

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/158795 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C11D 7/26* (2006.01)
C11D 7/22 (2006.01) *C11D 7/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059738
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 25 日(25.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-077250 2015 年 4 月 3 日(03.04.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 亀井 康孝(KAMEI, Yasutaka); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 羽山 孝弘(HAYAMA, Takahiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 三ツ元 清孝(MITSUMOTO, Kiyotaka); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 三星 蘭(MITSUBOSHI, Ran); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 藤山 等(FUJIYAMA, Hitoshi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番

2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 安藤 紗季(ANDOU, Saki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 篠村 尚志(SHINOMURA, Hisashi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 加茂 理(KAMO, Satoshi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 飯田 雅史(IIIDA, Masashi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

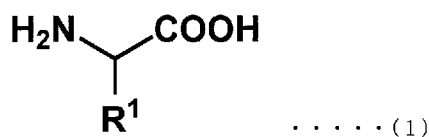
(74) 代理人: 大淵 美千栄, 外(OFUCHI, Michie et al.); 〒1010064 東京都千代田区猿楽町二丁目 8 番 1 6 号 平田ビル 8 階 Tokyo (JP).

(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.

[続葉有]

(54) Title: TREATMENT COMPOSITION FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING, CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD AND CLEANING METHOD

(54) 発明の名称: 化学機械研磨用処理組成物、化学機械研磨方法および洗浄方法



(57) Abstract: This treatment composition for chemical mechanical polishing is characterized by containing (A) at least one compound selected from the group consisting of compounds represented by general formula (1) or general formula (2), and (B) a water-soluble polymer having at least one functional group selected from the group consisting of a carboxyl group, a sulfo group and an amino group. (In general formula (1), R¹ represents a functional group selected from the group consisting of hydrocarbon groups having 1-10 carbon atoms and organic groups having a heteroatom and 1-20 carbon atoms.) (In general formula (2), R² represents an organic group having 1-20 carbon atoms.)

(57) 要約: 本発明に係る化学機械研磨用処理組成物は、(A) 下記一般式(1)および一般式(2)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種類以上の化合物、(B) カルボキシル基、スルホ基、およびアミノ基よりなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する水溶性高分子を含むことを特徴とする。(一般式(1)中、R¹は炭素数1~10の炭化水素基およびヘテロ原子を有する炭素数1~20の有機基からなる群から選択されるいずれかの官能基を示す。)(一般式(2)中、R²は、炭素数1~20の有機基を示す。)



WO 2016/158795 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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：

化学機械研磨用処理組成物、化学機械研磨方法および洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、化学機械研磨用処理組成物、化学機械研磨方法および洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] CMP (Chemical Mechanical Polishing) は、半導体装置の製造における平坦化技術などで急速な普及を見せてきた。このCMPは、被研磨体を研磨パッドに圧着し、研磨パッド上に化学機械研磨用水系分散体を供給しながら被研磨体と研磨パッドとを相互に摺動させて、被研磨体を化学的かつ機械的に研磨する技術である。

[0003] 近年、半導体装置の高精細化に伴い、半導体装置内に形成される配線およびプラグ等からなる配線層の微細化が進んでいる。これに伴い、配線層を化学機械研磨により平坦化する手法が用いられている。半導体装置における配線基板には、配線材料と、該配線材料の無機材料膜への拡散を防止するためのバリアメタル材料と、が含まれている。配線材料としては銅やタングステンが、バリアメタル材料としては窒化タンタルや窒化チタンが主に使用されてきた。例えば、銅と窒化タンタル、窒化チタンが表面に共存する配線基板では、配線材料およびバリアメタル材料の両方を腐食することなく、半導体基板上に余剰に積層された金属膜をCMPにより除去する必要があった。同様に、配線材料およびバリアメタル材料の両方を腐食することなく、CMP後の配線基板表面の銅酸化膜や有機残渣を取り除く必要があった。そのため、例えば、膜の研磨速度促進剤と腐食抑制効果を有する添加剤を含むスラリーが開示されている（例えば、特許文献1参照）。また、バリアメタル材料の腐食を抑制できる酸性の化学機械研磨用処理剤が使用されることが多く、例えば酸性洗浄剤が主流となっていた（例えば、特許文献2参照）。

[0004] 近年、半導体装置の著しい高集積化に伴い、極微量の不純物による汚染であっても装置の性能、ひいては製品の歩留まりに大きく影響するようになってきた。例えばCMPを終えた未洗浄の8インチウエハの表面上では、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上のパーティクル数は1万個以上を数えるが、洗浄によりパーティクルを数個から数十個まで除去することが要求されている。また、金属不純物の表面濃度（1平方センチメートル当たりの不純物原子の数）は 1×10^{11} から 1×10^{12} 以上であるが、洗浄により 1×10^{10} 以下まで除去することが顧客から要求されている。このため、CMPを半導体装置の製造へ導入することにおいて、CMP後の洗浄は避けて通れない必須の工程となっている。

[0005] しかしながら、先端ノードの半導体基板においては、銅配線が微細化され、これまでに大きな問題とはならなかった酸性溶液による腐食の発生が歩留りに大きな影響を及ぼすようになった。そこで最近では、中性からアルカリ性の洗浄剤が使用され始めている（例えば、特許文献3参照）。

[0006] また、特許文献4には、複素環化合物により銅表面を保護する洗浄剤が開示されている。

[0007] また、特許文献5には、アミノ酸、脂肪族アミンおよび水を必須成分とすることを特徴とする洗浄剤が開示されている。

[0008] また、特許文献6には、アミンと水溶性高分子を必須成分とすることを特徴とする洗浄剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2010-251492号公報

特許文献2：特開2010-258014号公報

特許文献3：特開2009-055020号公報

特許文献4：特表2010-527405号公報

特許文献5：特開2013-157516号公報

特許文献6：特許3891768号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、従来の化学機械研磨用処理剤では、十分な研磨速度を得ることと金属配線の溶出防止の両立、または異物の除去と金属配線の溶出防止の両立が不十分であった。

[0011] そこで、本発明に係る幾つかの態様は、上記課題の少なくとも一部を解決することで、配線基板に用いられる配線材料およびバリアメタル材料の腐食や欠陥の発生を同時に抑制すると共に、配線層を化学機械研磨により平坦化することができ、かつ配線基板上の金属酸化膜や有機残渣を効率的に除去することができる化学機械研磨用処理組成物、ならびに、それを用いた研磨方法および処理方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様または適用例として実現することができる。

[0013] [適用例 1]

本発明に係る配線基板の洗浄用組成物の一態様は、

(A) 下記一般式 (1) および一般式 (2) で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種類以上の化合物と、

(B) カルボキシル基、スルホ基、およびアミノ基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の官能基を有する水溶性高分子、

とを含有することを特徴とする。

[化1]



(式 (1) 中、 R^1 は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基およびヘテロ原子を有する炭素数 1 ～ 20 の有機基からなる群から選択されるいずれかの官能基を示す

。)

[化2]



(式(2)中、 R^2 は、炭素数1～20の有機基を示す。)

[0014] [適用例2]

上記適用例において、
さらに(C)アミン化合物を含有することができる。

[0015] [適用例3]

上記適用例において、
pHが9以上であることができる。

[0016] [適用例4]

上記適用例において、
前記(A)成分が、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、ヒスチジン、アルギニン、リシン、2-アミノ-3-アミノプロパン酸、およびヒドロキシフェニル乳酸よりなる群から選択される少なくとも1種であることができる。

[0017] [適用例5]

上記適用例において、
前記(B)成分が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、およびスチレンスルホン酸、またはこれらの誘導体を繰り返し単位として含む水溶性高分子よりなる群から選択される少なくとも1種であることができる。

[0018] [適用例6]

上記適用例において、
前記(C)成分が、アルカノールアミンであることができる。

[0019] [適用例7]

上記適用例において、

前記化学機械研磨用処理組成物が、配線基板の被処理面を処理するために用いられ、

前記配線基板は、銅またはタングステンからなる配線材料と、タンタル、チタン、コバルト、ルテニウム、マンガン、およびこれらの化合物よりなる群から選択される少なくとも１種からなるバリアメタル材料と、を被洗浄面に含むことができる。

[0020] [適用例 ８]

上記適用例において、

前記被洗浄面は、前記配線材料と前記バリアメタル材料とが接触する部分を含むことができる。

[0021] [適用例 ９]

上記適用例において、

前記化学機械研磨用処理組成物が、前記被処理面を洗浄するための洗浄用組成物であることができる。

[0022] [適用例 １０]

上記適用例において、

さらに（Ｄ）砥粒を含有することができる。

[0023] [適用例 １１]

上記適用例において、

前記化学機械研磨用処理組成物が、前記被処理面を研磨するための化学機械研磨用組成物であることができる。

[0024] [適用例 １２]

本発明に係る化学機械研磨方法の一態様は、

上記適用例 １１に記載の化学機械研磨用処理組成物を用いて、前記被処理面を研磨することを特徴とする。

[0025] [適用例 １３]

本発明に係る洗浄方法の一態様は、

上記適用例 9 に記載の化学機械研磨用処理組成物を用いて、前記被処理面を洗浄することを特徴とする。

発明の効果

[0026] 本発明に係る化学機械研磨用処理組成物によれば、配線基板に用いられる配線材料およびバリアメタル材料の腐食や欠陥の発生を同時に抑制すると共に、配線層を化学機械研磨により平坦化することができる。また、配線基板上の金属酸化膜や有機残渣を効率的に除去することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図 1 は、本実施形態に係る化学機械研磨方法を実施する被処理体を模式的に示した断面図である。

[図2]図 2 は、第 1 研磨工程終了後の被処理体を模式的に示す断面図である。

[図3]図 3 は、第 2 研磨工程終了後の被処理体を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含む。

[0029] 1. 化学機械研磨用処理組成物

本発明の一実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、(A) 下記一般式 (1) および一般式 (2) で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種類以上の化合物 (以下「(A) 成分」ともいう。)、と、(B) カルボキシル基、スルホ基、およびアミノ基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の官能基を有する水溶性高分子 (以下「(B) 成分」ともいう。)) とを含有することを特徴とする。

[化3]



(一般式(1)中、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基およびヘテロ原子を有する炭素数1～20の有機基からなる群から選択されるいずれかの官能基を示す。)

[化4]



(一般式(2)中、 R^2 は、炭素数1～20の有機基を示す。)

[0030] 本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、被処理面を研磨するための「化学機械研磨用組成物」として用いることができる。この場合には、好ましくは(D)砥粒(以下「(D)成分」ともいう。)を含む。本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、たとえば、半導体基板上の酸化シリコン等の絶縁膜に設けられた微細な溝や孔に、アルミニウム、銅、タングステン等の導電体金属を、スパッタリング、メッキ等の方法により堆積させた後、余剰に積層された金属膜をCMPにより除去し、微細な溝や孔の部分にのみ金属を残すダマシンプロセスにおいて用いることができる。本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、配線材料として銅、バリアメタル材料としてコバルトおよび／または窒化タンタルが共存する配線基板について研磨処理を行う際に、特に優れた効果を発揮する。

[0031] 本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、また、被処理面を洗浄するための「洗浄用組成物」として用いることができる。この場合には、主にCMP終了後の配線材料およびバリアメタル材料の表面に存在するパーティクルや金属不純物を除去するための洗浄剤として使用することができる。また、本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を洗浄用組成物として使用することにより、配線材料およびバリアメタル材料の腐食や欠陥の発生を同時に抑制すると共に、配線基板上的酸化膜や有機残渣を効率的に除去することができる。このように、本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、洗浄用組成物として用いることにより、配線材料として銅、バリアメタル材

料としてコバルトおよび／または窒化タンタルが共存する配線基板について洗浄処理を行った際に、特に優れた効果を発揮する。

[0032] 以下、本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

[0033] 1. 1. (A) 成分

本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、(A) 成分を含有する。

(A) 成分は、被処理面と錯体を形成する能力を有する。(A) 成分を添加することにより、被処理面に金属錯体層が形成され、さらにその(A) 成分と後述する(B) 成分とが相互作用することにより、(B) 成分の被処理面への吸着を促進すると考えられる。

[0034] (A) 成分は、下記一般式(1)および一般式(2)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種類以上の化合物である。また、式(1)および式(2)で表される化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いても良い。

[化5]



(式(1)中、R¹は炭素数1～10の炭化水素基およびヘテロ原子を有する炭素数1～20の有機基からなる群から選択されるいずれかの官能基を示す。)

[化6]



(式(2)中、R²は、炭素数1～20の有機基を示す。)

[0035] 上記一般式(1)中のR¹における炭素数1～10の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～10の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数1～10の環状飽

和炭化水素基等を挙げることができ、この中でも炭素数 1 ～ 10 の飽和脂肪族炭化水素基が好ましい。

[0036] 上記一般式 (1) 中の R¹におけるヘテロ原子を有する炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、例えばカルボキシ基を有する炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、ヒドロキシル基を有する炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、アミノ基を有する炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、複素環基を有する炭素数 1 ～ 20 の有機基等を挙げることができ、このいずれも好適に用いることができる。

[0037] 上記一般式 (1) で表される化合物としては特に限定されないが、具体例としてはセリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、ヒスチジン、アルギニン、リシン、2-アミノ-3-アミノプロパン酸等を挙げることができ、これらのうちセリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、ヒスチジン、アルギニン、リシン、2-アミノ-3-アミノプロパン酸であることが好ましい。上記例示した化合物は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上組み合わせ用いても良い。

[0038] 上記一般式 (2) 中の R²における炭素数 1 ～ 20 の有機基としては、例えば、炭素数 6 ～ 20 の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ～ 20 の不飽和脂肪族炭化水素基、環状飽和炭化水素基を有する炭素数 6 ～ 20 の有機基、不飽和環状炭化水素基を有する炭素数 6 ～ 20 の有機基、カルボキシ基を有する炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、ヒドロキシル基を有する炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、アミノ基を有する炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、複素環基を有する炭素数 1 ～ 20 の有機基等を挙げることができ、この中でも不飽和環状炭化水素基を有する炭素数 6 ～ 20 の有機基またはカルボキシ基を有する炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基が好ましく、アリール基を有する炭素数 6 ～ 20 の有機基またはカルボキシメチル基が特に好ましい。ただし、一般式 (2) で表される化合物は、上記一般式 (1) で表される化合物を除くものである。

[0039] 上記一般式 (2) で表される化合物としては、ヒドロキシフェニル乳酸、ヒドロキシマロン酸等を挙げることができ、これらのうちヒドロキシフェニ

ル乳酸であることが好ましい。上記例示した化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いても良い。

[0040] 本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を、被処理面を研磨するための化学機械研磨用組成物として用いる場合には、(A)成分の含有割合は、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、好ましくは0.0001質量%以上1質量%以下、より好ましくは0.0005質量%以上0.5質量%以下、特に好ましくは0.001質量%以上0.1質量%以下である。(A)成分の含有割合が前記範囲である場合には、配線の研磨工程において、研磨速度を低下させることなく、配線基板上の金属の腐食を低減しながらより効果的に研磨することができる。

[0041] 本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を、化学機械研磨後の被処理面を洗浄するための洗浄用組成物として用いる場合には、(A)成分の含有割合は、洗浄用組成物の全質量に対して、好ましくは0.0001質量%以上1質量%以下、より好ましくは0.0005質量%以上0.5質量%以下、特に好ましくは0.001質量%以上0.1質量%以下である。(A)成分の含有割合が前記範囲である場合には、配線材料表面に付着した不純物を除去すると共に、被処理面と十分に錯体を形成し、より効果的に腐食を低減することができる。また、過度のエッチングが進行することなく、良好な被処理面を得ることが出来ると考えられる。

[0042] 1. 2. (B)成分

本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、(B)成分を含有する。(B)成分は、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基よりなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する水溶性高分子である。(B)成分は、被処理面の表面に吸着して腐食を低減させる機能を有している。そのため、化学機械研磨用処理組成物に(B)成分を添加すると、被処理面の腐食を低減させることができると考えられる。

[0043] なお、本発明において「水溶性」とは、20℃の水100gに溶解する質量が0.1g以上であることをいう。

[0044] (B)成分としては、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基よりなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する水溶性高分子であれば特に限定されない。(B)成分で使用される重合体は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸、またはこれらの誘導体を繰り返し単位として含む共重合体等が挙げられる。これらの繰り返し単位は、1種単独または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0045] (B)成分の重量平均分子量(M_w)は、好ましくは2000以上150万以下、より好ましくは3000以上120万以下であることが好ましい。なお、本明細書中における「重量平均分子量」とは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によって測定されたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量のことを指す。

[0046] 分子量の分析条件は以下に示すとおりである。

<分子量測定>

重合体の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)は、下記条件下で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定した。

- ・カラム：東ソー社製カラムの「TSKg e l α M」および「TSKg e l α 2 5 0 0」を直列に接続。カラムサイズはいずれも7.8×300mm。

- ・溶媒：0.1Mホウ酸ナトリウム水溶液とアセトニトリルを80対20の割合で混合し、合計100とした水溶液。

- ・流速：0.8ml/min

- ・温度：40℃

- ・検出方法：屈折率法

- ・標準物質：ポリエチレンオキシド

- ・GPC装置：東ソー製、装置名「HLC-8020-GPC」

[0047] (B)成分の含有量は、化学機械研磨用処理組成物の常温における粘度が2mPa・s以下となるように調整するとよい。化学機械研磨用処理組成物

の常温における粘度が $2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であると、研磨布上により効果的に安定して供給することができる。また、粘度は重合体の平均分子量や含有量によりほぼ決定されるので、それらのバランスを考慮しながら調整するとよい。

[0048] 本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を化学機械研磨用組成物として用いる場合には、(B)成分の含有割合は、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、好ましくは 0.0001 質量%以上 1 質量%以下、より好ましくは 0.0005 質量%以上 0.1 質量%以下、特に好ましくは 0.001 質量%以上 0.01 質量%以下である。(B)成分の含有割合が前記範囲にある場合には、研磨速度を低下させることなく、被処理面の腐食を低減しながらより効果的に被処理面を研磨することができる。

[0049] 本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を洗浄用組成物として用いる場合には、(B)成分の含有割合は、洗浄用組成物の全質量に対して、好ましくは 0.0001 質量%以上 1 質量%以下、より好ましくは 0.0005 質量%以上 0.5 質量%以下、特に好ましくは 0.001 質量%以上 0.1 質量%以下である。(B)成分の含有割合が前記範囲にあると、腐食の抑制とCMPスラリー中に含まれていたパーティクルや金属不純物を配線基板上からより効果的に除去することができる。

[0050] より詳細には、(A)成分が被処理面に錯体を形成し、さらに(B)成分と水素結合することによって(B)成分の被処理面への吸着を促進すると発明者は推測する。この結果、本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を用いて銅等の被処理面を処理する際に、エッチング剤であるアミン化合物等により、被処理面が必要以上に腐食されることを抑制すると考えられる。

[0051] このような発現機構により、本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物では、(A)成分および(B)成分をそれぞれ単独で腐食抑制剤として用いる場合と比較して、飛躍的に被処理面の腐食抑制効果が大きくなる。このように、本発明の実施形態による化学機械研磨用処理組成物では、錯形成剤である(A)成分および水溶性重合体である(B)成分の共存により、被処理

面の腐食抑制が実現されると考えられる。

[0052] 1. 3. (C) アミン化合物

本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、(C) アミン化合物（以下「(C) 成分」ともいう。）をさらに含有していてもよい。(C) 成分は、いわゆるエッチング剤としての機能を有する。(C) 成分を添加することにより、CMPにおいて、研磨速度を低下させることなく、被処理面の腐食を低減しながら被処理面を研磨することができる。また、CMP終了後における洗浄工程において、配線基板上の金属酸化膜（例えば、 CuO 、 Cu_2O および $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 層）や有機残渣（例えばBTA層）をエッチングして除去することができる。

[0053] (C) 成分としては特に限定されないが、具体例として、アルカノールアミン、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン等が挙げられる。ただし、(C) 成分は、上記(A) 成分および(B) 成分を除くものである。

[0054] アルカノールアミンとしては特に限定されないが、具体例として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-(β -アミノエチル)エタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。第一級アミンとしては特に限定されないが、具体例として、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、1,3-プロパンジアミン等が挙げられる。第二級アミンとしては特に限定されないが、具体例として、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。第三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。これらの(C) 成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

[0055] これらの(C) 成分の中でも、配線基板上の金属酸化膜や有機残渣をエッ

チングする効果が高い点で、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミンが好ましい。

[0056] 本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を化学機械研磨用組成物として用いる場合には、(C)成分の含有割合は、化学機械研磨用組成物の全質量に対して、好ましくは0.0001質量%以上1質量%以下、より好ましくは0.0005質量%以上0.5質量%以下、特に好ましくは0.001質量%以上0.1質量%以下である。(C)成分の含有割合が前記範囲である場合には、研磨速度を低下させることなく、被処理面の腐食を低減しながら被処理面を研磨することができる。また、配線基板上の配線材料とバリアメタル材料との腐食電位差を小さくすることができ、これにより配線材料およびバリアメタル材料のガルバニック腐食を抑制することができる。

[0057] 本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を洗浄用組成物として用いる場合には、(C)成分の含有割合は、洗浄用組成物の全質量に対して、好ましくは0.0001質量%以上1質量%以下、より好ましくは0.0005質量%以上0.5質量%以下、特に好ましくは0.001質量%以上0.1質量%以下である。(C)成分の含有割合が前記範囲である場合には、CMP終了後における洗浄工程において、被洗浄面の腐食を抑制し良好な被洗浄面を得つつ、配線基板上の金属酸化膜や有機残渣を効果的にエッチングして除去することができる。

[0058] 1.4. (D) 砥粒

本実施形態に係る化学機械研磨用処理剤は、被処理体を研磨するための化学機械研磨用組成物として用いる場合には、さらに(D)砥粒を含有することができる。(D)砥粒としては特に限定されないが、具体例としては、シリカ、セリア、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の無機粒子が挙げられる。

[0059] シリカ粒子としては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ等が挙げられ、これらのうちコロイダルシリカであることが好ましい。コロイダルシリカは、スクラッチ等の研磨欠陥を低減する観点から好ましく用いられるもので

あり、例えば特開2003-109921号公報等に記載されている方法で製造されたものを使用することができる。また、特開2010-269985号公報や、J. Ind. Eng. Chem., Vol. 12, No. 6, (2006) 911-917等に記載されているような方法で表面修飾されたコロイダルシリカを使用してもよい。

[0060] (D) 砥粒の含有割合は、化学機械研磨用処理組成物の全質量に対して、0.1質量%以上10質量%以下、好ましくは0.1質量%以上8質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上7質量%以下である。(D) 砥粒の含有割合が前記範囲である場合には、被処理面に対する実用的な研磨速度を得ることができる。

[0061] 1. 5. pH調整剤

本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、pHが9以上であることが好ましく、10以上14以下であることがより好ましく、11以上13以下であることがさらに好ましい。pHが9以上である場合には、配線基板表面で上記(A)成分および(B)成分のような保護剤やエッチング剤が機能しやすい状態となるため、良好な被処理面が得られやすくなる。

[0062] 上述のように、本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物はpHが9以上であることが好ましいことから、pH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アンモニウム塩、アンモニア等の塩基性化合物を用いることが好ましい。これらのpH調整剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

[0063] 特に、人体への健康被害が少ない点により、これらのpH調整剤の中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物を用いることが好ましく、水酸化カリウムがより好ましい。

[0064] 1. 6. 水系媒体

本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、水系媒体を含有する。水

系媒体は、水を主成分とした溶媒としての役割を果たすことができるものであれば特に制限されない。このような水系媒体としては、水を用いることが好ましい。

[0065] 1. 7. その他の成分

本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物には、さらにノニオン性界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤には、化学機械研磨用処理組成物に適度な粘性を付与する効果がある。化学機械研磨用処理組成物の粘度は、25℃において0.5 mPa・s以上2 mPa・s以下となるように調製することが好ましい。また、本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を洗浄用組成物として用いる場合には、ノニオン性界面活性剤を添加することにより、CMPスラリー中に含まれていたパーティクルや金属不純物を配線基板上から除去する効果が高まり、より良好な被処理面が得られる場合がある。

[0066] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。上記例示したノニオン性界面活性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

[0067] 本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を化学機械研磨用組成物として用いる場合には、ノニオン性界面活性剤の含有割合は、全質量に対して、好ましくは0.001質量%以上1.0質量%以下、より好ましくは0.002質量%以上0.1質量%以下、特に好ましくは0.003質量%以上0.05質量%以下である。ノニオン性界面活性剤の含有割合が前記範囲にあ

ると、配線基板に用いられる配線材料およびバリア金属材料の腐食や欠陥の発生を同時に抑制すると共に、配線層を化学機械研磨により平坦化することができる。

[0068] 本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物を洗浄用組成物として用いる場合には、ノニオン性界面活性剤の含有割合は、好ましくは0.001質量%以上1.0質量%以下、より好ましくは0.002質量%以上0.5質量%以下、特に好ましくは0.003質量%以上0.1質量%以下である。ノニオン性界面活性剤の含有割合が前記範囲にあると、CMPスラリー中に含まれていたパーティクルや金属不純物を配線基板上から除去する効果が高まり、より良好な被洗浄面が得られる場合がある。

[0069] 1. 8. 用途

本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、化学機械研磨用組成物としてCMPにおいて配線基板を研磨する際に好適に用いることができる。研磨の対象となる配線基板の被研磨面には、銅またはタングステンからなる配線材料と、タンタル、チタン、コバルト、ルテニウム、マンガン、およびこれらの化合物よりなる群から選択される少なくとも1種からなるバリア金属材料と、を含むことが好ましい。このような配線基板を研磨する場合に、配線材料およびバリア金属材料の腐食や欠陥の発生を同時に抑制すると共に、研磨速度を低下させることなく、研磨することができる。

[0070] また、本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、配線基板の線造材として、CMP終了後の配線基板を洗浄する際に好適に用いることができる。洗浄の対象となる配線基板の被洗浄面には、銅またはタングステンからなる配線材料と、タンタル、チタン、コバルト、ルテニウム、マンガン、およびこれらの化合物よりなる群から選択される少なくとも1種からなるバリア金属材料と、を含むことが好ましい。このような配線基板を洗浄する場合に、配線材料およびバリア金属材料の腐食や欠陥の発生を同時に抑制すると共に、配線基板上の酸化膜や有機残渣を効率的に除去することができる。

[0071] 1. 9. 化学機械研磨用処理組成物の調製方法

本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物の調製方法は、特に制限されないが、例えば（Ａ）成分、（Ｂ）成分、必要に応じて（Ｃ）成分、（Ｄ）成分等を、水系媒体に添加して攪拌・混合することにより各成分を水系媒体に溶解させ、次にｐＨ調整剤を添加して所定のｐＨに調整する方法が挙げられる。ｐＨ調整剤以外の各成分の混合順序や混合方法については特に制限されず、均一に溶解または分散できればどのような方法を適用してもよい。

[0072] また、本実施形態に係る化学機械研磨用処理組成物は、使用時に水系媒体で希釈して使用することもできる。

[0073] ２．処理方法

本実施形態に係る化学機械研磨または洗浄方法は、上述の化学機械研磨用処理組成物を用いて化学機械研磨または洗浄する工程を含むことを特徴とする。本実施形態に係る化学機械研磨または洗浄方法は特に限定されないが、一具体例について、図面を用いながら以下詳細に説明する。

[0074] ２．１．配線基板の作製

本実施形態に係る化学機械研磨または洗浄方法を実施する配線基板は、凹部が形成された絶縁膜と、前記凹部内の底面ないし側面を覆うようにして形成されたバリアメタル膜と、前記バリアメタル膜を覆うようにして前記凹部に埋め込まれ、配線となる金属酸化膜と、を備える。この配線基板において、バリアメタル膜の材料が、タンタル、チタン、コバルト、ルテニウム、マンガン、およびこれらの化合物よりなる群から選択される少なくとも１種を含むものであり、凹部に埋め込まれ金属酸化膜が、銅またはタングステンを含む。この配線基板は、次に説明するように、被処理体を、化学機械研磨用組成物を用いた化学機械研磨することで得られる。

[0075] ２．２．被処理体

図１は、化学機械研磨に用いられる被処理体を模式的に示した断面図である。まず、図１に示す被処理体１００の製造方法について説明する。

[0076] （１）まず、低誘電率絶縁膜１０を塗布法またはプラズマＣＶＤ法により形成する。低誘電率絶縁膜１０としては、無機絶縁膜および有機絶縁膜が挙

げられる。無機絶縁膜としては、例えば、 SiOF 膜 ($k = 3.5 \sim 3.7$)、 Si-H 含有 SiO_2 膜 ($k = 2.8 \sim 3.0$)等が挙げられる。有機絶縁膜としては、カーボン含有 SiO_2 膜 ($k = 2.7 \sim 2.9$)、メチル基含有 SiO_2 膜 ($k = 2.7 \sim 2.9$)、ポリイミド系膜 ($k = 3.0 \sim 3.5$)、パリレン系膜 ($k = 2.7 \sim 3.0$)、テフロン (登録商標) 系膜 ($k = 2.0 \sim 2.4$)、アモルファスカーボン ($k = < 2.5$)等が挙げられる (前記括弧内の k は誘電率を表す)。

[0077] 低誘電率絶縁膜10の上に、CVD法または熱酸化法を用いて絶縁膜12を形成する。絶縁膜12は、機械的強度の低い低誘電率絶縁膜10を研磨圧力等から保護するために形成された膜であり、いわゆるキャップ層とも呼ばれている。絶縁膜12としては、例えば、真空プロセスで形成された酸化シリコン膜 (例えば、PETEOS膜 (Plasma Enhanced-TEOS膜)、HDP膜 (High Density Plasma Enhanced-TEOS膜)、熱化学気相蒸着法により得られる酸化シリコン膜等)、FSG (Fluorine-doped silicate glass) と呼ばれる絶縁膜、ホウ素リンシリケート膜 (BPSG膜)、 SiON (Silicon oxynitride) と呼ばれる絶縁膜、 $\text{SiIc on n i t r i d e}$ 等が挙げられる。

[0078] (3) 低誘電率絶縁膜10および絶縁膜12を連通するようにエッチングして配線用凹部11を形成する。

[0079] (4) CVD法を用いて絶縁膜12の表面ならびに配線用凹部11の底面ないし側面を覆うようにしてバリアメタル膜14を形成する。バリアメタル膜14としては、例えば、タンタル、チタン、コバルト、ルテニウム、マンガ、およびこれらの化合物等が挙げられる。バリアメタル膜14は、これらの1種から形成されることが多いが、タンタル (Ta) と窒化タンタル (TaN) など2種以上を併用することもできる。なお、バリアメタル膜14は、金属酸化膜16として銅 (または銅合金) 膜を使用する場合には、銅 (または銅合金) 膜との接着性および銅 (または銅合金) 膜に対する拡散バリ

ア性に優れる観点から、TaまたはTa₂Nであることが好ましい。

[0080] (5) さらにメッキ法を用いてバリアメタル膜14の上に金属をスパッタ法等により堆積させて金属酸化膜16を形成することにより、被処理体100が得られる。金属酸化膜16を形成するための金属としては、銅（または銅合金）やタングステンが挙げられる。

[0081] 2. 3. 研磨工程

本実施形態に係る化学機械研磨は、被研磨体を研磨パッドに圧着し、研磨パッド上に化学機械研磨用組成物を供給しながら被研磨体と研磨パッドとを相互に摺動させて、被研磨体を化学的かつ機械的に研磨する技術である。

[0082] 図2は、第1研磨工程終了後の被処理体を模式的に示す断面図である。図3は、第2研磨工程終了後の被処理体を模式的に示す断面図である。

[0083] まず、2. 2. で得られた被処理体のバリアメタル膜14の上に堆積した不要な金属酸化膜16をCMPにより除去する（第1研磨工程）。この第1研磨工程では、所定の化学機械研磨用組成物、例えば、砥粒、カルボン酸およびアニオン性界面活性剤等を含む化学機械研磨用組成物を用いてCMPを行う。図2に示すように、CMPによりバリアメタル膜14が表出するまで金属酸化膜16を研磨し続け、バリアメタル膜14が表出したことを確認した上でCMPを一旦停止させる。

[0084] 続いて、不要なバリアメタル膜14や金属酸化膜16をCMPにより除去する（第2研磨工程）。この第2研磨工程では、上記第1研磨工程と同様のもしくは異なる第2研磨工程用の化学機械研磨用組成物を用いてCMPを行う。図3に示すように、CMPにより低誘電率絶縁膜10が表出するまで不要な膜を研磨し続ける。このようにして、被研磨面の平坦性に優れた配線基板200が得られる。

[0085] 上記化学機械研磨では、市販の化学機械研磨装置を用いることができる。市販の化学機械研磨装置として、例えば、荏原製作所社製、型式「EPO-112」、「EPO-222」；ラップマスターSFT社製、型式「LGP-510」、「LGP-552」；アプライドマテリアル社製、型式「Mi

r r a」等が挙げられる。

[0086] 好ましい研磨条件としては、使用する化学機械研磨装置により適宜設定されるべきであるが、例えば化学機械研磨装置として「E P O - 1 1 2」を使用する場合には下記の条件とすることができる。

- ・定盤回転数；好ましくは30～120 r p m、より好ましくは40～100 r p m
- ・ヘッド回転数；好ましくは30～120 r p m、より好ましくは40～100 r p m
- ・定盤回転数／ヘッド回転数比；好ましくは0.5～2、より好ましくは0.7～1.5
- ・研磨圧力；好ましくは60～200 g f / c m²、より好ましくは100～150 g f / c m²
- ・化学機械研磨用組成物供給速度；好ましくは50～400 m L / 分、より好ましくは100～300 m L / 分

[0087] 2. 4. 洗浄工程

次いで、図3に示す配線基板200の表面（被洗浄面200a）を上述の洗浄用組成物を用いて洗浄する。図3に示すように、被洗浄面200aは、配線材料である金属酸化膜16とバリアメタル材料によって形成されたバリアメタル膜14とが接触する部分も含む。

[0088] 洗浄方法としては特に制限されないが、配線基板200に上述の洗浄用組成物を直接接触させる方法により行われる。洗浄用組成物を配線基板200被処理体100に直接接触させる方法としては、洗浄槽に洗浄用組成物を満たして配線基板を浸漬させるディップ式；ノズルから配線基板上に洗浄用組成物を流下しながら配線基板を高速回転させるスピン式；配線基板に洗浄用組成物を噴霧して洗浄するスプレー式等の方法が挙げられる。また、このような方法を行うための装置としては、カセットに収容された複数枚の配線基板を同時に洗浄するバッチ式洗浄装置、1枚の配線基板をホルダーに装着して洗浄する枚葉式洗浄装置等が挙げられる。

[0089] 本実施形態に係る洗浄方法において、洗浄用組成物の温度は、通常室温と

されるが、性能を損なわない範囲で加温してもよく、例えば40～70℃程度に加温することができる。

[0090] また、上述の洗浄用組成物を配線基板200に直接接触させる方法に加えて、物理力による洗浄方法を併用することも好ましい。これにより、配線基板200に付着したパーティクルによる汚染の除去性が向上し、洗浄時間を短縮することができる。物理力による洗浄方法としては、洗浄ブラシを使用したスクラブ洗浄や超音波洗浄が挙げられる。

[0091] さらに、本実施形態に係る洗浄方法による洗浄の前および／または後に、超純水または純水による洗浄を行ってもよい。

[0092] 本実施形態に係る洗浄方法によれば、CMP終了後の配線材料およびバリア金属材料が表面に共存する配線基板を洗浄する際に、配線材料およびバリア金属材料の腐食を抑制すると共に、配線基板上の酸化膜や有機残渣を効率的に除去することができる。また、本実施形態に係る洗浄方法では、上述したように、銅／コバルトおよび銅／窒化タンタルの腐食電位差を小さくできる洗浄用組成物を用いているので、配線材料として銅、バリア金属材料としてコバルトおよび／または窒化タンタルが共存する配線基板について洗浄処理を行った際に、特に優れた効果を発揮する。

[0093] 3. 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、本実施例における「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0094] 3. 1. 化学機械研磨用組成物

3. 1. 1. 化学機械研磨用組成物の調製

ポリエチレン製容器に、イオン交換水と、表1に示す各成分を化学機械研磨用組成物としての濃度が表1になるように入れ、15分間攪拌した。この混合物に、水酸化カリウムとイオン交換水を、化学機械研磨用組成物の全構成成分の合計量が100質量部となるように加えて表1に示すpHとなるように調整した。その後、孔径5μmのフィルターで濾過して、表1に示す各

化学機械研磨用組成物を得た。なお、表 1 において (A') 成分とは、請求の範囲に記載の (A) 成分以外の成分として、(A) 成分の代わりに、もしくは (A) 成分と併用して用いた成分である。(B') 成分についても同様である。

[0095] 3. 1. 2. 評価方法

3. 1. 2. 1. 研磨速度の評価

銅ウエハ試験片を N P S 株式会社製、金属膜厚計「R G - 5」を用いて予め膜厚を測定し、研磨装置としてラップマスター S F T 社製、型式「L M - 1 5 C」、研磨パッドとしてロデル・ニッタ株式会社製、「I C 1 0 0 0 / K - G r o o v e」を用い、定盤回転数 9 0 r p m、ヘッド回転数 9 0 r p m、ヘッド押し付け圧 3 p s i、化学機械研磨用組成物供給速度 1 0 0 m L / 分の研磨条件で 1 分間化学機械研磨処理 (C M P) した。研磨処理後に再び金属膜厚計「R G - 5」を用いて膜厚を測定し、研磨前後の膜厚の差、すなわち化学機械研磨処理により減少した膜厚を算出した。減少した膜厚および研磨時間から研磨速度を算出した。次に、酸化ケイ素膜については F I L M E T R I C S 社製、エリプソ膜厚計「M o d e l 2 0 0 - 0 0 0 1」を用いて予め膜厚を測定し、研磨装置としてラップマスター S F T 社製、型式「L M - 1 5 C」、研磨パッドとしてロデル・ニッタ株式会社製、「I C 1 0 0 0 / K - G r o o v e」を用い、定盤回転数 9 0 r p m、ヘッド回転数 9 0 r p m、ヘッド押し付け圧 3 p s i、化学機械研磨用組成物供給速度 1 0 0 m L / 分の研磨条件で 1 分間化学機械研磨処理 (C M P) した。研磨処理後に再びエリプソ膜厚計「M o d e l 2 0 0 - 0 0 0 1」を用いて膜厚を測定し、研磨前後の膜厚の差、すなわち化学機械研磨処理により減少した膜厚を算出した。減少した膜厚および研磨時間から研磨速度を算出した。銅ウエハ研磨速度の評価基準は次の通りである。その結果を表 1 に併せて示す。

○ : 1 0 0 Å / m i n 以上を良好な結果と判断する。

× : 1 0 0 Å / m i n 未滿を悪い結果と判断する。

[0096] 酸化ケイ素膜研磨速度の評価基準は次の通りである。

○：300 Å/min以上を良好な結果と判断する。

×：300 Å/min未滿を悪い結果と判断する。

[0097] 3. 1. 2. 2. 欠陥評価

銅配線のパターン付き基板（直径8インチのシリコン基板上にPETEOS膜を厚さ5000 Å積層させた後、「SEMATECH 854」マスクにてパターン加工し、その上に厚さ250 Åのコバルト膜、厚さ1000 Åの銅シード膜および厚さ10000 Åの銅メッキ膜を順次積層させたテスト用の基板）を、化学機械研磨装置「EPO112」（株式会社荏原製作所製）を用いて、下記の条件で二段階化学機械研磨を実施した。

<第一段目の化学機械研磨>

・化学機械研磨用組成物種：JSR（株）製、「CMS7501/CMS7552」

・研磨パッド：ロデール・ニッタ（株）製、「IC1000/SUBA400」

・定盤回転数：70 rpm

・ヘッド回転数：70 rpm

・ヘッド荷重：50 g/cm²

・化学機械研磨用組成物供給速度：200 mL/分

・研磨時間：150 秒

<第二段目の化学機械研磨>

・化学機械研磨用組成物種：JSR（株）製、「CMS8501/CMS8552」

・研磨パッド：ロデール・ニッタ（株）製、「IC1000/SUBA400」

・定盤回転数：70 rpm

・ヘッド回転数：70 rpm

・ヘッド荷重：250 g/cm²

- ・ 化学機械研磨用組成物供給速度：200 mL／分
- ・ 研磨時間：60 秒

<ブラシスクラブ洗浄>

- ・ 洗浄剤：和光純薬工業（株）製、「CLEAN-100」
- ・ 上部ブラシ回転数：100 rpm
- ・ 下部ブラシ回転数：100 rpm
- ・ 基板回転数：100 rpm
- ・ 洗浄剤供給量：300 mL／分
- ・ 洗浄時間：30 秒

[0098] 上記で得られた基板をウエハ欠陥検査装置（ケーエルエー・テンコール社製、KLA2351）を用いて、被処理面全面の欠陥数を計測した。評価基準は下記の通りである。その結果を表 1 に併せて示す。

○：基板表面（直径 8 インチ）全体における欠陥数が 250 個以下である場合を良好な結果であると判断する。

×：基板表面（直径 8 インチ）全体における欠陥数が 250 個を超える場合を悪い結果であると判断する。

[0099] 3. 1. 2. 3. 銅の腐食の評価

上記 3. 1. 2. 2. で得られた基板表面を光学顕微鏡で観察し、基板表面の dot 数を計測することにより腐食の評価を行った。評価基準は下記の通りである。その結果を表 1 に併せて示す。

○：基板表面（直径 8 インチ）全体における dot 数が 20 個以下である場合を良好な結果であると判断する。

×：基板表面（直径 8 インチ）全体における dot 数が 20 個を超える場合を悪い結果であると判断する。

[0100] 3. 1. 3. 評価結果

化学機械研磨用組成物の組成、および評価結果を下表 1 に示す。

[表1]

化学機械研磨用組成物										実施例		比較例					
										濃度(質量%)							
										1	2	3	1	2	3	4	5
(A)成分	アスパラギン酸									0.1		0.2					0.1
	ヒスチジン										0.005			0.1			
(A')成分	ペンゾトリアゾール												0.05			0.01	
	イミダゾール																
(B)成分	ポリアクリル酸 (Mw=700, 000)									0.05	0.03		0.05				
	ポリマレイン酸 (Mw=2, 000)											0.05					
(B')成分	ポリビニルアルコール (Mw=26, 000)																
	ポリエチレンジイミン (Mw=70, 000)													0.05			
(C)成分	モノエタノールアミン									0.3	0.2	0.25	0.3	0.2		0.1	0.4
(D)砥粒	コロイダルシリカ									2.0	2.0	3.0	2.0	2	2	2	2
酸化剤	過酸化水素									1	1	1	1	1	1.0	1.0	1
pH										10.5	10.3	10.3	10.5	10.4	7.0	10.0	12.0
評価項目																	
銅研磨速度 [Å]										○	○	○	○	○	×	×	○
酸化ケイ素膜研磨速度 [Å]										○	○	○	○	○	○	×	○
銅基板表面の腐食										○	○	○	○	×	○	○	×
表面欠陥										○	○	○	×	○	×	×	×

[0101] 上表 1 における下記の成分について補足する。

- ・ポリアクリル酸（東亜合成社製、商品名ジュリマー AC-10H、 $M_w = 700,000$ ）
- ・ポリマレイン酸（日油社製、商品名ノンポール PWA-50W、 $M_w = 2,000$ ）
- ・ポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名 PVA405、 $M_w = 26,000$ ）
- ・ポリエチレンイミン（日本触媒社製、商品名エポミン P-1000、 $M_w = 70,000$ ）

[0102] 上表 1 から明らかなように、実施例 1～3 に係る化学機械研磨用組成物を用いた場合には、いずれも研磨速度の維持と共に、基板表面の腐食が抑制されて欠陥数も少なく被研磨面の良好な研磨性を実現することができた。これに対し、比較例 1～5 では、研磨速度の維持と腐食の防止を両立させることができなかった。このように、（A）成分と（B）成分の間に協働効果が働くことによって、良好な腐食抑制能と研磨速度が得られることが示された。

[0103] 3. 2. 洗浄用組成物

3. 2. 1. 洗浄用組成物の調製

ポリエチレン製容器に、イオン交換水と、表 2 および表 3 に示す水酸化カリウム以外の各成分を洗浄用組成物としての濃度が表 2 または表 3 になるように入れ、15 分間攪拌した。この混合物に、水酸化カリウムとイオン交換水を全構成成分の合計量が 100 質量部となるように加え表 2 または表 3 に示す pH となるように調整した。その後、孔径 $5\mu\text{m}$ のフィルターで濾過して、表 2 または表 3 に示す各洗浄用組成物を得た。pH は、株式会社堀場製作所製の pH メーター「F52」を用いて測定した。なお、表 2、3 において（A'）成分とは、請求の範囲に記載の（A）成分以外の成分として、（A）成分の代わりに、もしくは（A）成分と併用して用いた成分である。（B'）成分についても同様である。

[0104] 3. 2. 2. 洗浄試験に用いる配線基板の作製

3. 2. 2. 1. 化学機械研磨

銅配線のパターン付き基板（直径８インチのシリコン基板上にP E T E O S膜を厚さ5 0 0 0 Å積層させた後、「S E M A T E C H 8 5 4」マスクにてパターン加工し、その上に厚さ2 5 0 Åのコバルト膜、厚さ1 0 0 0 Åの銅シード膜および厚さ1 0 0 0 0 Åの銅メッキ膜を順次積層させたテスト用の基板）を、化学機械研磨装置「E P O 1 1 2」（株式会社荏原製作所製）を用いて、下記の条件で二段階化学機械研磨を実施した。

<第一段目の化学機械研磨>

- ・化学機械研磨用組成物種：J S R（株）製、「C M S 7 5 0 1 / C M S 7 5 5 2」
- ・研磨パッド：ロデール・ニッタ（株）製、「I C 1 0 0 0 / S U B A 4 0 0」
- ・定盤回転数：7 0 r p m
- ・ヘッド回転数：7 0 r p m
- ・ヘッド荷重：5 0 g / c m²
- ・化学機械研磨用組成物供給速度：2 0 0 m L / 分
- ・研磨時間：1 5 0 秒

<第二段目の化学機械研磨>

- ・化学機械研磨用組成物種：J S R（株）製、「C M S 8 5 0 1 / C M S 8 5 5 2」
- ・研磨パッド：ロデール・ニッタ（株）製、「I C 1 0 0 0 / S U B A 4 0 0」
- ・定盤回転数：7 0 r p m
- ・ヘッド回転数：7 0 r p m
- ・ヘッド荷重：2 5 0 g / c m²
- ・化学機械研磨用組成物供給速度：2 0 0 m L / 分
- ・研磨時間：6 0 秒

[0105] 3. 2. 2. 2. 洗浄

上記化学機械研磨に続いて、研磨後の基板表面を、下記の条件で定盤上洗浄し、さらにブラシスクラブ洗浄した。

<定盤上洗浄>

- ・洗浄剤：上記で調製した洗浄用組成物
- ・ヘッド回転数：70 rpm
- ・ヘッド荷重：100 g / cm²
- ・定盤回転数：70 rpm
- ・洗浄用組成物供給速度：300 mL / 分
- ・洗浄時間：30 秒

<ブラシスクラブ洗浄>

- ・洗浄剤：上記で調製した洗浄用組成物
- ・上部ブラシ回転数：100 rpm
- ・下部ブラシ回転数：100 rpm
- ・基板回転数：100 rpm
- ・洗浄用組成物供給速度：300 mL / 分
- ・洗浄時間：30 秒

[0106] 3. 2. 3. 評価方法

3. 2. 3. 1. 欠陥評価（洗浄評価）

上記3. 2. 2. 2. で得られた洗浄後の基板表面をウエハ欠陥検査装置（ケーエルエー・テンコール社製、K L A 2 3 5 1）を用いて、被処理面全面の欠陥数を計測した。評価基準は下記の通りである。その結果を表2および表3に併せて示す。

○：基板表面（直径8インチ）全体における欠陥数が250個以下である場合を特に良好な結果と判断する。

△：基板表面（直径8インチ）全体における欠陥数が250個を超え500個以下である場合を良好な結果と判断する。

×：基板表面（直径8インチ）全体における欠陥数が500個を超える場合を悪い結果と判断する。

[0107] 3. 2. 3. 2. 銅の腐食の評価

上記3. 2. 2. 2. で得られた基板の表面を光学顕微鏡で観察し、dot数を計測することにより腐食の評価を行った。評価基準は下記の通りである。その結果を表2および表3に併せて示す。

○：基板表面（直径8インチ）全体におけるdot数が20個以下であり、かつ、目視で曇りがない場合を特に良好な結果と判断する。

△：基板表面（直径8インチ）全体におけるdot数が20個を超え50個以下であり、かつ、目視で曇りが無い場合を良好な結果と判断する。

×：基板表面（直径8インチ）全体におけるdot数が50個を超える、または、目視で曇りが観察される、の何れかに相当する場合を悪い結果と判断する。

[0108] 3. 2. 4. 評価結果

表2および表3に、洗浄用組成物の組成および評価結果を示す。

[0109]

[表2]

洗浄用組成物		実施例																		
		濃度(質量%)																		
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
(A)成分	ヒドロキシフェニル乳酸																			
	セリン				0.005			0.003												
	アスパラギン酸									0.005	0.003									
	ヒスチジン																		1.2	
(A')成分	アルギニン	0.005	0.01							0.005										
	ベンゾトリアゾール			0.005									0.00005	0.003						
	イミダゾール																			
	ポリアクリル酸 (Mw=700, 000)	0.002							0.001	0.002				0.005	0.00005	0.8			0.02	
(B)成分	ポリアクリル酸 (Mw=55, 000)		0.005																	
	ポリアクリル酸 (Mw=6, 000)			0.01													0.02	1.2		
	ポリマレイン酸 (Mw=2, 000)				0.001		0.002													
	ポリアリアルアミン (Mw=15, 000)										0.005									
	ポリアリアルアミン (Mw=25, 000)											0.001								
	ポリスチレンスルホン酸(Mw=50, 000)												0.05							
(B')成分	ポリビニルアルコール (Mw=26, 000)																			
	ポリエチレンジアミン (Mw=70, 000)																			
(C)成分	アクリル酸																			
	モノエタノールアミン	0.03		0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03		0.02	0.03	0.03	0.02		0.03	0.01		
	イソプロパノールアミン		0.05			0.01							0.05		0.01	0.03		0.02		
pH		11.7	11.5	11.7	11.7	11.6	11.7	11.8	11.7	11.7	11.8	11.5	11.7	11.8	9.5	11.7	9.3	11.7		
評価項目																				
銅基板表面の腐食		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	△	○	
洗浄評価		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	△	○	

[0110] [表3]

洗浄用組成物		比較例															
		濃度(質量%)															
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17				
(A)成分	ヒドロキシフェニル乳酸																
	セリン						0.005										
	アスパラギン酸							0.2	0.005	0.005							
	ヒスチジン																0.003
	アルギニン																
(A')成分	ベンゾトリアゾール	0.005										0.001					
	イミダゾール		0.005								0.002						
	ポリアクリル酸 (Mw=700, 000)			0.005	0.1						0.005						
	ポリアクリル酸 (Mw=55, 000)																
	ポリアクリル酸 (Mw=6, 000)																
(B)成分	ポリマレイン酸 (Mw=2, 000)					0.001											
	ポリアリルアミン (Mw=15, 000)																
	ポリアリルアミン (Mw=25, 000)																
	ポリスチレンスルホン酸 (Mw=50, 000)																
	ポリビニルアルコール (Mw=26, 000)								0.005			0.005					
	ポリエチレンジアミン (Mw=70, 000)									0.005							0.005
	アクリル酸																0.003
(C)成分	モノエタノールアミン	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	イソプロパノールアミン																
	pH	11.4	11.5	11.7	11.3	11.7	10.9	11.7	11.4	11.7	11.8	9.5	9.3				
評価項目																	
銅基板表面の腐食		○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×	×
洗浄評価		×	×	○	×	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×

[0111] 上表2および表3における下記の成分について補足する。

- ・ポリアクリル酸（東亜合成社製、商品名ジュリマーAC-10H、 $M_w = 700,000$ ）
- ・ポリアクリル酸（東亜合成社製、商品名ジュリマーAC-10L、 $M_w = 55,000$ ）
- ・ポリアクリル酸（東亜合成社製、商品名アロンA-10SL、 $M_w = 6,000$ ）
- ・ポリマレイン酸（日油社製、商品名ノンポールPWA-50W、 $M_w = 2,000$ ）
- ・ポリアリルアミン（ニットボーメディカル社製、商品名PAA-15、 $M_w = 15,000$ ）
- ・ポリアリルアミン（ニットボーメディカル社製、商品名PAA-25、 $M_w = 25,000$ ）
- ・ポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名PVA405、 $M_w = 26,000$ ）
- ・ポリエチレンイミン（日本触媒社製、商品名エポミンP-1000、 $M_w = 70,000$ ）
- ・ポリスチレンスルホン酸（東ソー有機化学社製、商品名PS-5H、 $M_w = 50,000$ ）

[0112] 上表2から明らかなように、実施例4～20に係る洗浄用組成物を用いた場合には、いずれも基板表面の腐食が防止されて欠陥数も少なく、被洗浄面の良好な洗浄性を実現することができた。一方、上表3から明らかなように、比較例6～17に係る洗浄用組成物を用いた場合には、腐食の防止と良好な洗浄性を両立させることができなかった。このように、（A）成分と（B）成分の間に協働効果が働くことによって、良好な腐食抑制能と洗浄効果を発現することが示された。

[0113] 本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構

成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

符号の説明

[0114] 1 0…低誘電率絶縁膜、1 1…配線用凹部、1 2…絶縁膜、1 4…バリアメタル膜、1 6…金属酸化膜、1 0 0…被処理体、2 0 0…配線基板、2 0 0 a…被洗浄面

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記一般式 (1) および一般式 (2) で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種類以上の化合物と、

(B) カルボキシル基、スルホ基、およびアミノ基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の官能基を有する水溶性高分子、

とを含有する、化学機械研磨用処理組成物。

[化1]



(一般式 (1) 中、 R^1 は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基およびヘテロ原子を有する炭素数 1 ～ 20 の有機基からなる群から選択されるいずれかの官能基を示す。)

[化2]



(一般式 (2) 中、 R^2 は、炭素数 1 ～ 20 の有機基を示す。)

[請求項2] さらに (C) アミン化合物を含有する、請求項 1 に記載の化学機械研磨用処理組成物。

[請求項3] pH が 9 以上である、請求項 1 または請求項 2 に記載の化学機械研磨用処理組成物。

[請求項4] 前記 (A) 成分が、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、ヒスチジン、アルギニン、リシン、2-アミノ-3-アミノプロパン酸、およびヒドロキシフェニル乳酸よりなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載の化学機械研磨用処理組成物。

[請求項5] 前記 (B) 成分が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタ

コン酸、およびスチレンスルホン酸、またはこれらの誘導体を繰り返し単位として含む水溶性高分子よりなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項に記載の化学機械研磨用処理組成物。

[請求項6] 前記（C）成分が、アルカノールアミンである、請求項 2 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載の化学機械研磨用処理組成物。

[請求項7] 前記化学機械研磨用処理組成物が、配線基板の被処理面を処理するために用いられ、

前記配線基板は、銅またはタングステンからなる配線材料と、タンタル、チタン、コバルト、ルテニウム、マンガン、およびこれらの化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種からなるバリア金属材料と、を被処理面に含む、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の化学機械研磨用処理組成物。

[請求項8] 前記被処理面は、前記配線材料と前記バリア金属材料とが接触する部分とを含む、請求項 7 に記載の化学機械研磨用処理組成物。

[請求項9] 前記化学機械研磨用処理組成物が、前記被処理面を洗浄するための洗浄用組成物である、請求項 7 または請求項 8 に記載の化学機械研磨用処理組成物。

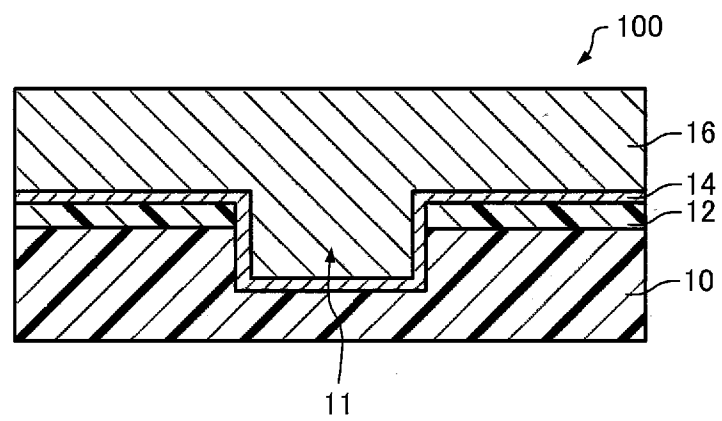
[請求項10] さらに（D）砥粒を含有する、請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか一項に記載の化学機械研磨用組成物。

[請求項11] 前記化学機械研磨用処理組成物が、前記被処理面を研磨するための化学機械研磨用組成物である、請求項 10 に記載の化学機械研磨用処理組成物。

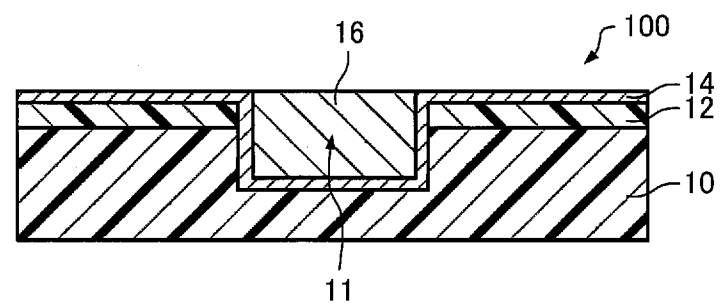
[請求項12] 請求項 11 に記載の化学機械研磨用処理組成物を用いて、前記被処理面を研磨する、化学機械研磨方法。

[請求項13] 請求項 9 に記載の化学機械研磨用処理組成物を用いて、前記被処理面を洗浄する、洗浄方法。

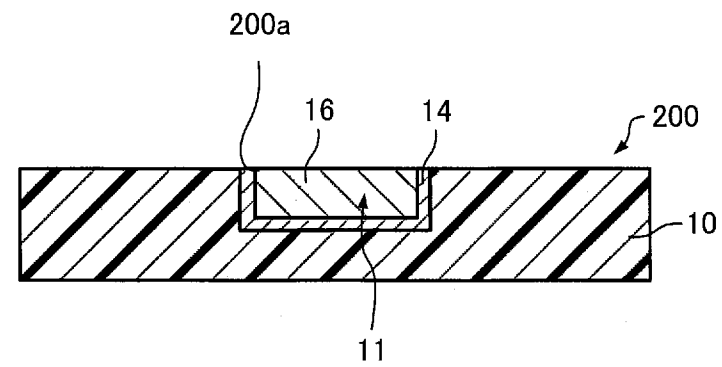
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, C11D7/22(2006.01)i, C11D7/26(2006.01)i, C11D7/32(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)

H01L21/304, C11D7/22, C11D7/26, C11D7/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-028077 A (JSR Corp.), 04 February 2010 (04.02.2010), paragraphs [0051] to [0066] & WO 2009/104465 A1 & KR 10-2010-0123678 A & TW 200944582 A	1-13
X	JP 2002-222782 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claims 1 to 6; paragraphs [0011] to [0067] & US 2012/0048830 A1 paragraphs [0012] to [0094] & WO 2000/013217 A1 & EP 1137056 A1	1-13
X	JP 2007-214290 A (Fujifilm Corp.), 23 August 2007 (23.08.2007), paragraphs [0003], [0018] to [0042] (Family: none)	1-13

☒ 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
27 May 2016 (27.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059738

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-311729 A (Tokuyama Corp.), 29 November 2007 (29.11.2007), claims 1 to 10; paragraphs [0038] to [0063] (Family: none)	9, 13
A	JP 2010-010575 A (Fujifilm Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 2010-118378 A (JSR Corp.), 27 May 2010 (27.05.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	WO 2013/115172 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), entire text; all drawings & US 2014/0370707 A1 & CN 104093810 A & KR 10-2014-0119096 A & TW 201335349 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, C11D7/22(2006.01)i, C11D7/26(2006.01)i, C11D7/32(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. H01L21/304, C11D7/22, C11D7/26, C11D7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-028077 A（J S R株式会社）2010.02.04, 段落 [0051]-[0066] & WO 2009/104465 A1 & KR 10-2010-0123678 A & TW 200944582 A	1-13
X	JP 2002-222782 A（日立化成工業株式会社）2002.08.09, 請求項 1-6, 段落[0011]-[0067] & US 2012/0048830 A1, [0012]-[0094] & WO 2000/013217 A1 & EP 1137056 A1	1-13

☒ 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

27.05.2016

国際調査報告の発送日

07.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

宮久保 博幸

50

3136

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-214290 A (富士フイルム株式会社) 2007. 08. 23, 段落 [0003], [0018]-[0042] (ファミリーなし)	1-13
X	JP 2007-311729 A (株式会社トクヤマ) 2007. 11. 29, 請求項 1-10, 段 落[0038]-[0063] (ファミリーなし)	9, 13
A	JP 2010-010575 A (富士フイルム株式会社) 2010. 01. 14, 全文, 全 図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2010-118378 A (J S R株式会社) 2010. 05. 27, 全文, 全図 (フ ァミリーなし)	1-13
A	WO 2013/115172 A1 (日立化成工業株式会社) 2013. 08. 08, 全文, 全 図 & US 2014/0370707 A1 & CN 104093810 A & KR 10-2014-0119096 A & TW 201335349 A	1-13