2015 (31.07.15)	18 August 2015 (18.08.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064723

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-062516 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; paragraphs [0035], [0037], [0047], [0049], [0058], [0060], [0063], [0065], [0079] to [0083]; examples 3 to 4 & US 2011/0009033 A1 & US 2014/0065826 A1 & WO 2009/005143 A1 & CN 101689494 A & KR 10-2010-0031530 A & TW 200913039 A & CN 102352187 A & SG 182993 A & KR 10-2013-0060375 A & TW 201419395 A & JP 5287720 B & JP 2014-160827 A	1-8,12 3,7,9-11
Y	JP 2014-022511 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 February 2014 (03.02.2014), claims; paragraphs [0001], [0082] to [0083], [0086], [0091] to [0092], [0110], [0118] (Family: none)	7,9-11
Y	WO 2014/007063 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 January 2014 (09.01.2014), claims; paragraphs [0001], [0018] to [0019], [0033], [0080] to [0081], [0085], [0090] to [0091], [0104], [0109], [0113] (Family: none)	7,9-11
Y	JP 2013-120885 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 June 2013 (17.06.2013), claims; paragraphs [0061], [0064], [0076], [0088], [0092] (Family: none)	7,9-10
Y	JP 2010-034497 A (JSR Corp.), 12 February 2010 (12.02.2010), paragraphs [0002] to [0003] & WO 2009/104465 A1 & KR 10-2010-0123678 A & TW 200944582 A & JP 2009-224767 A & JP 2010-16344 A & JP 2010-28077 A & JP 2010-28078 A & JP 2010-28079 A & JP 2010-41027 A	3
Y	JP 2010-010717 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0013], [0004] to [0006] & JP 2005-294798 A & US 2007/0004210 A1 & US 2010/0323522 A1 & US 2011/0008965 A1 & WO 2005/086213 A1 & EP 1724819 A1 & DE 602005022168 D & KR 10-2007-0001994 A & CN 1930664 A & AT 473516 T & TW 200535215 A	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064723

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-199036 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0013], [0003], [0010] & US 2005/0050803 A1 & US 2007/0232197 A1 & US 2009/0156007 A1 & US 2012/0064721 A1 & WO 2003/038883 A1 & KR 10-0704690 B1 & CN 1610963 A & CN 101058713 A & TW 200831656 A & TW 200300168 A & JP 2008-113015 A & JP 2011-205113 A	3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６４７２３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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 2013-197526 A（日立化成株式会社）2013.09.30, 特許請求の範囲、［０００２］－［０００３］、［０００８］、 ［００２３］－［００２４］、［００２６］、［００３０］、［００３６］、	１－６、８、１２
Y	［００３８］、［００４１］－［００４２］、実施例１－７ （ファミリーなし）	３、７、９－１０

☑　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	国際調査報告の発送日
３１．０７．２０１５	１８．０８．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｖ　９６３５
富永　久子
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 Y	JP 2013-062516 A（日立化成株式会社）2013.04.04, 特許請求の範囲、［００３５］、［００３７］、［００４７］、［００４９］、［００５８］、［００６０］、［００６３］、［００６５］、［００７９］－［００８３］、実施例３－４ & US 2011/0009033 A1　& US 2014/0065826 A1 & WO 2009/005143 A1　& CN 101689494 A & KR 10-2010-0031530 A　& TW 200913039 A & CN 102352187 A　& SG 182993 A & KR 10-2013-0060375 A　& TW 201419395 A & JP 5287720 B　& JP 2014-160827 A	１－８、１２ ３、７、９－１１
Y	JP 2014-022511 A（日立化成株式会社）2014.02.03, 特許請求の範囲、［０００１］、［００８２］－［００８３］、［００８６］、［００９１］－［００９２］、［０１１０］、［０１１８］（ファミリーなし）	７、９－１１
Y	WO 2014/007063 A1（日立化成株式会社）2014.01.09, 特許請求の範囲、［０００１］、［００１８］－［００１９］、［００３３］、［００８０］－［００８１］、［００８５］、［００９０］－［００９１］、［０１０４］、［０１０９］、［０１１３］（ファミリーなし）	７、９－１１
Y	JP 2013-120885 A（日立化成株式会社）2013.06.17, 特許請求の範囲、［００６１］、［００６４］、［００７６］、［００８８］、［００９２］（ファミリーなし）	７、９－１０
Y	JP 2010-034497 A（ＪＳＲ株式会社）2010.02.12, ［０００２］－［０００３］ & WO 2009/104465 A1　& KR 10-2010-0123678 A & TW 200944582 A　& JP 2009-224767 A & JP 2010-16344 A　& JP 2010-28077 A & JP 2010-28078 A　& JP 2010-28079 A & JP 2010-41027 A	３
Y	JP 2010-010717 A（旭硝子株式会社）2010.01.14, ［００１３］、［０００４］－［０００６］ & JP 2005-294798 A　& US 2007/0004210 A1 & US 2010/0323522 A1　& US 2011/0008965 A1 & WO 2005/086213 A1　& EP 1724819 A1 & DE 602005022168 D　& KR 10-2007-0001994 A & CN 1930664 A　& AT 473516 T & TW 200535215 A	３

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 2008-199036 A（日立化成工業株式会社）2008.08.28, ［００１３］、［０００３］、［００１０］ & US 2005/0050803 A1　& US 2007/0232197 A1 & US 2009/0156007 A1　& US 2012/0064721 A1 & WO 2003/038883 A1　& KR 10-0704690 B1 & CN 1610963 A　& CN 101058713 A & TW 200831656 A　& TW 200300168 A & JP 2008-113015 A　& JP 2011-205113 A	３