

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7333396号
(P7333396)

(45)発行日 令和5年8月24日(2023.8.24)

(24)登録日 令和5年8月16日(2023.8.16)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	H 0 1 L	21/304	6 2 2 D	
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	B 2 4 B	37/00	H	
C 0 9 K 3/14 (2006.01)	C 0 9 K	3/14	5 5 0 Z	
C 0 9 G 1/02 (2006.01)	C 0 9 K	3/14	5 5 0 D	
	C 0 9 G	1/02		

請求項の数 18 (全43頁)

(21)出願番号	特願2021-527444(P2021-527444)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86)(22)出願日	令和2年5月11日(2020.5.11)	(74)代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/018765	(74)代理人	100148080 弁理士 三橋 史生
(87)国際公開番号	WO2020/255581	(72)発明者	上村 哲也 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開日	令和2年12月24日(2020.12.24)	審査官	中田 剛史
審査請求日	令和3年11月29日(2021.11.29)		
(31)優先権主張番号	特願2019-114674(P2019-114674)		
(32)優先日	令和1年6月20日(2019.6.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 研磨液、及び、化学的機械的研磨方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

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

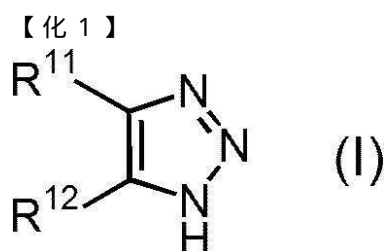
下記一般式(I)で表される化合物、下記一般式(II)で表される化合物、下記一般式(III)で表される化合物、下記一般式(IV)で表される化合物、及び、下記一般式(V)で表される化合物からなる群から選択される1以上であって、且つ、ClogP値が1.0未満である、含窒素芳香族複素環化合物と、

過酸化水素と、を含み、

pHが8.5~12.0であり、

前記研磨液が、ナトリウム及びカリウムを更に含み、

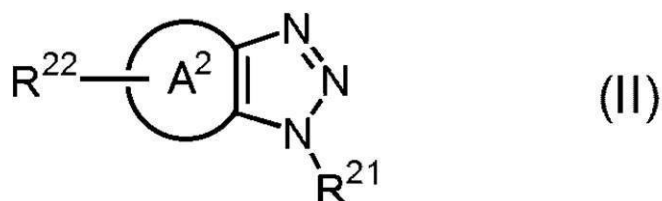
前記ナトリウムの含有量に対する前記カリウムの含有量の質量比が、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{12}$ である、研磨液。



一般式 (I) 中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、 R^{11} 及び R^{12} は、互いに結合して環を形成してもよい。

10

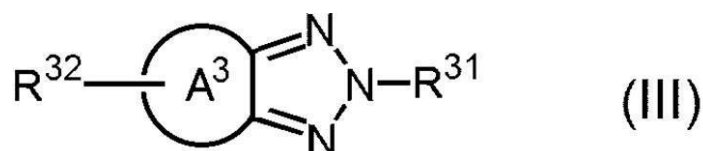
【化2】



一般式 (II) 中、環 A^2 は、ベンゼン環又は6員の芳香族複素環を表す。 R^{21} は、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。 R^{22} は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。

20

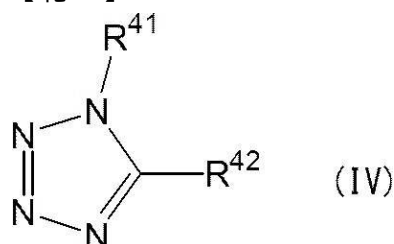
【化3】



一般式 (III) 中、環 A^3 は、ベンゼン環又は6員の芳香族複素環を表す。 R^{31} は、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。 R^{32} は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。

30

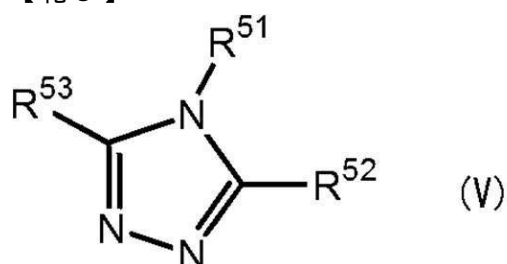
【化4】



一般式 (IV) 中、 R^{41} は、置換基を表す。 R^{42} は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、 R^{41} 及び R^{42} は、互いに結合して環を形成してもよい。

40

【化5】



一般式 (V) 中、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} は、それぞれ独立して、水素原子、親水性基

50

、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、 R^{51} 及び R^{52} は、互いに結合して環を形成してもよく、 R^{51} 及び R^{53} は、互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項 2】

界面活性剤を更に含む、請求項 1 に記載の研磨液。

【請求項 3】

前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤を含む、請求項 2 に記載の研磨液。

【請求項 4】

前記アニオン系界面活性剤の $ClogP$ 値から前記含窒素芳香族複素環化合物の $ClogP$ 値を引いた差の値が、4.0 超である、請求項 3 に記載の研磨液。

【請求項 5】

前記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤を含む、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

【請求項 6】

前記界面活性剤が、HLB 値が 8 ~ 17 であるノニオン系界面活性剤を含む、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

【請求項 7】

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

下記一般式 (I) で表される化合物、下記一般式 (II) で表される化合物、下記一般式 (III) で表される化合物、下記一般式 (IV) で表される化合物、及び、下記一般式 (V) で表される化合物からなる群から選択される 1 以上であって、且つ、 $ClogP$ 値が 1.0 未満である、含窒素芳香族複素環化合物と、

過酸化水素と、を含み、

pH が 8.5 ~ 12.0 であり、

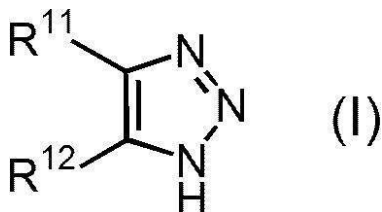
前記研磨液が、界面活性剤を更に含む、

前記界面活性剤が、HLB 値が 8 ~ 17 であるノニオン系界面活性剤を含み、

前記研磨液が、ナトリウム及びカリウムを更に含む、

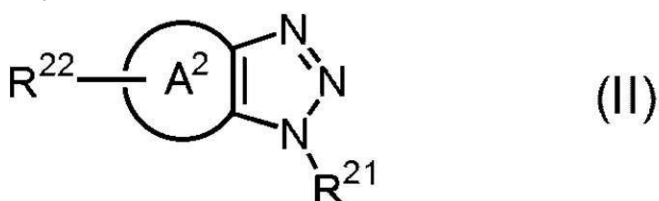
前記ナトリウムの含有量に対する前記カリウムの含有量の質量比が、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-12}$ である、研磨液。

【化 6】



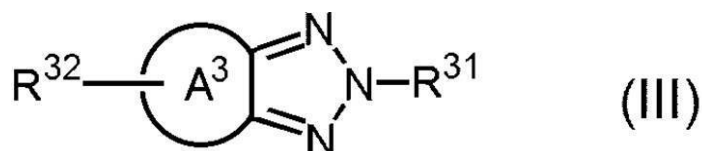
一般式 (I) 中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、 R^{11} 及び R^{12} は、互いに結合して環を形成してもよい。

【化 7】



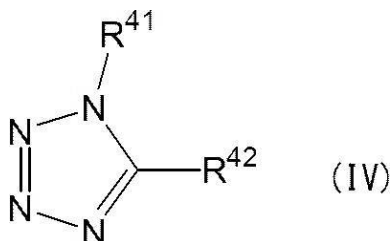
一般式 (II) 中、環 A^2 は、ベンゼン環又は 6 員の芳香族複素環を表す。 R^{21} は、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。 R^{22} は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。

【化 8】



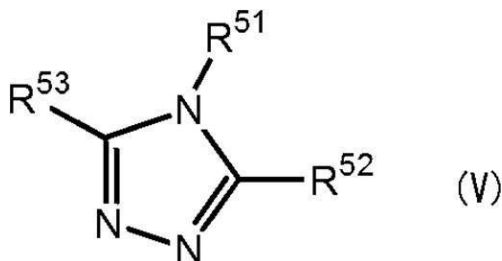
一般式 (III) 中、環 A³ は、ベンゼン環又は 6 員の芳香族複素環を表す。R³¹ は、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。R³² は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。

【化 9】



一般式 (IV) 中、R⁴¹ は、置換基を表す。R⁴² は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、R⁴¹ 及び R⁴² は、互いに結合して環を形成してもよい。

【化 10】



一般式 (V) 中、R⁵¹、R⁵² 及び R⁵³ は、それぞれ独立して、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、R⁵¹ 及び R⁵² は、互いに結合して環を形成してもよく、R⁵¹ 及び R⁵³ は、互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項 8】

前記研磨液の pH が 9.0 超 12.0 未満である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

【請求項 9】

前記有機酸がポリカルボン酸である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

【請求項 10】

前記コロイダルシリカの含有量が、前記研磨液の全質量に対して 20.0 質量% 以下であり、

前記コロイダルシリカの平均一次粒子径が、60 nm 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

【請求項 11】

固形分濃度が 10 質量% 以上であり、

質量基準で 2 倍以上に希釈して用いられる、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の研磨液。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の研磨液を研磨定盤に取り付けられた研磨パッドに供給しながら、被研磨体の被研磨面を前記研磨パッドに接触させ、前記被研磨体及び前記研磨パッドを相対的に動かして前記被研磨面を研磨して、研磨済み被研磨体を得る工程

10

20

30

40

50

を含む、化学的機械的研磨方法。

【請求項 13】

研磨圧力が $0.5 \sim 3.0 \text{ psi}$ である、請求項 12 に記載の化学的機械的研磨方法。

【請求項 14】

前記研磨パッドに供給する前記研磨液の供給速度が、 $0.14 \sim 0.35 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ である、請求項 12 又は 13 に記載の化学的機械的研磨方法。

【請求項 15】

前記被研磨体が、コバルトを含有する第 1 層と、前記第 1 層以外である第 2 層とを少なくとも有し、

同様の研磨条件下での前記第 2 層の研磨速度に対する前記第 1 層の研磨速度が、 $0.05 \sim 5$ 未満である、請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の化学的機械的研磨方法。

10

【請求項 16】

前記第 2 層が、タンタル、窒化タンタル、窒化チタン、窒化珪素、テトラエトキシシラン、酸化炭化珪素、及び、炭化珪素からなる群から選択される 1 以上の材料を含む、請求項 15 に記載の化学的機械的研磨方法。

【請求項 17】

前記研磨済み被研磨体を得る工程の後、前記研磨済み被研磨体をアルカリ洗浄液で洗浄する工程を更に含む、請求項 12 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の化学的機械的研磨方法。

【請求項 18】

研磨体の化学的機械的研磨に用いられる研磨液であって、
砥粒と、
有機酸と、

20

下記一般式 (I) で表される化合物、下記一般式 (II) で表される化合物、下記一般式 (III) で表される化合物、下記一般式 (IV) で表される化合物、及び、下記一般式 (V) で表される化合物からなる群から選択される 1 以上であって、且つ、 ClogP 値が 1.0 未満である、含窒素芳香族複素環化合物と、

過酸化水素と、を含み、

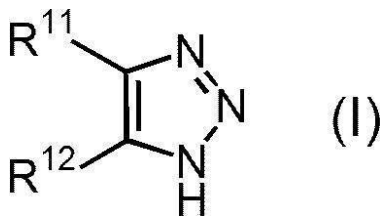
pH が $8.5 \sim 12.0$ であり、

前記研磨液が、ナトリウム及びカリウムを更に含み、

前記ナトリウムの含有量に対する前記カリウムの含有量の質量比が、 $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{12}$ である、研磨液。

30

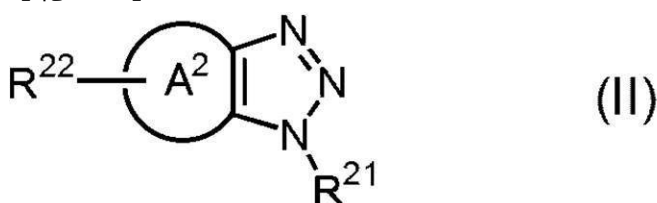
【化 11】



一般式 (I) 中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、 R^{11} 及び R^{12} は、互いに結合して環を形成してもよい。

40

【化 12】

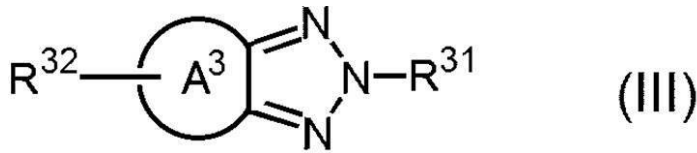


一般式 (II) 中、環 A^2 は、ベンゼン環又は 6 員の芳香族複素環を表す。 R^{21} は、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。 R^{22} は、水素原子、親水性基、又

50

は、親水性基を有する炭化水素基を表す。

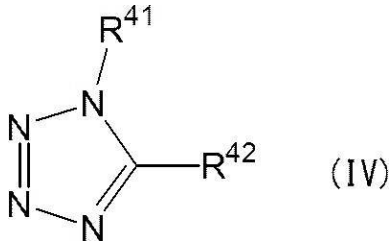
【化 1 3】



一般式 (III) 中、環 A³ は、ベンゼン環又は 6 員の芳香族複素環を表す。R³¹ は、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。R³² は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。

10

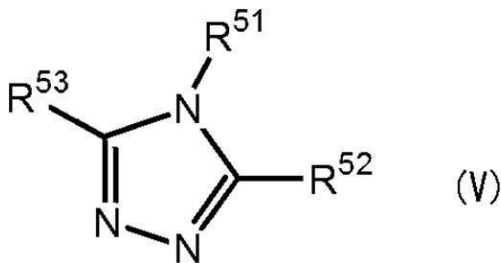
【化 1 4】



一般式 (IV) 中、R⁴¹ は、置換基を表す。R⁴² は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、R⁴¹ 及び R⁴² は、互いに結合して環を形成してもよい。

20

【化 1 5】



一般式 (V) 中、R⁵¹、R⁵² 及び R⁵³ は、それぞれ独立して、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、R⁵¹ 及び R⁵² は、互いに結合して環を形成してもよく、R⁵¹ 及び R⁵³ は、互いに結合して環を形成してもよい。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、研磨液、及び、化学的機械的研磨方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

40

【0003】

ところで、昨今では、配線の微細化の要求に伴い、銅にかわる配線金属元素としてコバルトが注目されている。配線金属元素としてコバルトを用いる場合、コバルトを除去できる CMP 用研磨液を用いる必要がある。

例えば、特許文献 1 には「コバルト含有部と、コバルト以外の金属を含有する金属含有部とを少なくとも有する被研磨面の研磨に用いられる CMP 用研磨液であって、研磨粒子、金属防食剤、及び水を含有し、pH が 4.0 以下であり、当該 CMP 用研磨液中でコバ

50

ルトの腐食電位 E_A と金属の腐食電位 E_B とを測定した場合、腐食電位 E_A と腐食電位 E_B との腐食電位差 $E_A - E_B$ の絶対値が $0 \sim 300 \text{ mV}$ である、CMP用研磨液。」が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2016/006631号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者は、特許文献1に記載のCMP用研磨液を検討したところ、研磨後の被研磨体の被研磨面において生じるエロージョン（Erosion：CMPで配線を形成した場合に配線以外の部分が部分的に大きく削れてしまう現象）、及び、スクラッチ（Scratch：CMPで配線を形成した場合に研磨によって被研磨面に傷状の欠陥が生じる現象）について、改善の余地があることを知見した。

【0006】

そこで、本発明は、コバルト含有膜を有する被研磨体のCMPに適用した場合に、研磨後の被研磨体の被研磨面におけるエロージョン及びスクラッチがより生じにくい研磨液の提供を課題とする。

また、上記研磨液を用いた化学的機械的研磨方法の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

【0008】

[1]

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

後述する一般式（I）で表される化合物、後述する一般式（II）で表される化合物、
後述する一般式（III）で表される化合物、後述する一般式（IV）で表される化合物、
及び、後述する一般式（V）で表される化合物からなる群から選択される1以上であって、
且つ、 Cl o g P 値が1.0未満である、含窒素芳香族複素環化合物と、
過酸化水素と、を含み、
 pH が8.5～12.0である、研磨液。

[2]

上記研磨液の pH が9.0超12.0未満である、上記[1]に記載の研磨液。

[3]

界面活性剤を更に含む、上記[1]又は[2]に記載の研磨液。

[4]

上記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤を含む、上記[3]に記載の研磨液。

[5]

上記アニオン系界面活性剤の Cl o g P 値から上記含窒素芳香族複素環化合物を引いた差の値が、4.0超である、上記[4]に記載の研磨液。

[6]

上記界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤を含む、上記[3]～[5]のいずれかに記載の研磨液。

[7]

上記界面活性剤が、HLB値が8～17であるノニオン系界面活性剤を含む、上記[3]～[6]のいずれかに記載の研磨液。

[8]

10

20

30

40

50

上記有機酸がポリカルボン酸である、上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の研磨液。

[9]

上記コロイダルシリカの含有量が、上記研磨液の全質量に対して 20.0 質量%以下であり、

上記コロイダルシリカの平均一次粒子径が、60 nm以下である、上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の研磨液。

[10]

上記研磨液が、ナトリウム及びカリウムを更に含み、

上記ナトリウムの含有量に対する上記カリウムの含有量の質量比が、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-12}$ である、上記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の研磨液。

10

[11]

固形分濃度が 10 質量%以上であり、

質量基準で 2 倍以上に希釈して用いられる、上記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の研磨液。

[12]

上記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の研磨液を研磨定盤に取り付けられた研磨パッドに供給しながら、被研磨体の被研磨面を上記研磨パッドに接触させ、上記被研磨体及び上記研磨パッドを相対的に動かして上記被研磨面を研磨して、研磨済み被研磨体を得る工程を含む、化学的機械的研磨方法。

[13]

研磨圧力が 0.5 ~ 3.0 psi である、上記 [12] に記載の化学的機械的研磨方法。

20

[14]

上記研磨パッドに供給する研磨液の供給速度が、 $0.14 \sim 0.35 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ である、上記 [12] 又は [13] に記載の化学的機械的研磨方法。

[15]

上記被研磨体が、コバルトを含有する第 1 層と、第 1 層以外である第 2 層とを少なくとも有し、

同様の研磨条件下での上記第 2 層の研磨速度に対する上記第 1 層の研磨速度が、0.05 超 5 未満である、上記 [12] ~ [14] のいずれかに記載の化学的機械的研磨方法。

[16]

上記第 2 層が、タンタル、窒化タンタル、窒化チタン、窒化珪素、テトラエトキシシラン、酸化炭化珪素、及び、炭化珪素からなる群から選択される 1 以上の材料を含む、上記 [15] に記載の化学的機械的研磨方法。

30

[17]

上記研磨済み被研磨体を得る工程の後、上記研磨済み被研磨体をアルカリ洗浄液で洗浄する工程を更に含む、上記 [12] ~ [16] のいずれかに記載の化学的機械的研磨方法。

[18]

研磨体の化学的機械的研磨に用いられる研磨液であって、

砥粒と、

有機酸と、

後述する一般式 (I) で表される化合物、後述する一般式 (I I) で表される化合物、後述する一般式 (I I I) で表される化合物、後述する一般式 (I V) で表される化合物、及び、後述する一般式 (V) で表される化合物からなる群から選択される 1 以上であって、且つ、 ClogP 値が 1.0 未満である、含窒素芳香族複素環化合物と、

過酸化水素と、を含み、

pH が 8.5 ~ 12.0 である、研磨液。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、コバルト含有膜を有する被研磨体の CMP に適用した場合に、研磨後の被研磨体の被研磨面におけるエロージョン及びスクラッチがより生じにくい研磨液を提

50

供できる。

また、上記研磨液を用いた化学的機械的研磨方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】化学的機械的研磨方法を実施する被研磨体を得るための前処理が施される被前処理体の一例を示す模式図である。

【図2】化学的機械的研磨方法を実施する被研磨体の一例を示す模式図である。

【図3】化学的機械的研磨方法を実施して得られる研磨済み被研磨体の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

【0012】

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

また、本明細書において、「ppm」は「parts-per-million (10^{-6})」を意味し、「ppb」は「parts-per-billion (10^{-9})」を意味し、「ppt」は「parts-per-trillion (10^{-12})」を意味する。

20

本明細書において、 Cl o g P 値とは、1-オクタノールと水への分配係数Pの常用対数 l o g P を計算によって求めた値である。 Cl o g P 値の計算に用いる方法及びソフトウェアについては公知の物を使用できるが、特に断らない限り、本明細書ではCambridge software社のChemBioDraw Ultra 12.0に組み込まれた Cl o g P プログラムを用いる。

本明細書において、pHは、pHメータによって測定でき、測定温度は25である。なお、pHメータには、製品名「LAQUAシリーズ」((株)堀場製作所製)を使用できる。

本明細書においてpsiとは、pound-force per square inch ; 重量ポンド毎平方インチを意図し、 $1 \text{ psi} = 6894.76 \text{ Pa}$ を意図する。

30

本明細書においてカリウム及びナトリウムの含有量について言及する場合、それぞれの含有量は、各金属原子の質量に基づく含有量を意図する。

【0013】

[研磨液]

本発明の研磨液(以下、「本研磨液」ともいう。)は、被研磨体(好ましくはコバルト含有膜を有する被研磨体)の化学的機械的研磨(CMP)に用いられる研磨液であって、砥粒(好ましくはコロイダルシリカ)と、有機酸と、特定の含窒素芳香族複素環化合物と、過酸化水素と、を含み、pHが8.5~12である、研磨液である。

以下、研磨液において、研磨後の被研磨体の被研磨面におけるエロージョンを生じにくくする性能(単に「エロージョン抑制性」とも言う)、及び、研磨後の被研磨体の被研磨面におけるスクラッチを生じにくくする性能(単に「スクラッチ抑制性」とも言う)の少なくとも一方が優れることを、本発明の効果がより優れるとも言う。

40

【0014】

[成分]

以下において、本研磨液に含まれる成分及び含まれ得る成分について説明する。

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

例えば、本研磨液中に、カルボン酸基(-COOH)がカルボン酸アニオン(-COO

50

・)となっている化合物(イオン)が含まれている場合、本研磨液は当該カルボン酸基を有する化合物を含むとみなす。

【0015】

<コロイダルシリカ(砥粒)>

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

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

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

本研磨液はスラリーであるのが好ましい。

【0016】

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

コロイダルシリカの平均一次粒子径の下限値は、コロイダルシリカの凝集が抑制されて、本研磨液の経時安定性が向上する点から、1nm以上が好ましく、3nm以上がより好ましい。

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

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

【0017】

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

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

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

【0018】

コロイダルシリカの会合度は、研磨速度がより向上する点で、1~3が好ましい。

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

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

【0019】

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

なお、上記基は、研磨液中で電離していてもよい。

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

【0020】

10

20

30

40

50

コロイダルシリカは、市販品を用いてもよく、例えば、P L 1、P L 3、P L 7、P L 1 0 H、P L 1 D、P L 0 7 D、P L 2 D、及び、P L 3 D（いずれも製品名、扶桑化学工業社製）等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

本発明の効果がより優れる点で、コロイダルシリカの含有量の上限値は、本研磨液の全質量（100質量%）に対して、20.0質量%以下が好ましく、10.0質量%以下がより好ましく、5.0質量%以下が更に好ましい。下限値は、1.0質量%以上が好ましく、2.0質量%以上がより好ましい。

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

10

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

【 0 0 2 2 】

<有機酸>

本研磨液は、有機酸を含む。

有機酸は、界面活性剤（特にアニオン系界面活性剤）とは異なる化合物が好ましい。

本研磨液に含まれる有機酸としては、例えば、グリシン、 α -アラニン（2-アミノプロピオン酸）、 β -アラニン（3-アミノプロピオン酸）、サルコシン、イミノジ酢酸、ポリカルボン酸及びポリホスホン酸からなる群から選択される1以上の有機酸が挙げられ、本発明の効果がより優れる点で、ポリカルボン酸及びポリホスホン酸からなる群から選択される1以上の有機酸が好ましく、ポリカルボン酸がより好ましい。

20

【 0 0 2 3 】

ポリカルボン酸は、カルボン酸基を1分子中に2以上有する化合物であり、ポリホスホン酸はホスホン酸基を1分子中に2以上有する化合物である。

ポリカルボン酸としては、例えば、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、及び、コハク酸が挙げられる。

ポリホスホン酸としては、例えば、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、及び、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

有機酸は、単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

30

2種以上の有機酸の組み合わせとしては、例えば、クエン酸とマロン酸との組み合わせ、及び、マロン酸とエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸との組み合わせが挙げられる。

2種以上の有機酸を使用する場合、1番目に含有量が多い有機酸の含有量に対する、2番目に含有量が多い有機酸の含有量との質量比（2番目に含有量が多い有機酸の含有量 / 1番目に含有量が多い有機酸の含有量）は、0.1 ~ 1.0が好ましく、0.2 ~ 1.0がより好ましい。なお、1番目に含有量が多い有機酸の含有量と、2番目に含有量が多い有機酸の含有量とは実質的に同一であってもよい。

【 0 0 2 5 】

有機酸の含有量は、本研磨液の全質量に対して、0.001 ~ 5質量%が好ましく、0.1 ~ 1.5質量%がより好ましい。

40

2種以上の有機酸を使用する場合は、それらの合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

【 0 0 2 6 】

<含窒素芳香族複素環化合物>

本研磨液は、下記一般式（I）で表される化合物、下記一般式（II）で表される化合物、下記一般式（III）で表される化合物、下記一般式（IV）で表される化合物、及び、下記一般式（V）で表される化合物からなる群から選択される1以上であって、且つ、ClogP値が1.0未満である含窒素芳香族複素環化合物（以下「特定化合物」とも言う）を含む。

50

含窒素芳香族複素環化合物は、分子内に芳香族性を有するヘテロ環構造を有する化合物である。

以下、特定化合物について説明する。

【0027】

(ClogP値)

本研磨液で用いられる特定化合物のClogP値は、1.0未満である。

ClogP値の下限は特に制限されないが、-5.0以上が好ましく、-4.0以上がより好ましい。

【0028】

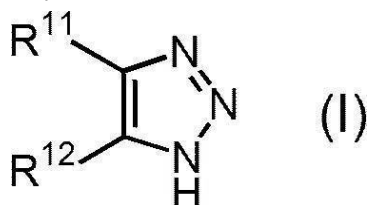
以下、特定化合物について一般式(I)~(V)ごとに説明する。

10

(一般式(I)で表される化合物)

【0029】

【化1】



【0030】

20

一般式(I)中、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立して、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、R¹¹及びR¹²は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0031】

一般式(I)中、R¹¹及びR¹²で表される親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、スルホ基、リン酸基、及び、これらの塩である基が挙げられる。中でも、カルボキシ基又はアミノ基が好ましい。

【0032】

一般式(I)中、R¹¹及びR¹²で表される炭化水素基としては、アルキル基(炭素数1~12が好ましく、炭素数1~6がより好ましく、炭素数1~3が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2~12が好ましく、炭素数2~6がより好ましい)、アルキニル基(炭素数2~12が好ましく、炭素数2~6がより好ましい)、アリール基(炭素数6~18が好ましく、炭素数6~14がより好ましく、炭素数6~10が更に好ましい)、及び、アラルキル基(炭素数7~23が好ましく、炭素数7~15がより好ましく、炭素数7~11が更に好ましい)が挙げられる。

30

R¹¹及びR¹²で表される炭化水素基は、親水性基を有する。R¹¹及びR¹²で表される炭化水素基が有する親水性基は、上述のR¹¹及びR¹²で表される親水性基と同義であり、好適な態様も同じである。

また、R¹¹及びR¹²で表される炭化水素基は、親水性基以外の置換基を有していてもよい。上記置換基としては、例えば、アルキル基(炭素数1~12が好ましく、炭素数1~6がより好ましく、炭素数1~3が更に好ましい)、アリール基(炭素数6~18が好ましく、炭素数6~14がより好ましく、炭素数6~10が更に好ましい)、及び、-N(R_a)(R_b)が挙げられる。R_a及びR_bは、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表す。ただし、R_a及びR_bの少なくとも一方は、有機基である。有機基としては、アルキル基(例えば、炭素数1~12であり、炭素数1~6が好ましく、炭素数1~4がより好ましい)が好ましい。

40

【0033】

R¹¹及びR¹²が互いに結合して形成する環としては特に制限されないが、芳香族環(単環及び多環のいずれであってもよい)が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。更に、R¹¹及びR¹²が互いに結合して形成する環は置換基を有していてもよい。置換基として

50

は特に制限されないが、例えば、親水性基、又は、 R^{11} 及び R^{12} で表される炭化水素基が有する置換基として例示したものが挙げられる。 R^{11} 及び R^{12} が互いに結合して形成する環が有する置換基としては、カルボキシ基及びニトロ基が好ましい。

一般式(I)で表される化合物は、 R^{11} 及び R^{12} が互いに結合してベンゼン環を形成してなる構造であるベンゾトリアゾール骨格を有することが好ましく、 R^{11} と R^{12} とが結合して形成されるベンゼン環上に置換基を有するベンゾトリアゾール骨格を有することがより好ましい。

ベンゾトリアゾール骨格を有し、 ClogP 値が1.0未満である化合物としては、例えば、5-カルボキシベンゾトリアゾール、及び、5-ニトロベンゾトリアゾールが挙げられる。

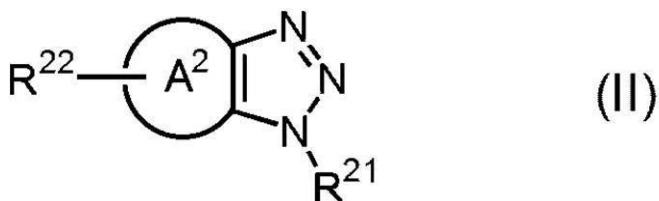
【0034】

なお、本明細書において、一般式(I)で表される化合物は、その互変異性体を包含するものとする。

【0035】

(一般式(II)で表される化合物)

【化2】



一般式(II)中、環 A^2 は、ベンゼン環又は6員の芳香族複素環を表す。 R^{21} は、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。 R^{22} は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。

【0036】

一般式(II)中、環 A^2 として表される6員の芳香族複素環としては、環を構成する原子として窒素原子を含むことが好ましい。

窒素原子を含む6員の芳香族複素環としては、窒素原子を1つ含むピリジン環、オルト位に位置する2つの窒素原子を含むピリダジン環、メタ位に位置する2つの窒素原子を含むピリミジン環、又は、パラ位に位置する2つの窒素原子を含むピラジン環が挙げられる。

環 A^2 としては、ベンゼン環又はピリジン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

【0037】

一般式(II)中、 R^{21} 及び R^{22} で表される親水性基及び親水性基を有する炭化水素基としては、 R^{11} 及び R^{12} で表される親水性基及び親水性基を有する炭化水素基とそれぞれ同義である。

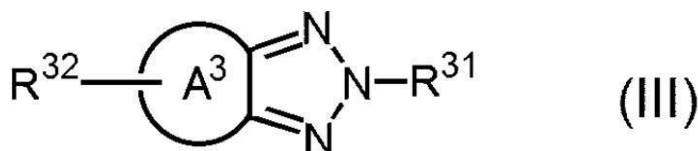
R^{21} としては、親水性基又は親水性基を有する炭素数1~6のアルキル基が好ましく、ヒドロキシ基、カルボキシ基若しくはアミノ基、又は、ヒドロキシ基、カルボキシ基若しくはアミノ基を有する炭素数1~3のアルキル基がより好ましく、ヒドロキシ基又はヒドロキシメチル基が更に好ましい。

R^{22} としては、水素原子又は親水性基が好ましく、水素原子、又は、水酸基、カルボキシル基、ニトロ基がより好ましく、水素原子が更に好ましい。

【0038】

(一般式(III)で表される化合物)

【化3】



10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

一般式 (I I I) 中、環 A^3 は、ベンゼン環又は 6 員の芳香族複素環を表す。 R^{31} は、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。 R^{32} は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。

【 0 0 4 0 】

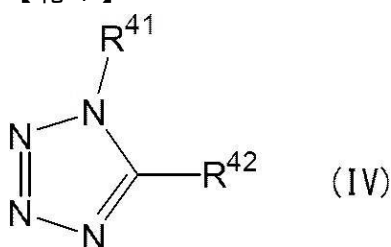
一般式 (I I I) における環 A^3 は、一般式 (I I) における環 A^2 と同義であり、好適態様も同じである。

また、一般式 (I I I) における R^{31} 及び R^{32} は、一般式 (I I) における R^{21} 及び R^{22} と同義であり、好適態様も同じである。

【 0 0 4 1 】

(一般式 (I V) で表される化合物)

【 化 4 】



【 0 0 4 2 】

一般式 (I V) 中、 R^{41} は、置換基を表す。 R^{42} は、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、 R^{41} 及び R^{42} は、互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 4 3 】

一般式 (I V) 中、 R^{41} で表される置換基としては、例えば、親水性基を有してもよいアルキル基 (炭素数 1 ~ 12 が好ましく、炭素数 1 ~ 6 がより好ましく、炭素数 1 ~ 3 が更に好ましい)、親水性基を有してもよいアリール基 (炭素数 6 ~ 18 が好ましく、炭素数 6 ~ 14 がより好ましく、炭素数 6 ~ 10 が更に好ましい)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、及び - N (R_c) (R_d) が挙げられる。 R_c 及び R_d は、それぞれ独立して、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、アルキル基 (例えば、炭素数 1 ~ 12 であり、炭素数 1 ~ 6 が好ましく、炭素数 1 ~ 4 がより好ましい)、又はヒドロキシアルキル基 (例えば、炭素数 1 ~ 12 であり、炭素数 1 ~ 6 が好ましく、炭素数 1 ~ 4 がより好ましい) が好ましい。

上記の親水性基を有してもよいアルキル基における親水性基としては、一般式 (I) における R^{11} で表される親水性基と同義であり、好適態様も同じである。

R^{41} は、親水性基を有してもよいアルキル基 (より好ましくは上述の好適な炭素数を有するアルキル基) が好ましく、カルボキシ基を有する炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が更に好ましい。

【 0 0 4 4 】

一般式 (I V) における R^{42} で表される親水性基、及び、親水性基を有する炭化水素基としては、一般式 (I) における R^{11} 及び R^{12} で表される親水性基、及び、親水性基を有する炭化水素基と同義である。

R^{42} は、水素原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基又は水酸基が好ましく、水素原子、メルカプト基又はアミノ基がより好ましく、水素原子が更に好ましい。

【 0 0 4 5 】

一般式 (I V) 中の R^{41} 及び R^{42} が互いに結合して環を形成してなる化合物は、本発明の効果がより優れる点で、好ましい。

一般式 (I V) 中、 R^{41} 及び R^{42} が互いに結合して形成される環としては、例えば、芳香族又は非芳香族である炭化水素環、芳香族又は非芳香族である複素環、並びに、これらの環が 2 つ以上組み合わされてなる多環縮合環が挙げられる。

10

20

30

40

50

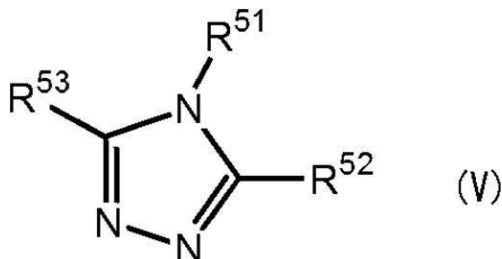
R^{41} 及び R^{42} が互いに結合して形成される環は、非芳香族の炭化水素環が好ましく、環員数が 5 ~ 7 である非芳香族の炭化水素環がより好ましく、シクロヘキサン環又はシクロヘプタン環が更に好ましい。

R^{41} 及び R^{42} が互いに結合して形成される環は、置換基を有してもよい。置換基としては特に制限されないが、例えば、 R^{41} で表される置換基として例示したものが挙げられる。

【0046】

(一般式 (V) で表される化合物)

【化5】



10

【0047】

一般式 (V) 中、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} は、それぞれ独立して、水素原子、親水性基、又は、親水性基を有する炭化水素基を表す。また、 R^{51} 及び R^{52} は、互いに結合して環を形成してもよく、 R^{51} 及び R^{53} は、互いに結合して環を形成してもよい。

20

一般式 (V) における R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} で表される親水性基、並びに、親水性基を有する炭化水素基は、一般式 (I) における R^{11} で表される親水性基、及び、親水性基を有する炭化水素基とそれぞれ同義であり、好適態様もそれぞれ同じである。

また、 R^{51} 及び R^{52} が互いに結合して形成する環、並びに、 R^{51} 及び R^{53} が互いに結合して形成する環としては、一般式 (I) における R^{11} 及び R^{12} が互いに結合して形成する環と同じ環が挙げられ、好適態様も同じである。

【0048】

R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} としては、水素原子又は親水性基が好ましく、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} の 1 以上が親水性基を表すことがより好ましく、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} の 1 つ又は 2 つが親水性基を表し、且つ、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} の残りが水素原子を表すことが更に好ましい。中でも、 R^{51} が水素原子、カルボキシ基又はアミノ基を表し、 R^{52} 及び R^{53} が水素原子を表す組合せが好ましく、 R^{51} がカルボキシ基又はアミノ基を表し、 R^{52} 及び R^{53} が水素原子を表す組合せがより好ましい。

30

【0049】

特定化合物の具体例としては、例えば、5 - カルボキシベンゾトリアゾール (5 - C X B T A)、及び、5 - ニトロベンゾトリアゾール (以上、一般式 (I) で表される化合物に該当)、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール (1 - H B T A)、1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - メタノール (1 - M H B T A)、及び、1 - ヒドロキシ - 7 - アザベンゾトリアゾール、(以上、一般式 (II) で表される化合物に該当)、1 - メチル - 5 - アミノテトラゾール (1 - M - 5 A T e)、1 - メチル - 5 -メルカプトテトラゾール (1 - M - 5 S t e)、ペンテトラゾール、1 H - テトラゾール - 1 - 酢酸、及び、1 H - テトラゾール - 5 - 酢酸 (以上、一般式 (IV) で表される化合物に該当)、並びに、4 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール (以上、一般式 (V) で表される化合物に該当) が挙げられる。

40

【0050】

特定化合物は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

本研磨液中、特定化合物の含有量は、研磨液の全質量に対して、0.0001 ~ 10 質量% が好ましく、0.0005 ~ 5 質量% がより好ましく、0.003 ~ 3 質量% が更に好ましい。

50

【 0 0 5 1 】

< 過酸化水素 >

本研磨液は、過酸化水素 (H_2O_2) を含む。

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

【 0 0 5 2 】

< 水 >

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

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

10

【 0 0 5 3 】

< 界面活性剤 >

本研磨液は、界面活性剤を含むことが好ましい。

界面活性剤としては特に制限されず、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、及び、両性界面活性剤のいずれであってもよい。

【 0 0 5 4 】

(アニオン系界面活性剤)

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

20

【 0 0 5 5 】

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

言い換えると、アニオン系界面活性剤は、本研磨液中において、カルボン酸アニオン ($-COO^-$)、スルホン酸アニオン ($-SO_3^-$)、リン酸アニオン ($-OPO_3H^-$ 、 $-OPO_3^{2-}$)、ホスホン酸アニオン ($-PO_3H^-$ 、 $-PO_3^{2-}$)、硫酸エステルアニオン ($-OSO_3^-$)、及び、リン酸エステルアニオン ($*-O-P(=O)O^- - O - *$ 、* は水素原子以外の原子との結合位置を表す) からなる群から選択される1以上のアニオンを有するアニオン系界面活性剤が好ましい。

30

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

【 0 0 5 6 】

アニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルプロピオン酸、及び、これらの塩が挙げられる。

「塩」としては、例えば、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、トリメチルアンモニウム塩、及び、トリエタノールアミン塩が挙げられる。

40

【 0 0 5 7 】

アニオン系界面活性剤の $Cl \log P$ 値は、1.00 ~ 15.00 が好ましく、2.50 ~ 10.00 がより好ましい。

【 0 0 5 8 】

また、アニオン系界面活性剤の $Cl \log P$ 値から特定化合物の $Cl \log P$ 値を引いた差の値 (アニオン系界面活性剤の $Cl \log P$ 値 - 特定化合物の $Cl \log P$ 値) は、2.0 以上が好ましく、4.0 超がより好ましい。

つまり本研磨液において、「特定化合物の $Cl \log P$ 値 + 2.0 アニオン系界面活性剤の $Cl \log P$ 値」を満たすことが好ましく、「特定化合物の $Cl \log P$ 値 + 4.0 <

50

アニオン系界面活性剤の「ClogP値」を満たすことがより好ましい。

アニオン系界面活性剤のClogP値から特定化合物のClogP値を引いた差の値の上限は特に制限されないが、10.0以下が好ましく、8.0以下がより好ましい。

なお、本研磨液が特定化合物及び/又はアニオン系界面活性剤を2種以上含む場合、少なくとも1組の特定化合物とアニオン系界面活性剤との組み合わせ（好ましくは最も含有量の多い特定化合物と最も含有量の多いアニオン系界面活性剤との組み合わせ）が、上記差の値の範囲を満たすことが好ましい。

【0059】

アニオン系界面活性剤の含有量は、本研磨液の全質量に対して、0.00001～1質量%が好ましく、0.0001～0.01質量%がより好ましい。

10

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

また、特定化合物の含有量に対するアニオン系界面活性剤の含有量の質量比（アニオン系界面活性剤の含有量/特定化合物の含有量）は、0.0001～100が好ましく、0.0001～1がより好ましい。

【0060】

（ノニオン系界面活性剤）

本研磨液は、本発明の効果がより優れる点で、ノニオン系界面活性剤を含むことが好ましい。

20

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリアルキレンオキサイドアルキルフェニルエーテル系界面活性剤、ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル系界面活性剤、ポリエチレンオキサイド及びポリプロピレンオキサイドからなるブロックポリマー系界面活性剤、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェニルエーテル系界面活性剤、ポリアルキレントリベンジルフェニルエーテル系界面活性剤、アセチレンポリアルキレンオキサイド系界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル系界面活性剤、並びに、ポリオキシエチレンアルキルアミン系界面活性剤等が挙げられる。

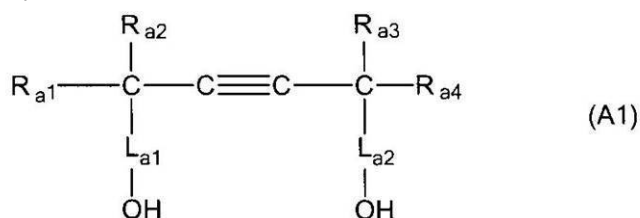
【0061】

ノニオン系界面活性剤は、下記一般式（A1）で表される化合物が好ましい。

【0062】

30

【化6】



【0063】

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

40

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

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

【0064】

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

L_{a1}及びL_{a2}の2価の連結基は、アルキレン基、-OR_{a5}-基及びこれらの組み合

50

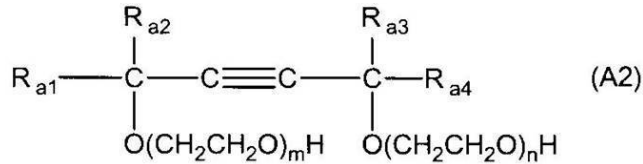
わせが好ましい。R_{a5}は、アルキレン基（好ましくは炭素数1～8）を表す。

【0065】

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

【0066】

【化7】



10

【0067】

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

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

【0068】

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

20

【0069】

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

30

【0070】

また、ノニオン系界面活性剤は、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、Air Products & Chemicals社製のSurfinol 61、82、465、485、DYNOL 604、607、日信化学工業社製のオルフィンSTG、オルフィンE1010、花王ケミカル社製のエマルゲン103、108、150、220、102KG、アミート320、レオドール430、460等が挙げられる。

【0071】

ノニオン系界面活性剤のHLB値は、本発明の効果がより優れる点で、3～20が好ましく、8～17がより好ましく、8～15が更に好ましい。

40

ここで、HLB値はグリフィン式(20Mw/M; Mw=親水性部位の分子量、M=ノニオン系界面活性剤の分子量)より算出した値で規定され、場合によりカタログ値や他の方法で算出した値を使用してもよい。

【0072】

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

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

50

【 0 0 7 3 】

本研磨液は、本発明の効果がより優れる点で、上述のアニオン系界面活性剤及びノニオン系界面活性剤の両者を含むことが好ましい。

本研磨液が、アニオン系界面活性剤及びノニオン系界面活性剤を含む場合、ノニオン系界面活性剤の含有量に対するアニオン系界面活性剤の含有量の質量比（アニオン系界面活性剤の含有量 / ノニオン系界面活性剤の含有量）は、 $0.001 \sim 1000$ が好ましく、 $0.005 \sim 10$ がより好ましい。

【 0 0 7 4 】

< ナトリウム及びカリウム >

本研磨液は、ナトリウム及びカリウムからなる群より選択される1以上を含むことが好ましく、ナトリウム及びカリウムを含むことがより好ましい。

本研磨液中、ナトリウム及びカリウムは、粒子（ナトリウム及び / 又はカリウムを含む粒子等）の状態で存在してもよく、イオンの状態で存在してもよい。

ナトリウムの含有量は、本研磨液の全質量に対して、 $1 \sim 250$ 質量ppmが好ましく、 $10 \sim 150$ 質量ppmがより好ましい。

カリウムの含有量は、 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^{11}$ 質量ppmが好ましく、 $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{11}$ 質量ppmがより好ましく、 $1.0 \times 10^8 \sim 5 \times 10^{10}$ 質量ppmが更に好ましい。

本研磨液におけるナトリウム及びカリウムの含有量は、それぞれ、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS法、inductively coupled plasma mass spectrometry）で測定できる。ICP-MS法では、測定対象とされるナトリウム及びカリウムの含有量が、その存在形態に関わらず、測定される。

【 0 0 7 5 】

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

【 0 0 7 6 】

本研磨液がナトリウム及びカリウムを含む場合、ナトリウムの含有量に対するカリウムの含有量の質量比（カリウムの含有量 / ナトリウムの含有量（K / Na））は、本発明の効果がより優れる点で、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{12}$ が好ましく、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^{11}$ がより好ましく、 $1.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^{10}$ が更に好ましい。

【 0 0 7 7 】

< 有機溶剤 >

本研磨液は、有機溶剤を含むことが好ましい。

有機溶剤は水溶性の有機溶剤が好ましい。

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

より具体的には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、及び、エトキシエタノールが挙げられる。

中でも、エチレングリコールが好ましい。

【 0 0 7 8 】

本研磨液が有機溶剤を含む場合、本研磨液の性能のバランスが優れる点で、有機溶剤の含有量は、本研磨液の全質量に対して、 $0.001 \sim 10$ 質量%が好ましく、 $0.005 \sim 5$ 質量%がより好ましく、 $0.01 \sim 1$ 質量%が更に好ましい。

有機溶剤は1種を単独で用いても、2種以上を使用してもよい。2種以上の有機溶剤を

10

20

30

40

50

使用する場合には、合計含有量が上記範囲内であるのが好ましい。

【0079】

< pH調整剤 >

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

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

pH調整剤は、所定のpHにするための適当量を使用すればよい。

pH調整剤は1種を単独で用いても、2種以上を使用してもよい。

10

【0080】

< 他の成分 >

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

他の成分としては、例えば、特定化合物以外の含窒素芳香族複素環化合物（すなわち、上記一般式（I）～（V）で表される化合物以外の含窒素芳香族複素環化合物、及び、上記一般式（I）～（V）で表され、 Cl o g P 値が1以上である化合物）、及び、コロイダルシリカ以外の粒子が挙げられる。

本研磨液は、本発明の効果がより優れる点で、界面活性剤以外の Cl o g P 値が1以上である化合物を実質的に含有しないことが好ましい。なお「実質的に含有しない」とは、本研磨液中における当該成分が測定限界以下であることを意図する。

20

【0081】

〔物性等〕

< pH >

本研磨液のpHは、8.5～12.0である。

本研磨液のpHは、9.0超12.0未満が好ましく、9.5～11.5がより好ましい。

【0082】

< 腐食電位 >

本研磨液は、本研磨液中において、コバルト（金属コバルト）の腐食電位が、 $-0.2 \sim -0.5 \text{ V}$ になるように調整されているのが好ましい。

30

腐食電位は、以下の方法で測定できる。

【0083】

< 腐食電位の測定方法 >

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

基板：1%クエン酸溶液で30sec処理し 表面の自然酸化膜を除去したCo基板（P-type, 1～35 cm²）

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

40

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

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

4. 測定溶液（本研磨液）をセルに入れる。

5. 測定を開始する。

（1）linear sweep モードでTafel plotを選択する。

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

6. V-Iグラフから、腐食電位を読み取る。

50

【 0 0 8 4 】

< 研磨速度の比 >

上述の図 2 に示す被研磨体に対する研磨のように、本 C M P 方法では、被研磨体が、コバルト含有膜（第 1 層）とは異なる材料からなる第 2 層（バリア層及び / 又は層間絶縁膜等）を有するのが好ましい。また、コバルト含有膜（第 1 層）と同時に、上記第 2 層に対しても研磨をするのが好ましい。

つまり、本 C M P 方法では、第 1 層としてのコバルト含有膜と、第 2 層としてのコバルト含有膜とは異なる材料からなる層（バリア層及び / 又は層間絶縁膜等）に対して同時に研磨をするのが好ましい。

図 2 に示す被研磨体のように、研磨の際、同一平面の被研磨面に、第 1 層と第 2 層との両方が同時に露出しているもよい。

この際、得られる研磨済み被研磨体の被研磨面の均一性の点から、第 1 層に対する研磨速度と第 2 層に対する研磨速度の差は極端に大きくないことが好ましい。

具体的には、第 2 層の研磨速度に対する、第 1 層の研磨速度の速度比（第 1 層の研磨速度 / 第 2 層の研磨速度）は、0 . 0 1 超 2 0 以下が好ましく、0 . 0 5 超 5 未満がより好ましい。

【 0 0 8 5 】

第 2 層は、例えば、バリア層及び / 又は層間絶縁膜である。より具体的には、第 2 層は、タンタル（T a）、窒化タンタル（T a N）、窒化チタン（T i N）、チタンタングステン（T i W）、タングステン（W）、窒化珪素（S i N）、T E O S（テトラエトキシシラン）、酸化炭化珪素（S i O C）、及び、炭化珪素（S i C）からなる群から選択される 1 以上の材料を含む層が好ましく、T a、T a N、T i N、S i N、T E O S、S i O C、及び、S i C からなる群から選択される 1 以上の材料を含む層がより好ましい。

本 C M P 方法は、T a、T a N、T i N、S i N、T E O S、S i O C、及び / 又は、S i C の研磨速度に対する、コバルト含有膜（好ましくは C o）の研磨速度の速度比（「コバルト含有膜（好ましくは C o）の研磨速度」 / 「T a、T a N、T i N、S i N、T E O S、S i O C、及び / 又は、S i C の研磨速度」）が、0 . 0 1 超 2 0 以下となるのが好ましく、0 . 0 5 超 5 未満となるのがより好ましい。

【 0 0 8 6 】

〔 研磨液の製造方法 〕

本研磨液の製造方法としては特に制限されず、公知の製造方法を使用できる。

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

本研磨液における、不純物又は粗大粒子等を除去するために、使用する原料をそれぞれ混合前に脱塩処理（ろ過など）したり、原料の混合後に混合物を脱塩処理（ろ過など）したりするのも好ましい。

【 0 0 8 7 】

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

高濃度研磨液を希釈する際の希釈倍率は、質量基準で 2 倍以上が好ましく、2 ~ 2 0 倍がより好ましい。

高濃度研磨液の固形分濃度は、5 質量 % 以上が好ましく、5 ~ 5 0 質量 % がより好ましい。高濃度研磨液を希釈して、好ましい固形分濃度（例えば 0 . 1 ~ 1 0 質量 %、より好ましくは 0 . 5 質量 % 以上 5 質量 % 未満）の本研磨液を得るのが好ましい。

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

【 0 0 8 8 】

〔 化学的機械的研磨方法 〕

本発明の化学的機械的研磨方法（以下、「本 C M P 方法」ともいう。）は、上述した研磨液を研磨定盤に取り付けられた研磨パッドに供給しながら、被研磨体の被研磨面を上記

10

20

30

40

50

研磨パッドに接触させ、上記被研磨体及び上記研磨パッドを相対的に動かして上記被研磨面を研磨して、研磨済み被研磨体を得る工程を含む。

【0089】

<被研磨体>

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

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

10

【0090】

被研磨体の一例として、表面に、コバルト含有膜を有する基板が挙げられる。

より具体的な被研磨体の例としては、後述する図2に示す被研磨体10bが挙げられ、図2に示す被研磨体10bは、例えば、後述する図1に示す被前処理体10aに前処理を施して得られる。

【0091】

図1は、本CMP方法を実施する被研磨体を得るための前処理が施される被前処理体の一例を示す模式図である。図1には、被前処理体の断面上部が表されている。

20

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

【0092】

バルク層18の表面である被処理面を研磨し、バリア層14が被研磨面の表面に露出するまで研磨することにより、バルク層18が除去され、図2に示す被研磨体10bが得られる。バルク層18の除去は、例えば、本研磨液とは異なる研磨液を用いたCMPにより実施できる。

30

なお、図2に示す被研磨体10bでは、バルク層18が完全に除去されているが、バルク層18の研磨は、バルク層18が完全に除去される前に終了してもよい。つまりバルク層18がバリア層14上を部分的又は全面的に覆っている状態で、研磨を終えてもよい。

【0093】

図2は、本CMP方法を実施する被研磨体の一例を表す模式図である。

図2に示す被研磨体10bでは、被前処理体10aからバルク層18が除去されて、被処理面にバリア層14とコバルト含有膜12とが露出している。

本CMP方法では、本研磨液をバリア用研磨液として用いて、上記被処理面の表面に露出したバリア層14とコバルト含有膜12とを同時に研磨し、層間絶縁膜16が被研磨面の表面に露出するまで研磨して、バリア層14が除去される。被研磨体10bからバリア層14が研磨によって除去されると、図3に示す研磨済み被研磨体10cが得られる。

40

つまり、本CMP方法は、コバルト含有膜からなる配線を形成するために行われるのが好ましい。

【0094】

なお、層間絶縁膜16が被研磨面の表面に露出してからも、層間絶縁膜16、層間絶縁膜16の溝の形状に沿って配置されたバリア層14、及び/又は、上記溝を充填するコバルト含有膜12(配線)に対して、意図的又は不可避免的に、研磨を継続してもよい。

また、図2の被研磨体10bでは、バルク層が完全に除去されているが、バルク層の一

50

部は完全には除去されていなくてもよく、除去されきっていないバルク層が部分的又は全面的に被研磨体 10b の被処理面を覆っていてもよい。本 CMP 方法では、このような除去されきっていないバルク層の研磨及び除去も行ってよい。

また、図 3 の研磨済み被研磨体 10c では、層間絶縁膜 16 上のバリア層 14 が完全に除去されているが、研磨は、層間絶縁膜 16 上のバリア層 14 が完全に除去される前に終了してもよい。つまりバリア層 14 が層間絶縁膜 16 を部分的又は全面的に覆っている状態で研磨を終えて研磨済み被研磨体を得てもよい。

【0095】

層間絶縁膜 16 としては、例えば、窒化珪素 (SiN)、酸化珪素、炭化珪素 (SiC)、炭窒化珪素、酸化炭化珪素 (SiOC)、酸窒化珪素、及び、TEOS (テトラエトキシシラン) からなる群から選択される 1 以上の材料を含む層間絶縁膜が挙げられる。中でも、窒化珪素 (SiN)、TEOS、炭化珪素 (SiC)、又は、酸化炭化珪素 (SiOC) が好ましい。また、層間絶縁膜 16 は複数の膜で構成されていてもよい。複数の膜で構成される層間絶縁膜 16 としては、例えば、酸化珪素を含む膜と酸化炭化珪素を含む膜とを組み合わせる絶縁膜が挙げられる。

10

バリア層 14 としては、例えば、タンタル (Ta)、窒化タンタル (Ta₂N₅)、窒化チタン (TiN)、チタンタングステン (TiW)、タングステン (W)、及び、窒化タングステン (WN) からなる群から選択される 1 以上の材料を含むバリア層が挙げられる。中でも、Ta、Ta₂N₅、又は、TiN が好ましい。

【0096】

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

20

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

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

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

30

【0097】

< 研磨装置 >

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

CMP 装置としては、例えば、被研磨面を有する被研磨体を保持するホルダーと、研磨パッドを貼り付けた (回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある) 研磨定盤と、を有する CMP 装置が挙げられる。

【0098】

< 研磨圧力 >

本 CMP 方法における研磨圧力は、被研磨面の傷状の欠陥の発生を抑制でき、研磨後の被研磨面が均一になりやすい点で、0.1 ~ 5.0 psi が好ましく、0.5 ~ 3.0 psi がより好ましく、1.0 ~ 3.0 psi が更に好ましい。なお、研磨圧力とは、被研磨面と研磨パッドとの接触面に生ずる圧力を意味する。

40

【0099】

< 研磨定盤の回転数 >

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

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

50

の状態であってもよい。これらの研磨方法は、被研磨体及び研磨パッドを相対的に動かすのであれば、被研磨面及び/又は研磨装置により適宜選択できる。

【0100】

<研磨液の供給方法>

本CMP方法では、被研磨面を研磨する間、研磨定盤上の研磨パッドに本研磨液をポンプ等の装置で連続的に供給するのが好ましい。本研磨液の供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に本研磨液で覆われているのが好ましい。

例えば、研磨液供給速度は、被研磨面における傷状の欠陥の発生を抑制でき、研磨後の被研磨面が均一になりやすい点で、 $0.05 \sim 0.75 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ が好ましく、 $0.14 \sim 0.35 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ がより好ましく、 $0.21 \sim 0.35 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ が更に好ましい。

10

【0101】

<洗浄工程>

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

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

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

20

【0102】

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

【実施例】

【0103】

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

30

【0104】

実施例A

[研磨液の作製]

<原料>

以下の原料を使用して、下記表1-1～表1-3に記載の研磨液を作製した。

【0105】

(コロイダルシリカ)

・PL1（製品名、扶桑化学工業社製、コロイダルシリカ、平均一次粒子径15nm、会合度2.7）

40

【0106】

(有機酸)

・マロン酸

・CA（クエン酸）

【0107】

(含窒素芳香族複素環化合物)

・1-HBTA（1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、一般式(II)で表される特定化合物に該当）

・1-MHBTA（1H-ベンゾトリアゾール-1-メタノール、一般式(II)で表さ

50

れる特定化合物に該当)

・ 5 - C X B T A (5 - カルボキシベンゾトリアゾール、一般式 (I) で表される特定化合物に該当)

・ 1 - M - 5 A T e (1 - メチル - 5 - アミノテトラゾール、一般式 (I V) で表される特定化合物に該当)

・ 1 - M - 5 S t e (1 - メチル - 5 - メルカプトテトラゾール、一般式 (I V) で表される特定化合物に該当)

・ ペンテトラゾール (一般式 (I V) で表される特定化合物に該当)

・ 5 - ニトロベンゾトリアゾール (一般式 (I) で表される特定化合物に該当)

・ 4 - アミノ - 1 , 2 , 4 - トリアゾール (一般式 (V) で表される特定化合物に該当)

・ 1 - ヒドロキシ - 7 - アザベンゾトリアゾール (一般式 (I I) で表される特定化合物に該当)

・ 1 H - テトラゾール - 1 - 酢酸 (一般式 (I V) で表される特定化合物に該当)

・ ベンゾトリアゾール (C l o g P 値が 1 以上であり、特定化合物に該当しない)

・ 5 - アミノテトラゾール (一般式 (I) ~ (V) で表される化合物のいずれにも該当せず、特定化合物に該当しない)

【 0 1 0 8 】

(ノニオン系界面活性剤)

・ エマルゲン 1 0 8 (花王ケミカル社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、H L B 値 = 1 2 . 1)

・ エマルゲン 1 0 3 (花王ケミカル社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、H L B 値 = 8 . 1)

・ アミート 3 2 0 (花王ケミカル社製、ポリオキシエチレンアルキルアミン、H L B 値 = 1 2 . 1)

・ サーフィノール 4 6 5 (日信化学工業社製、アセチレンポリエチレンオキサイド、H L B 値 = 1 6 . 0)

・ レオドール 4 3 0 (花王ケミカル社製、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、H L B 値 = 1 0 . 8)

・ エマルゲン 2 2 0 (花王ケミカル社製、ポリオキシエチレンセチルエーテル、H L B 値 = 1 4 . 2)

・ エマルゲン 1 0 2 K G (花王ケミカル社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、H L B 値 = 6 . 3)

・ レオドール 4 6 0 (花王ケミカル社製、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、H L B 値 = 1 3 . 8)

・ エマルゲン 1 5 0 (花王ケミカル社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、H L B 値 = 1 8 . 4)

【 0 1 0 9 】

(アニオン系界面活性剤)

・ E C T - 7 (トリデシルエーテル酢酸)

【 0 1 1 0 】

(H ₂ O ₂)

・ 過酸化水素

【 0 1 1 1 】

(有機溶剤)

・ E T G (エチレングリコール)

【 0 1 1 2 】

(カリウム (K))

・ 水酸化カリウム (研磨液に対するカリウム成分の供給源として水酸化カリウムを添加した)

【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

50

(pH調整剤)

- ・H₂SO₄ (硫酸)
- ・TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム)

【0114】

(水)

- ・水 (超純水)

【0115】

< 研磨液の調製 >

各原料 (又はその水溶液) を、高密度ポリエチレンフィルターをろ過処理した。この際、コロイダルシリカの水溶液は孔径0.1 μmのフィルターでろ過し、それ以外の原料 (又はその水溶液) については、孔径0.02 μmのフィルターでろ過した。ろ過処理によって、原料 (又はその水溶液) 中の金属成分の含有量を低減させた。各原料におけるろ過の回数は、最終的に得られる研磨液中の、Na及び/又はKの含有量が、下記表に示す量になるように調整した。

10

ろ過処理後の各原料 (又はその水溶液) を混合して、下記表1-1~表1-3に示す実施例又は比較例の研磨液を調製した。

【0116】

なお、原料及び研磨液中のNa及びKの含有量は、Agilent 7800 トリプル四重極ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry、半導体分析用、オプション#200) を用いて測定した。

20

【0117】

製造した研磨液の成分を下記表に示す。

表中「量」欄は、各成分の、研磨液の全質量に対する含有量を示す。

「%」及び「ppm」の記載は、それぞれ「質量%」及び「質量ppm」を示す。

表中における各成分の含有量は、各成分の化合物としての含有量を示す。例えば、研磨液の調製に当たって過酸化水素は、過酸化水素水溶液の状態で添加されたが、表中の「過酸化水素」欄における含有量の記載は、研磨液に添加された過酸化水素水溶液ではなく、研磨液に含まれる過酸化水素 (H₂O₂) そのものの含有量を示す。

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

30

pH調整剤の含有量としての「調整」の記載は、H₂SO₄及びTMAHいずれか一方を、最終的に得られる研磨液のpHが「pH」欄に示す値となる量を添加したことを示す。

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

【0118】

表中、「含窒素芳香族複素環化合物」及び「アニオン系界面活性剤」の「ClogP」欄は、それぞれ、含窒素芳香族複素環化合物のClogP値、及び、アニオン系界面活性剤のClogP値を示す。

「ノニオン系界面活性剤」の「HLB」欄は、ノニオン系界面活性剤のHLB値を示す。

「ClogP」欄は、アニオン系界面活性剤のClogP値から、含窒素芳香族複素環化合物のClogP値を引いた差の値 (アニオン系界面活性剤のClogP値 - 含窒素芳香族複素環化合物のClogP値) を示す。

40

「比率」欄は、研磨液中の、含窒素芳香族複素環化合物の含有量に対する、アニオン系界面活性剤の含有量の質量比 (アニオン系界面活性剤の含有量 / 含窒素芳香族複素環化合物の含有量) を示す。

「K/Na」欄は、研磨液中の、Naの含有量に対する、Kの含有量の質量比 (Kの含有量 / Naの含有量) を示す。

各マス中の「E+数字」の記載は、「×10^{数字}」を表す。

【0119】

例えば、実施例1の研磨液は、コロイダルシリカであるPL1を4.50質量%、有機

50

酸であるマロン酸及びクエン酸をそれぞれ0.3質量%及び0.1質量%、特定化合物である1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを0.02質量%、過酸化水素を1.0質量%、有機溶剤としてエチレングリコールを0.05質量%、Kを 1.1×10^{10} 質量ppm、Naを51質量ppm、最終的な研磨液全体としてpHが10.0となる量のpH調整剤を含み、残りの成分は水である。

【0120】

[試験]

得られた研磨液を使用してそれぞれ以下の評価を行った。

【0121】

< E r o s i o n抑制性の評価 >

F R E X 3 0 0 S I I (研磨装置)を用いて、研磨圧力を2.0psiとし、研磨液供給速度を $0.28 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ とした条件で、ウエハを研磨した。

なお、上記ウエハでは、直径12インチ(30.48cm)のシリコン基板上に、酸化ケイ素からなる層間絶縁膜が形成され、上記層間絶縁膜にはライン $9 \mu\text{m}$ 及びスペース $1 \mu\text{m}$ からなるラインアンドスペースパターンを有する溝が刻まれている。上記溝には、溝の形状に沿ってバリア層(材料:TiN、膜厚:10nm)が配置されるとともに、Coが充填されている。更に、溝からCoがあふれるような形で、ラインアンドスペース部の上部に150~300nm膜厚のCoからなるバルク層が形成されている。

まず、上記ウエハに対して、バルク研磨液としてCSL5152C(商品名、富士フィルムプラナーソリューション社製)を使用し、非配線部のCo(バルク)が完全に研磨されてから、更に10秒間研磨を行った。その後、実施例又は比較例の各研磨液を用いて同様の条件で1分間研磨した。

研磨後のウエハにおける、基準面(研磨後のウエハにおける最も高い位置)と、スペース部(バリア層又は層間絶縁膜が露出している部分)の中心部分との間の段差(高低差)を測定し、ウエハ全体での段差の平均値をラインアンドスペース部(ライン $9 \mu\text{m}$ 、スペース $1 \mu\text{m}$)の段差を測定し、下記区分に照らした。

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

A A A : 段差が5nm未満

A A : 段差が5nm以上8nm未満

A : 段差が8nm以上10nm未満

B : 段差が10nm以上12nm未満

C : 段差が12nm以上15nm未満

D : 段差が15nm以上

【0122】

< S c r a t c h抑制性の評価 - 1 >

F R E X 3 0 0 S I I (研磨装置)を用いて、研磨圧力を2.0psiとし、研磨液供給速度を $0.28 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ とした条件で、ウエハを研磨した。

なお、上記ウエハでは、直径12cmのシリコン基板上に、窒化ケイ素からなる層間絶縁膜が形成され、上記層間絶縁膜にはライン $9 \mu\text{m}$ 及びスペース $1 \mu\text{m}$ からなるラインアンドスペースパターンを有する溝が刻まれている。上記溝には、溝の形状に沿ってバリア層(材料:TiN、膜厚:10nm)が配置されるとともに、Coが充填されている。更に、溝からCoがあふれるような形で、ラインアンドスペース部の上部に150~300nm膜厚のCoからなるバルク層が形成されている。

まず、バルク研磨液としてCSL5152C(商品名、富士フィルムプラナーソリューション社製)を使用し、非配線部のCo(バルク)が完全に研磨されてから、更に10秒間研磨を行った。その後、実施例又は比較例の各研磨液を用いて同様の条件で1分間研磨した。研磨後のウエハを、洗浄ユニットにて、アルカリ性洗浄液(pCMP液、商品名「CL9010」、富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)で1分間洗浄し、更に、30分間IPA(イソプロパノール)洗浄を行ってから乾燥処理させた。

10

20

30

40

50

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

Scratchの数が少ないほどScratch抑制性に優れると評価できる。

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

10

【0123】

<Reliability>

FREX300SII（研磨装置）を用いて、研磨圧力を 2.0psi とし、研磨液供給速度を $0.28\text{ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ とした条件で、実施例又は比較例の各研磨液を用いて、BDIIウエハ（商品名、アプライドマテリアル社製）を研磨した。研磨時間は60秒間とした。研磨後のウエハを、 200°C で30秒間バーク（加熱）し、ウエハ中における水分を除去した。

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

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

20

- AAA : k値の上昇値が検出限界未満
- AA : k値の上昇値が検出限界以上 0.03 未満
- A : k値の上昇値が 0.03 以上 0.05 未満
- B : k値の上昇値が 0.05 以上 0.08 未満
- C : k値の上昇値が 0.08 以上 0.10 未満
- D : k値の上昇値が 0.10 以上

【0124】

下記表に、実施例又は比較例の各研磨液を用いて行った試験の評価結果を示す。

【0125】

30

40

50

【表 1】

表1-1	加工剤シカ		有機酸		含窒素芳香族複素環化合物			ニオン系界面活性剤		
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	ClogP	量 (%)	種類	HLB	量 (%)
実施例1	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-HBTA	0.69	0.02	エマルゲン108	12.1	0.0050
実施例2	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-MHBTA	0.54	0.02	エマルゲン103	8.1	0.0050
実施例3	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-CXBTA	-0.46	0.02	アミト320	12.1	0.0050
実施例4	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-M-5ATe	-1.3	0.02	サーフィナル465	16.0	0.0050
実施例5	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-M-5Ste	0.12	0.02	エマルゲン108	12.1	0.0050
実施例6	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	ベンゼントラゾール	0.14	0.02	レオデル430	10.8	0.0050
実施例7	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-ニトロ ベンゾトリアゾール	0.87	0.02	エマルゲン220	14.2	0.0050
実施例8	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	4-アミノ 1,2,4-トリアゾール	-1.38	0.02	レオデル430	10.8	0.0050
実施例9	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-ヒドロキシ-7- アザベンゾトリアゾール	-0.68	0.02	エマルゲン103	8.1	0.0050
実施例10	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-HBTA	0.69	0.02	アミト320	12.1	0.0050
実施例11	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-MHBTA	0.54	0.02	レオデル430	10.8	0.0050
実施例12	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-CXBTA	-0.46	0.02	エマルゲン108	12.1	0.0050
実施例13	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-M-5ATe	-1.3	0.02	レオデル430	10.8	0.0050
実施例14	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-M-5Ste	0.12	0.02	エマルゲン103	8.1	0.0050
実施例15	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	ベンゼントラゾール	0.14	0.02	アミト320	12.1	0.0050
実施例16	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-ニトロ ベンゾトリアゾール	0.87	0.02	エマルゲン102KG	6.3	0.0050
実施例17	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	4-アミノ 1,2,4-トリアゾール	-1.38	0.02	エマルゲン108	12.1	0.0050
実施例18	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-ヒドロキシ-7- アザベンゾトリアゾール	-0.68	0.02	サーフィナル465	16.0	0.0050
実施例19	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-HBTA	0.69	0.02	レオデル460	13.8	0.0050
実施例20	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-MHBTA	0.54	0.02	エマルゲン108	12.1	0.0050

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表1-1 (続き)	アニオン系界面活性剤			Δ ClogP	比率	H ₂ O ₂	有機溶剤		K	Na	K/Na
	種類	ClogP	量 (%)			量 (%)	種類	量 (%)	量 (ppt)	量 (ppt)	
実施例1						1.0	ETG	0.05	1.1E+10	51	2.1E+08
実施例2						1.0	ETG	0.05	1.0E+10	70	1.5E+08
実施例3						1.0	ETG	0.05	9.8E+09	51	1.9E+08
実施例4						1.0	ETG	0.05	9.4E+09	64	1.5E+08
実施例5						1.0	ETG	0.05	7.8E+09	67	1.2E+08
実施例6						1.0	ETG	0.05	9.4E+09	64	1.5E+08
実施例7						1.0	ETG	0.05	9.8E+09	66	1.5E+08
実施例8						1.0	ETG	0.05	9.4E+09	52	1.8E+08
実施例9						1.0	ETG	0.05	7.8E+09	46	1.7E+08
実施例10	ECT-7	5.36	0.0020	4.67	0.1000	1.0	ETG	0.05	7.0E+09	72	9.8E+07
実施例11	ECT-7	5.36	0.0020	4.82	0.1000	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	78	1.2E+08
実施例12	ECT-7	5.36	0.0020	5.82	0.1000	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	72	1.3E+08
実施例13	ECT-7	5.36	0.0020	6.66	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.0E+10	76	1.3E+08
実施例14	ECT-7	5.36	0.0020	5.24	0.1000	1.0	ETG	0.05	9.8E+09	77	1.3E+08
実施例15	ECT-7	5.36	0.0020	5.22	0.1000	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	76	1.2E+08
実施例16	ECT-7	5.36	0.0020	4.49	0.1000	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	77	1.2E+08
実施例17	ECT-7	5.36	0.0020	6.74	0.1000	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	72	1.3E+08
実施例18	ECT-7	5.36	0.0020	6.04	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.0E+10	70	1.4E+08
実施例19	ECT-7	5.36	0.0020	4.67	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+09	57	2.9E+07
実施例20	ECT-7	5.36	0.0020	4.82	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+09	59	2.7E+07

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表1-1 (続き)	pH調整剤	水	pH	Erosion 抑制性	Scratch 抑制性	Reliability
	量	量				
実施例1	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例2	調整	残部	10.0	A	A	A
実施例3	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例4	調整	残部	10.0	A	A	A
実施例5	調整	残部	10.0	A	A	A
実施例6	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例7	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例8	調整	残部	10.0	A	A	A
実施例9	調整	残部	10.0	A	A	A
実施例10	調整	残部	10.0	AAA	AAA	AAA
実施例11	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例12	調整	残部	10.0	AAA	AAA	AAA
実施例13	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例14	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例15	調整	残部	10.0	AAA	AAA	AAA
実施例16	調整	残部	10.0	AAA	AA	AAA
実施例17	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例18	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例19	調整	残部	9.0	AA	AA	AA
実施例20	調整	残部	9.0	A	A	A

10

20

30

【 0 1 2 8 】

40

50

【表4】

表1-2	工イソノカ		有機酸		含窒素芳香族複素環化合物			エオ系界面活性剤		
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	ClogP	量 (%)	種類	HLB	量 (%)
実施例21	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-CXBTA	-0.46	0.02	サーフィノール465	16.0	0.0050
実施例22	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-M-5ATe	-1.3	0.02	イマルケン103	8.1	0.0050
実施例23	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-M-5Ste	0.12	0.02	アミト320	12.1	0.0050
実施例24	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	ヘンテトラゾール	0.14	0.02	イマルケン103	8.1	0.0050
実施例25	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-ニトロ ベンゾトリアゾール	0.87	0.02	イマルケン108	12.1	0.0050
実施例26	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	4-アミノ 1,2,4-トリアゾール	-1.38	0.02	レオバル430	10.8	0.0050
実施例27	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-ヒドロキシ-7- アザベンゾトリアゾール	-0.68	0.02	イマルケン150	18.4	0.0050
実施例28	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-HBTA	0.69	0.02	イマルケン108	12.1	0.0050
実施例29	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-MHBTA	0.54	0.02	イマルケン108	12.1	0.0050
実施例30	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-CXBTA	-0.46	0.02	イマルケン103	8.1	0.0050
実施例31	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-M-5ATe	-1.3	0.02	イマルケン108	12.1	0.0050
実施例32	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-M-5Ste	0.12	0.02	イマルケン150	18.4	0.0050
実施例33	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	ヘンテトラゾール	0.14	0.02	イマルケン108	12.1	0.0050
実施例34	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-ニトロ ベンゾトリアゾール	0.87	0.02	レオバル460	13.8	0.0050
実施例35	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	4-アミノ 1,2,4-トリアゾール	-1.38	0.02	イマルケン108	12.1	0.0050
実施例36	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-ヒドロキシ-7- アザベンゾトリアゾール	-0.68	0.02	レオバル430	10.8	0.0050
実施例37	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-HBTA	0.69	0.20	イマルケン108	12.1	0.0050
実施例38	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-HBTA	0.69	2.00	イマルケン150	18.4	0.0050
実施例39	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1-HBTA	0.69	0.20	イマルケン108	12.1	0.0050
実施例40	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-CXBTA	-1.3	0.20	イマルケン108	12.1	0.0050

【0129】

10

20

30

40

50

【表 5】

表1-2 (続き)	アニオン系界面活性剤			Δ ClogP	比率	H ₂ O ₂	有機溶剤		K	Na	K/Na
	種類	ClogP	量 (%)			量 (%)	種類	量 (%)	量 (ppt)	量 (ppt)	
実施例21	ECT-7	5.36	0.0020	5.82	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.3E+09	57	2.3E+07
実施例22	ECT-7	5.36	0.0020	6.66	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+09	58	2.7E+07
実施例23	ECT-7	5.36	0.0020	5.24	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+09	58	2.7E+07
実施例24	ECT-7	5.36	0.0020	5.22	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+09	75	2.1E+07
実施例25	ECT-7	5.36	0.0020	4.49	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.3E+09	75	1.7E+07
実施例26	ECT-7	5.36	0.0020	6.74	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.2E+09	73	1.6E+07
実施例27	ECT-7	5.36	0.0020	6.04	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+09	73	2.2E+07
実施例28	ECT-7	5.36	0.0020	4.67	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+11	68	2.3E+09
実施例29	ECT-7	5.36	0.0020	4.82	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.7E+11	69	2.5E+09
実施例30	ECT-7	5.36	0.0020	5.82	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+11	68	2.4E+09
実施例31	ECT-7	5.36	0.0020	6.66	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+11	66	2.3E+09
実施例32	ECT-7	5.36	0.0020	5.24	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.3E+11	52	2.5E+09
実施例33	ECT-7	5.36	0.0020	5.22	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+11	78	2.0E+09
実施例34	ECT-7	5.36	0.0020	4.49	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+11	72	2.3E+09
実施例35	ECT-7	5.36	0.0020	6.74	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.6E+11	76	2.1E+09
実施例36	ECT-7	5.36	0.0020	6.04	0.1000	1.0	ETG	0.05	1.3E+11	77	1.7E+09
実施例37	ECT-7	5.36	0.0020	4.67	0.0100	1.0	ETG	0.05	7.0E+09	80	8.8E+07
実施例38	ECT-7	5.36	0.0008	4.67	0.0004	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	72	1.3E+08
実施例39	ECT-7	5.36	0.0001	4.67	0.0005	1.0	ETG	0.05	1.0E+10	76	1.3E+08
実施例40	ECT-7	5.36	0.0020	6.66	0.0100	1.0	ETG	0.05	9.8E+09	77	1.3E+08

【 0 1 3 0 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表1-2 (続き)	pH調整剤	水	pH	Erosion 抑制性	Scratch 抑制性	Reliability
	量	量				
実施例21	調整	残部	9.0	AA	AA	AA
実施例22	調整	残部	9.0	A	A	A
実施例23	調整	残部	9.0	A	A	A
実施例24	調整	残部	9.0	AA	AA	AA
実施例25	調整	残部	9.0	AA	AA	AA
実施例26	調整	残部	9.0	A	A	A
実施例27	調整	残部	9.0	A	A	A
実施例28	調整	残部	12.0	AA	AA	AA
実施例29	調整	残部	12.0	A	A	A
実施例30	調整	残部	12.0	AA	AA	AA
実施例31	調整	残部	12.0	A	A	A
実施例32	調整	残部	12.0	A	A	A
実施例33	調整	残部	12.0	AA	AA	AA
実施例34	調整	残部	12.0	AA	AA	AA
実施例35	調整	残部	12.0	A	A	A
実施例36	調整	残部	12.0	A	A	A
実施例37	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例38	調整	残部	10.0	A	AA	AA
実施例39	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例40	調整	残部	10.0	AA	AA	AA

【 0 1 3 1 】

10

20

30

40

50

【表 7】

表1-3	工イアルシカ		有機酸		含窒素芳香族複素環化合物			エオ系界面活性剤		
	種類	量 (%)	種類	量 (%)	種類	ClogP	量 (%)	種類	HLB	量 (%)
実施例41	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-CXBTA	-1.3	2.00	イマルゲン108	12.1	0.0050
実施例42	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-CXBTA	-1.3	0.20	イマルゲン103	8.1	0.0050
実施例43	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1H-テトラゾール -1-酢酸	-0.95	0.20	サーフィノール465	16.0	0.0050
実施例44	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1H-テトラゾール -1-酢酸	-0.95	2.00	イマルゲン150	18.4	0.0050
実施例45	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	1H-テトラゾール -1-酢酸	-0.95	0.20	レオドール460	13.8	0.0050
実施例46	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	ヘンテトラゾール	0.14	0.20	レオドール430	10.8	0.0050
実施例47	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	ヘンテトラゾール	0.14	2.00	イマルゲン108	12.1	0.0050
実施例48	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	ヘンテトラゾール	0.14	0.20	イマルゲン150	18.4	0.0050
実施例49	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-ニトロ ベンゾトリアゾール	0.87	0.20	イマルゲン108	12.1	0.0050
実施例50	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-ニトロ ベンゾトリアゾール	0.87	2.00	イマルゲン150	18.4	0.0050
実施例51	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-ニトロ ベンゾトリアゾール	0.87	0.20	イマルゲン108	12.1	0.0050
比較例1	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	BTA	1.34	0.02	イマルゲン108	12.1	0.0050
比較例2	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-アミノテトラゾール	-1.42	0.02	レオドール430	10.8	0.0050
比較例3	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	ヘンテトラゾール	0.14	0.02	イマルゲン108	12.1	0.0050
比較例4	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-ニトロ ベンゾトリアゾール	0.87	0.02	レオドール460	13.8	0.0050
比較例5	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	ヘンテトラゾール	0.14	0.02	サーフィノール465	16.0	0.0050
比較例6	PL1	4.50	マロン酸 CA	0.3 0.1	5-ニトロ ベンゾトリアゾール	0.87	0.02	イマルゲン103	8.1	0.0050

10

20

【 0 1 3 2 】

30

40

50

【表 8】

表1-3 (続き)	アニオン系界面活性剤			Δ ClogP	比率	H ₂ O ₂	有機溶剤		K	Na	K/Na
	種類	ClogP	量 (%)			量 (%)	種類	量 (%)	量 (ppt)	量 (ppt)	
実施例41	ECT-7	5.36	0.0008	6.66	0.0004	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	72	1.3E+08
実施例42	ECT-7	5.36	0.0001	6.66	0.0005	1.0	ETG	0.05	7.8E+09	70	1.1E+08
実施例43	ECT-7	5.36	0.0020	6.31	0.0100	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	56	1.7E+08
実施例44	ECT-7	5.36	0.0008	6.31	0.0004	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	59	1.6E+08
実施例45	ECT-7	5.36	0.0001	6.31	0.0005	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	57	1.7E+08
実施例46	ECT-7	5.36	0.0020	5.22	0.0100	1.0	ETG	0.05	9.8E+09	58	1.7E+08
実施例47	ECT-7	5.36	0.0008	5.22	0.0004	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	58	1.6E+08
実施例48	ECT-7	5.36	0.0001	5.22	0.0005	1.0	ETG	0.05	7.0E+09	76	9.3E+07
実施例49	ECT-7	5.36	0.0020	4.49	0.0100	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	73	1.3E+08
実施例50	ECT-7	5.36	0.0008	4.49	0.0004	1.0	ETG	0.05	1.0E+10	75	1.4E+08
実施例51	ECT-7	5.36	0.0001	4.49	0.0005	1.0	ETG	0.05	9.8E+09	75	1.3E+08
比較例1	ECT-7	5.36	0.0001	4.02	0.0050	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	73	1.3E+08
比較例2	ECT-7	5.36	0.0001	6.78	0.0050	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	73	1.3E+08
比較例3	ECT-7	5.36	0.0020	5.22	0.1000	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	76	1.2E+08
比較例4	ECT-7	5.36	0.0020	4.49	0.1000	1.0	ETG	0.05	9.4E+09	77	1.2E+08
比較例5	ECT-7	5.36	0.0020	5.22	0.1000	1.0	ETG	0.05	9.4E+10	76	1.2E+09
比較例6	ECT-7	5.36	0.0020	4.49	0.1000	1.0	ETG	0.05	9.4E+10	77	1.2E+09

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

50

【表 9】

表1-3 (続き)	pH調整剤	水	pH	Erosion 抑制性	Scratch 抑制性	Reliability
	量	量				
実施例41	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例42	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例43	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例44	調整	残部	10.0	A	AA	AA
実施例45	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例46	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例47	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例48	調整	残部	10.0	A	AA	AA
実施例49	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
実施例50	調整	残部	10.0	A	AA	AA
実施例51	調整	残部	10.0	AA	AA	AA
比較例1	調整	残部	10.0	A	D	AA
比較例2	調整	残部	10.0	A	D	AA
比較例3	調整	残部	8.0	D	A	AAA
比較例4	調整	残部	8.0	D	A	AAA
比較例5	調整	残部	12.5	A	D	A
比較例6	調整	残部	12.5	A	D	A

10

20

【0134】

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

30

【0135】

本研磨液が特定化合物として、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、5 - カルボキシベンゾトリアゾール、ペンテトラゾール又は5 - ニトロベンゾトリアゾールを含む場合、他の特定化合物を含む場合と比較して、エロージョン抑制性、スクラッチ抑制性及び信頼性がより優れることが確認された（実施例1～9の結果の比較等を参照）。

【0136】

本研磨液がアニオン系界面活性剤を含む場合、エロージョン抑制性、スクラッチ抑制性及び信頼性がより優れることが確認された（実施例1～18の結果の比較等を参照）。

40

【0137】

本研磨液が、HLBが7以上であるノニオン系界面活性剤を含む場合、HLBが7未満であるノニオン系界面活性剤を含む場合と比較して、スクラッチ抑制性がより優れることが確認された（実施例10、12、15及び16の結果の比較等を参照）。

また、本研磨液が、HLBが17以下であるノニオン系界面活性剤を含む場合、HLBが17超であるノニオン系界面活性剤を含む場合と比較して、エロージョン抑制性がより優れることが確認された（実施例10、12、15及び16の結果の比較等を参照）。

【0138】

本研磨液のpHが9.0超12.0未満である場合、エロージョン抑制性、スクラッチ抑制性及び信頼性がより優れることが確認された（実施例10～36の結果の比較等を参

50

照)。

【0139】

各実施例の研磨液を用いて測定された腐食電位はいずれも - 0.2 ~ 0.5 V の範囲内であった。

また、実施例1の研磨液のpHを下げるためにpH調整剤を添加してpHをさげ、pH 8以上の範囲で腐食電位を0.51V以上に調節した。

この研磨液を用いて実施例1と同様に評価を行ったところ「Erosion抑制性」がBになった他は、実施例1と同様の結果が得られた。

【0140】

実施例B

更に、上述の実施例12、14、18及び19の研磨液を使用して、研磨圧力(被研磨面と研磨パッドとを接触させる接触圧力)を変更しながら以下の試験を行った。

【0141】

[試験]

<Scratch抑制性の評価 - 2>

研磨圧力を下記表2に示す研磨圧力としたこと以外は、上述の<Scratch抑制性の評価 - 1>と同様にしてScratch抑制性の評価を行った。

【0142】

<Uniformityの評価 - 1>

研磨圧力を下記表2に示す研磨圧力としたこと以外は、上述の<Erosion抑制性の評価>に記載の方法に従って、研磨されたウエハを得た。

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

なお、ここで言う段差とは、エロージョンの値(基準面と、スペース部の中心部分との間の高低差)と、ディッシングの値(基準面と、ライン部の中心部分との間の高低差)との合計値である。また、ディッシング(Dishing)とは、CMPで配線を形成した場合に研磨によって被研磨面に露出する配線の表面が皿状に窪む現象である。

上記段差が小さいほどUniformity(均一性)に優れると評価できる。

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

【0143】

以下に、接触圧力を変更しながら行った上記試験の評価結果を示す。

【0144】

【表10】

表2		研磨圧力 (psi)					
		0.25	0.5	1	2	3	3.5
実施例12	Scratch抑制性	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	B
	Uniformity	C	AA	AAA	AAA	AAA	B
実施例14	Scratch抑制性	A	AA	AA	AA	AA	C
	Uniformity	C	AA	AAA	AAA	AAA	B
実施例18	Scratch抑制性	A	AA	AA	AA	AA	C
	Uniformity	C	AA	AAA	AAA	AAA	B
実施例19	Scratch抑制性	A	AA	AA	AA	AA	C
	Uniformity	C	AA	AAA	AAA	AAA	B

【0145】

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

【0146】

実施例C

更に、上述の実施例12、14、18及び19の研磨液を使用して、研磨液供給速度を変更しながら以下の試験を行った。

【0147】

[試験]

<Scratch抑制性の評価 - 3 >

研磨液供給速度を下記表に示すようにそれぞれ変更したことと、研磨圧力を2.0 p s i に固定したこと以外は、<Scratch抑制性の評価 - 2 >と同様にしてScratch抑制性の評価を行った。

【0148】

<Uniformityの評価 - 2 >

また、研磨液供給速度を下記表に示すようにそれぞれ変更したことと、研磨圧力を2.0 p s i に固定したこと以外は、<Uniformityの評価 - 1 >と同様にしてUniformityの評価を行った。

【0149】

以下に、研磨液供給速度を変更しながら行った試験の評価結果を示す。

【0150】

【表11】

表3		研磨液供給速度 (ml/(min·cm ²))					
		0.1	0.14	0.21	0.28	0.35	0.4
実施例12	Scratch抑制性	B	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
	Uniformity	B	AA	AAA	AAA	AAA	C
実施例14	Scratch抑制性	C	AA	AA	AA	AA	A
	Uniformity	B	AA	AAA	AAA	AAA	C
実施例18	Scratch抑制性	C	AA	AA	AA	AA	A
	Uniformity	B	AA	AAA	AAA	AAA	C
実施例19	Scratch抑制性	C	AA	AA	AA	AA	A
	Uniformity	B	AA	AAA	AAA	AAA	C

【0151】

上記表に示す通り、研磨液供給速度は、0.14 ~ 0.35 ml / (min·cm²) が好ましく、0.21 ~ 0.35 ml / (min·cm²) がより好ましいことが確認された。

【0152】

実施例D

更に、上述の実施例12、14、18及び19の研磨液を使用して、洗浄液(pCMP液)の種類を変更しながら以下の試験を行った。

【0153】

[試験]

<Residue抑制性の評価 >

研磨圧力を2.0 p s i に固定したことと、使用する洗浄液の種類を下記表に示すとおりそれぞれ変更したこと以外は、<Scratch抑制性の評価 - 2 >と同様にしてウエハを処理した。

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

Residueの数が少ないほどResidue抑制性に優れると評価できる。

AAA : Residue数が200個未満

AA : Residue数が200個以上350個未満

10

20

30

40

50

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

【0154】

<Corrosion抑制性の評価>

上述の<Residue抑制性の評価>と同様にしてウエハを処理した。

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

10

Raが小さいほどCorrosion(腐食)抑制性に優れると評価できる。

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

【0155】

以下に、洗浄液の種類を変更しながら行った試験の評価結果を示す。

【0156】

20

【表12】

表4		洗浄液		
		DIW	Acidic	Alkaline
実施例12	Residue抑制性	C	B	AAA
	Corrosion抑制性	AAA	C	AAA
実施例14	Residue抑制性	C	B	AAA
	Corrosion抑制性	AAA	C	AAA
実施例18	Residue抑制性	C	B	AAA
	Corrosion抑制性	AAA	C	AAA
実施例19	Residue抑制性	C	B	AAA
	Corrosion抑制性	AAA	C	AAA

30

【0157】

DIW:水

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

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

【0158】

上記表に示す通り、洗浄液は、アルカリ洗浄液が好ましいことが確認された。

【0159】

40

実施例E

更に、上述の実施例12、14、18及び19の研磨液を使用して、被研磨体の種類を変更しながら以下の試験を行った。

【0160】

[試験]

<RR(研磨速度)の評価>

FREX300SII(研磨装置)を用いて、研磨圧力を2.0psiとし、研磨液供給速度を0.28ml/(min・cm²)とした条件で、表面にCo、TiN、Ta、SiN、TEOS、SiOC又はSiCからなる膜を有するウエハを研磨した。

研磨時間を1分間として、研磨前後の膜厚を測定、その差分にて研磨速度RR(nm/

50

min) を算出し、下記区分で各材料に対する研磨速度を評価した。

【0161】

(膜が、TiN、Ta、TEOS又はSiOCの場合)

A : RRが50nm/min以上

B : RRが50nm/min未満

【0162】

(膜が、Co、SiN又はSiCの場合)

A : RRが20nm/min以上

B : RRが20nm/min未満

【0163】

以下に、評価結果を示す。

TiN、Ta、SiN、TEOS、SiOC又はSiCの研磨速度に対する、Coの研磨速度の速度比(Coの研磨速度/TiN、Ta、SiN、TEOS、SiOC、又は、SiCの研磨速度)は、いずれについても0.05超5未満の範囲であった。

【0164】

【表13】

表5	研磨対象						
	Co	TiN	Ta	SiN	TEOS	SiOC	SiC
実施例12	A	A	A	A	A	A	A
実施例14	A	A	A	A	A	A	A
実施例18	A	A	A	A	A	A	A
実施例19	A	A	A	A	A	A	A

【0165】

上記結果に示す通り、本発明の研磨液は、Coに対する研磨速度と、TiN、Ta、SiN、TEOS、SiOC又はSiCに対する研磨速度との間で極端な速度差が無く、バリア層等の除去に用いられる研磨液として好適であることが確認された。

なお、本発明の研磨液は、研磨液中の過酸化水素の含有量を調整することにより、Coに対する研磨速度を任意に調整(例えば、0~30nm/minの間で調整)できる。

【符号の説明】

【0166】

10a 被前処理体

10b 被研磨体

10c 研磨済み被研磨体

12 コバルト含有膜

14 バリア層

16 層間絶縁膜

18 バルク層


10


20

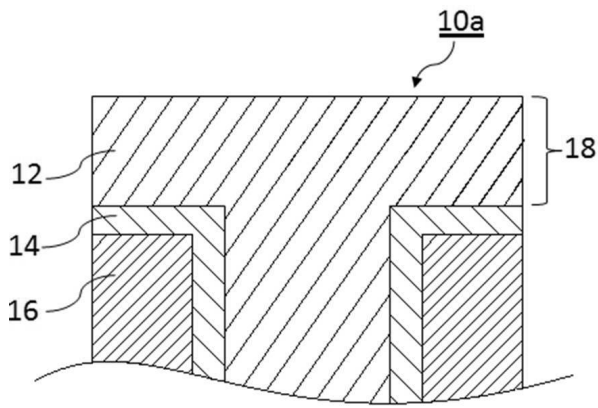
30


40

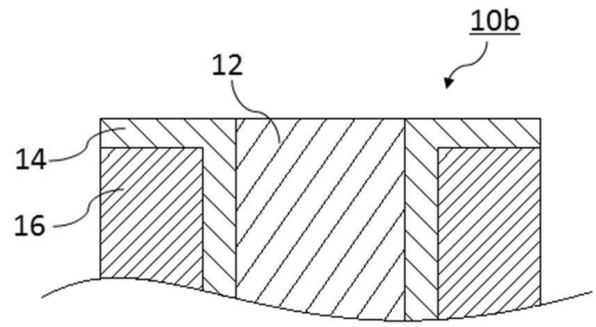
50


【面】

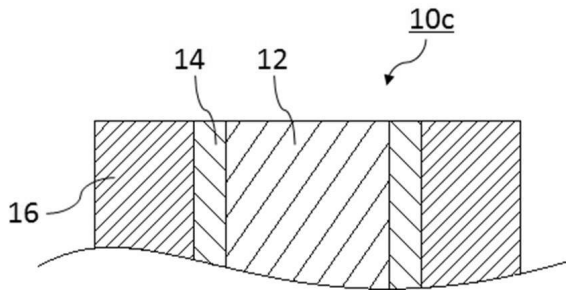
【 1】



【 2】



【 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2015/129342(WO,A1)
国際公開第2014/045937(WO,A1)
特開2008-277723(JP,A)
特開2005-223260(JP,A)
特開2004-273650(JP,A)
特開2009-064881(JP,A)
特開2018-107294(JP,A)
国際公開第2018/159530(WO,A1)
特開2018-157164(JP,A)
国際公開第2018/217628(WO,A1)
特開2008-251677(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14
C09G 1/02