

(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



(10) 国際公開番号

WO 2011/099313 A1

PCT

(43) 国際公開日

2011年8月18日(18.08.2011)

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)  
B24B 37/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2011/050012

(22) 国際出願日:

2011年1月4日(04.01.2011)

(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 2010-030351 2010年2月15日(15.02.2010) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 南 久貴(MINAMI Hisataka) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 天野倉 仁(AMANOKURA

Jin) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 安西 創(ANZAI Sou) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).

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

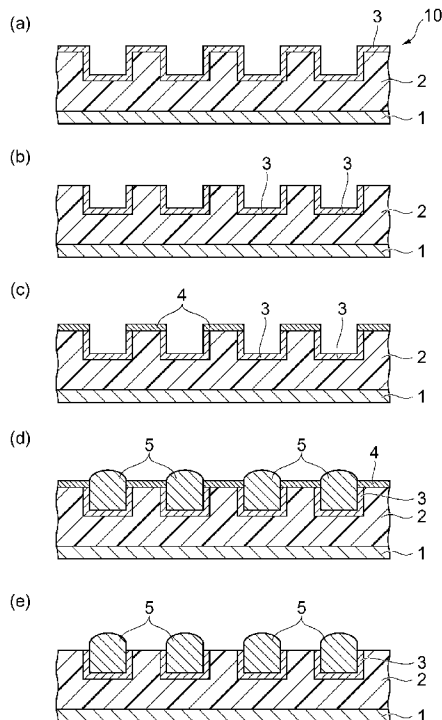
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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: CMP POLISHING SOLUTION AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: CMP研磨液及び研磨方法

[図1]



(57) Abstract: A CMP polishing solution comprising a metal salt containing at least one metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups 8, 11, 12 and 13, 1,2,4-triazole, a phosphoric acid compound, an oxidizing agent, and abrasive grains; and a polishing method comprising a step of polishing at least a palladium layer in a substrate with a polishing cloth while supplying a CMP polishing solution between the palladium layer and the polishing cloth, wherein the CMP polishing solution comprises a metal salt containing at least one metal selected from the group consisting of metals belonging to Groups 8, 11, 12 and 13, 1,2,4-triazole, a phosphoric acid compound, an oxidizing agent, and abrasive grains.

(57) 要約: 本発明のCMP研磨液は、第8、11、12及び13族からなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩と、1,2,4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、砥粒とを含有する。本発明の研磨方法は、パラジウム層を有する基板の当該パラジウム層と研磨布との間にCMP研磨液を供給しながら、少なくともパラジウム層を研磨布で研磨する工程を備え、CMP研磨液が、第8、11、12及び13族からなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩と、1,2,4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、砥粒とを含有する。

WO 2011/099313 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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 : CMP研磨液及び研磨方法**

### 技術分野

[0001] 本発明は、CMP研磨液及び研磨方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路（LSI）の高集積化、高性能化に伴って、新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（CMP）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜層の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術となっている（例えば、下記特許文献1参照）。

[0003] 微細加工技術としては、あらかじめ溝部（凹部）及び隆起部（凸部）が形成された絶縁膜上に金属層を堆積して溝部に金属層を埋め込み、次いで、隆起部上に堆積した金属層（溝部以外の金属層）をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が採用されている（例えば、下記特許文献2参照）。

[0004] 金属層に対するCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨布（研磨パッド）を貼り付け、研磨布表面を研磨液で浸し、基体の金属層が形成された面を研磨布表面に押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下、「研磨圧力」という。）を金属層に加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と隆起部上の金属層との機械的摩擦によって隆起部上の金属層を除去するものである。

[0005] CMPに用いられる金属用の研磨液は、一般的に酸化剤及び固体砥粒を含有しており、必要に応じて酸化金属溶解剤、保護膜形成剤（金属防食剤）を更に含有している。酸化剤を含有する研磨液を用いたCMPの基本的なメカニズムは、まず酸化剤によって金属層表面が酸化されて酸化層が形成され、その酸化層が固体砥粒によって削り取られることにより、金属層が研磨されるものと考えられている。

- [0006] このような研磨方法では、溝部上に堆積した金属層表面の酸化層は、研磨布にあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないが、隆起部上に堆積した金属層表面の酸化層は、研磨布に触れて削り取りが進む。そのため、CMPの進行とともに、凸部上の金属層が除去されて基体表面は平坦化される（例えば、下記非特許文献1参照）。
- [0007] CMP研磨液については、研磨される対象物質によって含有成分が異なることが知られている。例えば、基板に形成された窒化チタン又は窒化タンタル等からなる層を研磨対象とするCMP研磨液として、保護膜形成剤、有機酸を含有する研磨液が知られている（例えば、下記特許文献3参照）。
- [0008] また、銅からなる層に適用するCMP研磨液として、例えば2-キノリンカルボン酸を含有するCMP研磨液が知られている（例えば、下記特許文献4参照）。更に、ニッケルからなる層に適用するCMP研磨液として、例えば砥粒、有機酸、酸化剤を含有するHDD磁気ヘッド用CMP研磨液が知られている（例えば、下記特許文献5参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献1：米国特許第4944836号明細書  
特許文献2：特開平2-278822号公報  
特許文献3：特許第3780767号公報  
特許文献4：特許第3192968号公報  
特許文献5：特開2006-297501号公報  
特許文献6：国際公開第01/44396号パンフレット  
特許文献7：米国特許第6527622号明細書  
特許文献8：特開平11-121411号公報  
特許文献9：国際公開第05/100496号パンフレット

### 非特許文献

- [0010] 非特許文献1：ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌、第13巻11号（1991年発行）、3460～3464頁

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0011]   ところで、近年、ＬＳＩの構造が更に多様化しており、用いられる金属も多様化している。このため、このようなＬＳＩを製造する際に用いられるＣＭＰ研磨液には、様々な金属に対して良好な研磨速度を有するものが求められている。
- [0012]   例えば、近年、ワイヤボンディング実装方式において、コスト低減を目的として、これまで用いられてきた金ワイヤに代えて、銅ワイヤが採用される動きがある。その際には、信頼性を向上させるため、ボンディングパッドにパラジウム層（又はパラジウム合金層）を用いることが検討されている。
- [0013]   一方、半導体素子の高集積化に伴い多ピン化、狭ピッチ化、薄型実装化が要求されている。更に、半導体素子と配線基板間での配線遅延やノイズの防止も重要な課題となっている。このため、半導体素子と配線基板との接続方式は、ワイヤボンディングを主体とした実装方式に替わりフリップチップ実装方式が広く採用されてきている。
- [0014]   そして、このフリップチップ実装方式においては、半導体素子の電極端子上に突起電極を形成し、この突起電極を介して半導体素子を配線基板上に形成された接続端子に一括して接合するはんだバンプ接続法が広く使用されている。このようなフリップチップ実装方式においても、突起電極部分にパラジウム層（又はパラジウム合金層）を設けることが検討されている。
- [0015]   パラジウムは、一般に白金やルテニウム等と共に「貴金属」に分類される。貴金属層に適用するＣＭＰ研磨液としては、例えば、硫黄化合物を含有するＣＭＰ研磨液、ジケトン、窒素含有複素環化合物又は両性イオン化合物の何れかを含有するＣＭＰ研磨液、白金族系金属の酸化物を含有するＣＭＰ研磨液が知られている（例えば、特許文献６、７、８参照）。また、白金等の貴金属を研磨するための研磨液として、特別な酸化剤又は化学エッチャントを含まず、研磨材（砥粒）としてのアルミナと、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、亜鉛及びこれらの混合物からなる群から選択

される少なくとも１種の金属のイオンとを含む研磨液が知られている（例えば、特許文献９参照）。

[0016] しかし、パラジウム層をCMPによって研磨することはこれまで十分に検討されていないため、前記のワイヤボンディング実装方式やフリップチップ実装方式は大規模な実用化には至っていない。本発明者らの知見によれば、パラジウム層は酸化されにくい上に硬度が高いため、特許文献３、４、５の研磨液を用いてパラジウム層を研磨することが非常に困難であることが判明した。また、貴金属を研磨するための特許文献６、７、８の研磨液では、白金やルテニウムの層が研磨できるとされているが、同様の研磨液によりパラジウム層を研磨しても研磨が十分に進行しないことが判明した。さらに、特許文献９の研磨液では、白金が研磨できるとされているが、同様の研磨液によりパラジウム層を研磨しても研磨が十分に進行しないことが判明した。

[0017] そこで、本発明は、少なくともパラジウム層の研磨速度を、従来のCMP研磨液を用いた場合よりも向上させることができるCMP研磨液及び研磨方法を提供することを目的とする。

[0018] また、ワイヤボンディング実装方式において、ボンディングパッドにパラジウム層とニッケル層とを併用することが検討されている。さらに、フリップチップ実装方式において、パラジウム層と絶縁膜層との間にニッケル層がアンダーバリアメタル層として設けられる場合がある。これらの場合、パラジウム層を研磨できるだけでなくニッケル層も研磨できるCMP研磨液が必要とされる。

[0019] そこで、本発明は、少なくともパラジウム層及びニッケル層の研磨速度を、従来のCMP研磨液を用いた場合よりも向上させることができるCMP研磨液及び研磨方法を提供することを目的とする。

[0020] また、フリップチップ実装方式において、パラジウム層と絶縁膜層との間に、タンタル層、ルテニウム層、チタン層、コバルト層等の金属層が下地金属層として設けられる場合がある。この場合、パラジウム層を研磨できるだけでなく、下地金属層として用いられる金属層も研磨できるCMP研磨液が

必要とされる。

- [0021] そこで、本発明は、少なくともパラジウム層と下地金属層として用いられる金属層とを研磨できると共に、パラジウム層の研磨速度を、従来のCMP研磨液を用いた場合よりも向上させることができるCMP研磨液及び研磨方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0022] 本発明は、第8、11、12及び13族からなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩と、1, 2, 4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、砥粒とを含有する、CMP研磨液を提供する。
- [0023] 本発明のCMP研磨液によれば、少なくともパラジウム層の研磨速度を、従来のCMP研磨液を用いた場合よりも向上させることが可能であり、所望の研磨速度で研磨することができる。このような特性は、国際公開第2003/038883号パンフレットや国際公開第2000/039844号パンフレット等において具体的に開示されているCMP研磨液を使用した場合と比較しても格段に優れるものである。
- [0024] また、本発明のCMP研磨液によれば、パラジウム層の研磨速度と共にニッケル層の研磨速度を、金属塩を含まない従来のCMP研磨液と比較して向上させることができる。さらに、本発明のCMP研磨液によれば、パラジウム層の研磨速度を従来のCMP研磨液を用いた場合よりも向上させることができると共に、下地金属層として用いられる金属層（例えばルテニウム層、タンタル層、チタン層及びコバルト層）を良好な研磨速度で研磨することができる。
- [0025] なお、本発明において、特に断りがない限り、「パラジウム層」とは、パラジウムからなる層の他、パラジウムを含有する金属（例えばパラジウム合金、その他のパラジウム化合物）からなる層を含むものとする。
- [0026] 本発明において、特に断りがない限り、「ニッケル層」とは、ニッケルからなる層の他、ニッケルを含有する金属（例えばニッケル合金、その他のニッケル化合物）からなる層を含むものとする。

- [0027] 本発明において、特に断りがない限り、「ルテニウム層」とは、ルテニウムからなる層の他、ルテニウムを含有する金属（例えばルテニウム合金、その他のルテニウム化合物）からなる層を含むものとする。
- [0028] 本発明において、特に断りがない限り、「タンタル層」とは、タンタルからなる層の他、タンタルを含有する金属（例えば窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物）からなる層を含むものとする。
- [0029] 本発明において、特に断りがない限り、「チタン層」とは、チタンからなる層の他、チタンを含有する金属（例えば窒化チタン、チタン合金、その他のチタン化合物）からなる層を含むものとする。
- [0030] 本発明において、特に断りがない限り、「コバルト層」とは、コバルトからなる層の他、コバルトを含有する金属（例えば窒化コバルト、コバルト合金、その他のコバルト化合物）からなる層を含むものとする。
- [0031] 本発明において、特に断りがない限り、「M合金（Mは金属名を示す）」とは、合金中の金属Mの存在割合が50mol%以上である合金をいう。例えば、「パラジウム合金」とは、合金中のパラジウムの存在割合が50mol%以上である合金をいう。
- [0032] 本発明のCMP研磨液は、酸化剤として過酸化水素、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩及び過硫酸塩からなる群より選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。これにより、パラジウム層及びニッケル層に対する研磨速度を更に向上させることができると共に、下地金属層として用いられる金属層に対する良好な研磨速度を得ることができる。
- [0033] 砥粒は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア及びセリアからなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。
- [0034] 砥粒の含有量は、CMP研磨液の全質量基準で0.1～10質量%であることが好ましい。CMP研磨液中の砥粒の含有量をこのような範囲とすることで、削り取り作用を高く保持すると同時に、粒子が凝集沈降することを抑制することができる。
- [0035] 本発明のCMP研磨液は、パラジウム層を研磨するためのCMP研磨液で



あってもよい。

- [0036] 本発明は、パラジウム層を有する基板の当該パラジウム層と研磨布との間にCMP研磨液を供給しながら、少なくともパラジウム層を研磨布で研磨する工程を備え、CMP研磨液が、第8、11、12及び13族からなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩と、1, 2, 4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、砥粒とを含有する、研磨方法を提供する。
- [0037] 本発明の研磨方法によれば、少なくともパラジウム層の研磨速度を、従来のCMP研磨液を用いた場合よりも向上させることが可能であり、所望の研磨速度で研磨することができる。
- [0038] また、本発明の研磨方法によれば、パラジウム層の研磨速度と共にニッケル層の研磨速度を、金属塩を含まない従来のCMP研磨液と比較して向上させることができる。さらに、本発明の研磨方法によれば、パラジウム層の研磨速度を従来のCMP研磨液を用いた場合よりも向上させることができると共に、下地金属層として用いられる金属層を良好な研磨速度で研磨することができる。そのため、本発明の研磨方法によれば、パラジウム層に加えてニッケル層、下地金属層を有する基板におけるこれらの層を、前記CMP研磨液を用いて一つの研磨工程で研磨することができる。
- [0039] 本発明の研磨方法において、CMP研磨液は、酸化剤として過酸化水素、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩及び過硫酸塩からなる群より選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。
- [0040] 本発明の研磨方法において、砥粒は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア及びセリアからなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。
- [0041] 本発明の研磨方法において、砥粒の含有量は、CMP研磨液の全質量基準で0.1～10質量%であることが好ましい。CMP研磨液中の砥粒の含有量をこのような範囲とすることで、削り取り作用を高く保持すると同時に、粒子が凝集沈降することを抑制することができる。

## 発明の効果

[0042] 本発明によれば、少なくともパラジウム層の研磨速度を、従来のCMP研磨液を用いた場合よりも向上させることが可能であり、所望の研磨速度で研磨することが可能なCMP研磨液及び研磨方法を提供することができる。

[0043] また、本発明によれば、少なくともパラジウム層及びニッケル層の研磨速度を、従来のCMP研磨液を用いた場合よりも向上させることが可能なCMP研磨液及び研磨方法を提供することができる。

[0044] また、本発明によれば、少なくともパラジウム層と下地金属層として用いられる金属層とを研磨できると共に、パラジウム層の研磨速度を、従来のCMP研磨液を用いた場合よりも向上させることが可能なCMP研磨液及び研磨方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0045] [図1]突起電極を有する基板の製造方法の第1実施形態を示す断面図である。

[図2]突起電極を有する基板の製造方法の第2実施形態を示す断面図である。

[図3]突起電極を有する基板の製造方法の第3実施形態を示す断面図である。

[図4]第3実施形態の具体例を示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0046] 以下に、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。本実施形態のCMP研磨液は、金属塩と、1, 2, 4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、砥粒とを含有する。

[0047] (金属塩)

金属塩は、第8、11、12及び13族からなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩である。金属塩としては、第8及び13族からなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩が好ましい。また、これらの金属塩は水和物であっても構わない。金属塩はCMP研磨液中で電離し、金属イオンを生じ、これがパラジウム層、ニッケル層の研磨速度を向上させる効果を有する。このため、金属塩はCMP研磨液に溶解していることが好ましい。

[0048] 第8族の金属を含む金属塩としては、鉄を含む金属塩が好ましい。鉄を含

む金属塩としては、例えば、塩化鉄（ⅠⅠ）、塩化鉄（ⅠⅠⅠ）、硝酸鉄（ⅠⅠ）、硝酸鉄（ⅠⅠⅠ）、硫酸鉄（ⅠⅠ）、硫酸鉄（ⅠⅠⅠ）、酢酸鉄（ⅠⅠ）、乳酸鉄（ⅠⅠ）、しゅう酸鉄（ⅠⅠ）、しゅう酸鉄（ⅠⅠⅠ）、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カリウム、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠⅠ）酸カリウムがより好ましく、硝酸鉄（ⅠⅠ）、硫酸鉄（ⅠⅠ）が更に好ましい。

[0049] 第１１族の金属を含む金属塩としては、銅及び銀からなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩が好ましい。銅を含む金属塩としては、例えば、塩化銅（Ⅰ）、塩化銅（ⅠⅠ）、硝酸銅（ⅠⅠ）、硫酸銅（ⅠⅠ）、酢酸銅（ⅠⅠ）、乳酸銅（ⅠⅠ）、しゅう酸銅（ⅠⅠ）、酒石酸銅（ⅠⅠ）、安息香酸銅（ⅠⅠ）がより好ましく、硝酸銅（ⅠⅠ）、硫酸銅（ⅠⅠ）が更に好ましい。銀を含む金属塩としては、例えば、塩化銀、硝酸銀、硫酸銀がより好ましく、硝酸銀が更に好ましい。

[0050] 第１２族の金属を含む金属塩としては、亜鉛を含む金属塩が好ましい。亜鉛を含む金属塩としては、例えば、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、乳酸亜鉛がより好ましく、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛が更に好ましい。

[0051] 第１３族の金属を含む金属塩としては、アルミニウム及びガリウムからなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩が好ましい。アルミニウムを含む金属塩としては、例えば、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、カリウムアルミニウムミョウバン、アンモニウムアルミニウムミョウバン、アルミン酸カリウム、アルミン酸ナトリウムがより好ましく、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、カリウムアルミニウムミョウバン、アンモニウムアルミニウムミョウバン、アルミン酸カリウムが更に好ましい。ガリウムを含む金属塩としては、例えば、塩化ガリウム、硝酸ガリウム、硫酸ガリウムがより好ましく、硝酸ガリウムが更に好ましい。

[0052] 前記金属塩の中でも、水に溶解できるものが好ましい。また、前記金属塩の中でも、金属層に対する腐食を防止できる点で、塩化物、ナトリウム塩以

外の金属塩が好ましい。前記金属塩は、1種類を単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。なお、後述するリン酸類としてCMP研磨液がリン酸金属塩を含有する場合、第8、11、12及び13族からなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩としては、リン酸金属塩以外の金属塩が好ましく用いられる。

- [0053] 金属塩の含有量は、金属イオンがCMP研磨液1kgにつき $1 \times 10^{-5} \sim 10 \text{ mol}$ となる量が好ましい。この金属イオンの含有量が $1 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 以上であれば、パラジウム層及びニッケル層に対する更に良好な研磨速度を得ることができる。このような観点から、金属イオンの含有量の下限値は、 $5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 以上であることが更に好ましく、 $2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 以上であることが極めて好ましい。また、金属イオンの含有量が $10 \text{ mol}$ 以下であれば、金属イオンの含有量に対してパラジウム層及びニッケル層の研磨速度が飽和することを抑制することができる。このような観点から、金属イオンの含有量の上限値は、 $8 \text{ mol}$ 以下であることがより好ましく、 $6 \text{ mol}$ 以下であることが更に好ましく、 $5 \text{ mol}$ 以下であることが極めて好ましい。

- [0054] (1, 2, 4-トリアゾール)

CMP研磨液は、錯化剤として1, 2, 4-トリアゾールを含有する。錯化剤は、金属に配位し錯体を形成することができる物質である。1, 2, 4-トリアゾールは、後述するリン酸類と共に、パラジウムに対して錯体を形成すると考えられ、ここで形成された錯体が研磨されやすいために良好な研磨速度が得られるものと推定される。また、含窒素化合物であればパラジウムと錯体を形成できると考えられるが、本発明者らの検討によれば、1, 2, 4-トリアゾール以外の化合物では、パラジウム層に対する研磨速度を向上させることはできない。例えば、1, 2, 4-トリアゾールに代えて、構造の類似する1, 2, 3-トリアゾールや、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールを使用しても、パラジウム層に対する良好な研磨速度を得ることは難しい。

[0055] 1, 2, 4-トリアゾールの含有量は、CMP研磨液の全質量基準で0.001～20質量%であることが好ましい。この含有量が0.001質量%以上であれば、CMPによるパラジウム層の研磨速度が更に向上する傾向がある。このような観点から、1, 2, 4-トリアゾールの含有量の下限値は、0.01質量%以上であることがより好ましく、0.05質量%以上であることが更に好ましい。また、1, 2, 4-トリアゾールの含有量が20質量%以下であれば、1, 2, 4-トリアゾールの含有量に対してパラジウム層の研磨速度が飽和することが抑制される傾向がある。このような観点から、1, 2, 4-トリアゾールの含有量の上限値は、15質量%以下であることがより好ましく、12質量%以下であることが更に好ましく、10質量%以下であることが極めて好ましい。

[0056] (リン酸類)

CMP研磨液は、リン酸類を含有する。リン酸類は、後述する酸化剤によって酸化された金属を、錯化及び／又は溶解することによって金属層の研磨を促進すると考えられ、パラジウムに対する酸化金属溶解剤としての機能を有するものと推定される。

[0057] パラジウムに対する酸化金属溶解剤としての機能を有する化合物としては、種々の無機酸、有機酸等が考えられるが、本発明者らの検討によれば、リン酸類以外の酸では、パラジウム層に対する良好な研磨速度を得ることは難しい。

[0058] リン酸類とは、リン酸及びリン酸骨格をもつ他の類似化合物群（リン酸、亜リン酸及び次亜リン酸、並びにこれらの縮合体）を示し、これらの塩も包含する。リン酸類の具体例としては、リン酸、次リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、テトラメタリン酸、ヘキサメタリン酸、ピロ亜リン酸、ポリリン酸、トリポリリン酸等が挙げられる。リン酸類の塩の例としては、リン酸鉄（II）、リン酸銅（II）、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム等のリン酸金属塩のように、陽イオンとリン酸類の陰イオンとの塩が挙げられる。陽イオンとしては、例えば、リチ

ウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、パラジウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、錫、アンモニウム等のイオンが挙げられる。リン酸類の陰イオンとしては、例えば、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ピロリン酸イオン、ピロ亜リン酸イオン、トリメタリン酸イオン、テトラメタリン酸イオン、ヘキサメタリン酸イオン、ポリリン酸イオン、トリポリリン酸イオン、その他の縮合リン酸イオンが挙げられる。リン酸類の塩は、1個の金属と2個の水素を有する第一塩、2個の金属と1個の水素を有する第二塩、3個の金属を有する第三塩のいずれでもよく、酸性塩、アルカリ性塩、中性塩のいずれでもよい。これらのリン酸類は、1種類を単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。

[0059] リン酸類の含有量は、CMP研磨液の全質量基準で0.001~20質量%であることが好ましい。リン酸類の含有量が0.001質量%以上であれば、CMPによるパラジウム層、ニッケル層、下地金属層の研磨速度が更に向上する傾向がある。このような観点から、リン酸類の含有量の下限値は、0.01質量%以上であることがより好ましく、0.02質量%以上であることが更に好ましい。また、リン酸類の含有量が20質量%以下であれば、リン酸類の含有量に対してパラジウム層の研磨速度が飽和することが抑制される傾向がある。このような観点から、リン酸類の含有量の上限值は、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

[0060] なお、リン酸類は、上述のとおり陽イオンとリン酸類の陰イオンとの塩でもよく、その陽イオンは金属イオンでもよい。この場合、リン酸塩の陽イオンとしての金属イオンも、パラジウム層の研磨速度に寄与する金属イオンとなり得る。従って、リン酸類として第8、11、12及び13族からなる群より選択される少なくとも一種の金属の金属塩を使用する場合は、リン酸類の含有量と金属イオンの含有量とがそれぞれ前記の範囲を満たすことが好ま

しい。

[0061] (酸化剤)

CMP研磨液に含まれる酸化剤は、基体に層を形成する等のために用いられる金属に対する酸化剤である。酸化剤としては、金属を酸化しうる酸化剤として知られているものが使用できる。酸化剤としては、具体的には、過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩及び過硫酸塩からなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、その中でも過酸化水素が更に良好な研磨速度が得られる点でより好ましい。過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩及び過硫酸塩としては、アンモニウム塩、カリウム塩が挙げられる。これらの酸化剤は、1種類を単独で又は2種類以上混合して用いることができる。

[0062] 基体（基板）が、集積回路用素子を含むシリコン基板である場合は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染を抑制する観点から、不揮発成分を含まない酸化剤が好ましい。但し、適用対象の基体が、半導体素子を含まないガラス基板等である場合は、不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

[0063] 酸化剤の含有量は、CMP研磨液の全質量基準で0.05～20質量%であることが好ましい。酸化剤の含有量が0.05質量%以上であれば、金属が十分に酸化されてパラジウム層の研磨速度が更に向上する傾向があり、また、ニッケル層や下地金属層も研磨する必要がある場合は、それらの研磨速度も更に向上する傾向がある。このような観点から、酸化剤の含有量は、0.1質量%以上であることがより好ましい。また、酸化剤の含有量が20質量%以下であれば、研磨面に荒れが生じにくくなる傾向がある。このような観点から、酸化剤の含有量は、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

[0064] (砥粒)

砥粒としては、具体的には、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ等のシリカ、ヒュームドアルミナ、遷移アルミナ等のアルミナ、ジルコニア、チタ

ニア、セリアなどが挙げられ、中でもアルミナ及びシリカが好ましく、研磨速度を高速に保ちながら研磨傷の発生を抑制できる点で、シリカがより好ましく、コロイダルシリカが更に好ましい。これらの砥粒は、1種類を単独で又は2種類以上混合して用いることができる。

[0065] 砥粒の含有量は、CMP研磨液の全質量基準で0.1～10質量%であることが好ましい。砥粒の含有量が0.1質量%以上であれば、物理的な削り取り作用が更に向上し、CMPによる研磨速度が更に大きくなる傾向がある。このような観点から、砥粒の含有量は、0.2質量%以上であることがより好ましい。また、砥粒の含有量が10質量%以下であれば、粒子が凝集沈降することを抑制できる傾向にある。このような観点から、砥粒の含有量は、8質量%以下であることがより好ましい。また、CMP研磨液が10質量%を超える量の砥粒を含有しても、含有量に見合うほど研磨速度が増加しない傾向がある。このような現象は、パラジウム層の研磨速度において顕著に見られる傾向がある。

[0066] 砥粒の平均一次粒子径は、平坦性及び研磨後に被研磨面に残る傷の発生を抑制できる点で、300nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがより好ましく、150nm以下であることが更に好ましく、100nm以下であることが極めて好ましい。また、平均一次粒子径の下限としては、特に制限はないが、物理的な削り取り作用を更に向上させることができる点で、1nm以上であることが好ましく、3nm以上であることがより好ましく、5nm以上であることが更に好ましい。

[0067] 「平均一次粒子径」とは、BET比表面積から算出できる粒子の平均直径をいい、ガス吸着法による吸着比表面積（BET比表面積という、以下同じ）の測定から、以下の式（1）により算出される。

$$D1 = 6 / (\rho \times V) \quad \dots (1)$$

式（1）において、D1は平均一次粒子径（単位：m）、 $\rho$ は粒子の密度（単位：kg/m<sup>3</sup>）、Vは粒子のBET比表面積（単位：m<sup>2</sup>/g）を示す。

[0068] より具体的には、まず砥粒を真空凍結乾燥機で乾燥し、この残分を乳鉢(磁



性、100ml)で細かく砕いて測定用試料とする。次に、ユアサアイオニクス(株)製のBET比表面積測定装置(製品名オートソープ6)を用いて、測定用試料のBET比表面積 $V$ を測定し、上記式(1)より一次粒子径 $D_1$ (単位:m)を算出する。なお、粒子がコロイダルシリカの場合には粒子の密度 $\rho$ は、「 $\rho = 2200 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ 」である。従って、BET比表面積 $V \text{ (m}^2/\text{g)}$ を測定することにより、以下の式(2)に基づき一次粒子径 $D_1$ を求めることができる。

$$\begin{aligned} D_1 &= 2.727 \times 10^{-6} / V \quad (\text{m}) \\ &= 2727 / V \quad (\text{nm}) \quad \dots (2) \end{aligned}$$

[0069] 砥粒の平均二次粒子径は、5~500nmであることが好ましい。平坦性が向上する点で、平均二次粒子径の上限値は、300nm以下であることがより好ましく、200nm以下であることが更に好ましく、100nm以下であることが極めて好ましい。また、砥粒によるメカニカルな反応層(酸化層)の除去能力を十分に確保でき、研磨速度が更に速くなる点で、平均二次粒子径の下限値は、7nm以上であることがより好ましい。

[0070] 「平均二次粒子径」とは、CMP研磨液中の砥粒の平均二次粒子径をいい、例えば、光回折散乱式粒度分布計(例えば、COULTER Electronics社製の「COULTER N4SD」)を用いて測定することができる。

[0071] (金属防食剤)

CMP研磨液は、金属防食剤を更に含有することもできる。金属防食剤は、金属層のエッチングを抑止し、ディッシングに対する特性を向上させる化合物である。

[0072] 金属防食剤としては、具体的には例えば、イミン、アゾール(但し、1, 2, 4-トリアゾールを除く)及びメルカプタンを挙げることができる。上記の金属防食剤の中でも、金属層のエッチング速度の抑制と金属層の研磨速度の向上とを更に高度に両立できる観点から、含窒素環状化合物が好適である。これらの金属防食剤は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ

使用することができる。

[0073] イミンは、具体的には、ジチゾン、クプロイン（2，2'-ビキノリン）、ネオクプロイン（2，9-ジメチル-1，10-フェナントロリン）、バソクプロイン（2，9-ジメチル-4，7-ジフェニル-1，10-フェナントロリン）、キュペラゾン（ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン）等を挙げることができる。

[0074] アゾールは、具体的には、ベンズイミダゾール-2-チオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1，2，3-トリアゾール、2-アミノ-1H-1，2，4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1，2，4-トリアゾール、3，5-ジアミノ-1H-1，2，4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2，3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾールメチルエステル、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1，2，3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル][1，2，4-トリアゾリル-1-メチル][2-エチルヘキシル]アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸、テトラゾール、5-アミノ-テトラゾール、5-メチル-テトラゾール、1-メチル-5-メルカプトテトラゾール、1-N，N-ジメチルアミノエチル-5-テトラゾール等を挙げることができる。

[0075] メルカプタンは、具体的には、ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等を挙げることができる。

[0076] CMP研磨液が金属防食剤を含有する場合、金属防食剤の含有量は、1，2，4-トリアゾールとリン酸類とによる研磨速度の向上効果を損なわない

範囲であることが好ましく、エッチングの抑制と研磨速度の向上とを更に高度に両立する観点から、CMP研磨液の全質量基準で0.005～2.0質量%であることが好ましい。金属防食剤の含有量は、より高いエッチング性能を得ることができる点で、0.01質量%以上であることがより好ましく、0.02質量%以上であることが更に好ましい。また、金属防食剤の含有量は、好適な研磨速度を得やすくなる点で、1.0質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることが更に好ましい。

[0077] (水溶性ポリマ)

CMP研磨液は、研磨後の平坦性を向上できる点で、水溶性ポリマを更に含有することができる。前記の観点から、水溶性ポリマの重量平均分子量は、500以上であることが好ましく、1500以上であることがより好ましく、5000以上であることが更に好ましい。水溶性ポリマの重量平均分子量は、特に制限されないが、優れた溶解性の観点から、500万以下が好ましい。一方、重量平均分子量が500未満では、高い研磨速度が発現しにくい傾向にある。

[0078] なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により標準ポリスチレンの検量線を用いて測定することができ、より具体的には下記のような条件で測定することができる。

使用機器：日立L-6000型〔株式会社日立製作所製〕

カラム：ゲルパックGL-R420+ゲルパックGL-R430+ゲルパックGL-R440〔日立化成工業株式会社製 計3本〕

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

流量：1.75ml/min.

検出器：L-3300RI〔株式会社日立製作所製〕

[0079] 重量平均分子量が500以上の水溶性ポリマとしては、CMP研磨液の成分の溶解性が低下せず、直ちに砥粒が凝集しなければ特に制限はないが、具体的には、多糖類、ポリカルボン酸化合物、ビニルポリマ、ポリエーテル等

を挙げることができる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。なお、水溶性ポリマは、単一のモノマーからなるホモポリマーであってもよく、2つ以上のモノマーからなる共重合体（コポリマー）であってもよい。

[0080] 上記水溶性ポリマとして使用する多糖類としては、例えばアルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びプルラン等を挙げることができる。

[0081] また、上記水溶性ポリマとして使用するポリカルボン酸化合物としては、例えば、ポリアクリル酸化合物及びその塩、ポリカルボン酸及びその塩、ポリカルボン酸エステル及びその塩、及びこれらの共重合体を挙げることができる。

[0082] なお、上記「ポリアクリル酸化合物」とは、アクリル酸骨格を有する単量体を含む原料を重合して得られる高分子化合物として定義され、アクリル酸骨格を有する単量体のホモポリマーでもよいし、複数のアクリル酸骨格を有する単量体の共重合体（コポリマー）でもよい。また、アクリル酸骨格を有する単量体と、他の重合可能な単量体との共重合体でもよい。

[0083] 前記「ポリアクリル酸化合物」とその塩の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド等のホモポリマー、アクリル酸－メタクリル酸共重合体、アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸－アクリルアミド共重合体等のコポリマー、これらコポリマーのアンモニウム塩などが挙げられる。なお、「ポリアクリル酸化合物」が塩である場合、全てのカルボン酸が塩を形成してもよいし、一部のカルボン酸のみが塩を形成してもよい。

[0084] ポリカルボン酸及びその塩の具体例としては、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩、ポリマレイン酸、ポリイタコン

酸、ポリフマル酸、ポリ（p-スチレンカルボン酸）及びポリグリオキシル酸等が挙げられる。

[0085] 更に、上記水溶性ポリマとして使用するビニルポリマとしては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等を挙げることができる。また、上記水溶性ポリマとして使用するポリエーテルとしては、ポリエチレングリコール等を挙げることができる。

[0086] 上記水溶性ポリマの化合物を使用するときは、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板等の場合は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染を抑制する観点から、酸又はそのアンモニウム塩が望ましい。但し、基体がガラス基板等である場合はその限りではない。

[0087] CMP研磨液が水溶性ポリマを含有する場合、水溶性ポリマの含有量は、CMP研磨液の全質量基準で5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。この含有量が5質量%以下であると、砥粒の凝集を抑えることができる。

[0088] (水)

CMP研磨液は、水を含むことができる。水としては、特に制限されないが、脱イオン水、イオン交換水、超純水等が好ましい。CMP研磨液における水の含有量は、上記含有成分の含有量の残部でよい。なお、CMP研磨液は、必要に応じて水以外の溶媒、例えばエタノール、グリコール、アセトン、エステル等の極性溶媒等を更に含有してもよい。

[0089] (pH)

CMP研磨液のpHは、パラジウム層のCMP研磨速度を更に向上させることができるという観点から、1以上12以下であることが好ましい。所定のCMP研磨速度を確保できる傾向があり、更に実用的なCMP研磨液となり得ることから、CMP研磨液のpHの上限は、6以下であることがより好ましく、5以下であることが更に好ましく、4以下であることが極めて好ましく、3未満であることが特に好ましい。

[0090] CMP研磨液のpHは、pHメーター（例えば、電気化学計器株式会社製

、型番PHL-40)で測定することができる。pHの測定値としては、標準緩衝液(フタル酸塩pH緩衝液、pH: 4.01(25℃); 中性りん酸塩pH緩衝液、pH 6.86(25℃))を用いて、2点校正した後、電極をCMP研磨液に入れて、2分以上経過して安定した後の値を採用することができる。

[0091] (CMP研磨液の調製及び使用方法)

上述した各成分を組み合わせて含有するCMP研磨液は、例えば、(A)通常タイプ、(B)濃縮タイプ、及び(C)2液タイプに分類でき、タイプによってそれぞれ調製法及び使用法が相違する。(A)通常タイプは、研磨時に希釈等の前処理をせずに酸化剤を添加するだけでそのまま使用できる研磨液である。(B)濃縮タイプは、保管や輸送の利便性を考慮し、(A)通常タイプと比較して含有成分を濃縮した研磨液である。(C)2液タイプは、保管時や輸送時には一定の成分を含む液Aと、他の成分を含む液Bとに分けた状態としておき、使用に際してこれらの液A及び液Bを混合して使用する研磨液である。

[0092] (A)通常タイプは、金属塩、1, 2, 4-トリアゾール、リン酸類、砥粒及び必要に応じてその他の成分を、主な分散媒である水に溶解又は分散させることによって得ることができる。例えば、研磨液100質量部に対して、金属塩の含有量0.005質量部、1, 2, 4-トリアゾールの含有量0.5質量部、リン酸類の含有量5質量部、砥粒の含有量10質量部となる研磨液900gを調製するには、研磨液全量900gを基準として1, 2, 4-トリアゾール5g、リン酸50g、金属塩0.05g、砥粒100g、残部が水となるように配合量を調整すればよい。使用に際しては酸化剤(例えば過酸化水素)を事前に添加する。酸化剤の含有量を3質量部とするときは、研磨液900gに対して30質量%過酸化水素水100gを混合し、調整すればよい。

[0093] (B)濃縮タイプは、使用直前に含有成分が所望の含有量となるように水で希釈され、酸化剤が添加される。希釈後には、(A)通常タイプと同程度

の液状特性（例えばpHや砥粒の粒径等）及び研磨特性（例えばパラジウム膜の研磨速度）が得られるまで、任意の時間にわたって攪拌を行ってもよい。このような（B）濃縮タイプでは、濃縮の度合いに応じて容積が小さくなるため、保管及び輸送にかかるコストを減らすことができる。

[0094] 濃縮倍率は、1.5倍以上が好ましく、2倍以上がより好ましく、3倍以上が更に好ましく、5倍以上が極めて好ましい。濃縮倍率が1.5倍以上であると、1.5倍未満の場合と比較して保管及び輸送に関するメリットが得られやすい傾向にある。他方、濃縮倍率は、40倍以下が好ましく、20倍以下がより好ましく、15倍以下が更に好ましい。濃縮倍率が40倍以下であると、40倍を超える場合と比較して砥粒の凝集を抑制しやすい傾向にある。

[0095] （B）濃縮タイプの研磨液を使用する際には、水による希釈の前後でpHが変化する。そこで、（A）通常タイプと同じpHの研磨液を（B）濃縮タイプから調製するには、水との混合によるpH上昇を考慮に入れ、濃縮タイプの研磨液のpHを予め低めに設定しておけばよい。例えば、二酸化炭素が溶解した水（pH：約5.6）を使用し、pH4.0の（B）濃縮タイプの研磨液を10倍に希釈した場合、希釈後の研磨液はpHが4.3程度にまで上昇する。

[0096] （C）2液タイプは、液A及び液Bを適切に分けることで、（B）濃縮タイプと比較して砥粒の凝集を回避できるという利点がある。ここで、液A及び液Bにそれぞれ含有せしめる成分は任意である。例えば、砥粒と酸等とを含むスラリーを液Aとし、他方、金属イオンと必要に応じて配合される他の成分とを含む溶液を液Bとすることができる。この場合、液Aにおける砥粒の分散性を高めるため、任意の酸又はアルカリを液Aに配合し、pH調整を行ってもよい。

[0097] （C）2液タイプの研磨液は、混合すると、砥粒の凝集等によって研磨特性が比較的短時間で低下する傾向にある成分の組み合わせの場合に有用である。なお、保管及び輸送にかかるコスト削減の観点から、液A及び液Bの少

なくとも一つを濃縮タイプとしてもよい。この場合、研磨液を使用する際に、液Aと液Bと水と酸化剤とを混合すればよい。液A又は液Bの濃縮倍率、pHは任意であり、最終的な混合物が液状特性及び研磨特性の点で（A）通常タイプの研磨液と同程度にできればよい。

[0098] （研磨方法）

以上説明したCMP研磨液を用いることで、基板の研磨が可能となる。すなわち、本実施形態の研磨方法は、パラジウム層を有する基板の当該パラジウム層側に研磨布を対向配置し、パラジウム層と研磨布との間にCMP研磨液を供給しながら、少なくともパラジウム層を研磨布で研磨する工程を備える。本実施形態の研磨方法は、パラジウム層を研磨する工程を備えていればよく、パラジウム層と共にニッケル層や下地金属層を同時に研磨してもよく、パラジウム層とニッケル層や下地金属層とを逐次的に研磨してもよい。パラジウム層と共にニッケル層や下地金属層を同時に研磨する場合には、パラジウム層と共にニッケル層や下地金属層が被研磨面に露出していればよい。

[0099] 本実施形態の研磨方法を適用するに当たり、基板の裏面（被研磨面と反対の面）に所定の圧力を加えて基板の被研磨面を研磨定盤の研磨布に押し付けた状態で、被研磨面と研磨布との間にCMP研磨液を供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かすことによって被研磨面を研磨することが好ましい。

[0100] 研磨装置としては、例えば、回転数を変更可能なモータ等が取り付けあり、研磨布（パッド）を貼り付け可能な定盤と、基板を保持するホルダーとを有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂等が使用できる。研磨条件としては、基板が飛び出さないように定盤の回転速度を、200rpm以下の低回転にすることが好ましい。

[0101] 基板へ加える圧力（研磨圧力）は、4～100kPaであることが好ましく、基板面内の均一性及びパターンの平坦性の見地から、6～60kPaであることがより好ましい。前記CMP研磨液を用いることにより、低い研磨



圧力において高い研磨速度でパラジウム層を研磨することができる。低い研磨圧力で研磨が可能であるということは、研磨層の剥離、チッピング、小片化、クラッキング等の防止や、パターンの平坦性の観点から重要である。

[0102] 研磨している間、研磨布には、CMP研磨液をポンプ等で連続的に供給することができる。この供給量としては、研磨布の表面が常にCMP研磨液で覆われる量であることが好ましい。研磨終了後の基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

[0103] 研磨されるパラジウム層は、パラジウムを含む層であればよい。パラジウム層中のパラジウム含有量は、パラジウム層の全質量に対し、通常40～100質量%、好ましくは60～100質量%の範囲である。

[0104] 本実施形態のCMP研磨液の効果が最も発揮される基板は、パラジウム層を有する基板である。シリコンウエハ等の半導体ウエハ上に、少なくとも絶縁膜層（層間絶縁膜）、ニッケル層、パラジウム層がこの順に形成された基板に対しても、本実施形態のCMP研磨液を好適に使用することができる。なお、絶縁膜層とニッケル層の間には、下地金属層が形成されていてもよい。

[0105] 下地金属層は、絶縁膜層へ導電性物質が拡散することを防ぐ層である。下地金属層を形成する材料としては、タンタル、タンタル合金、窒化タンタル等のタンタル化合物；ルテニウム、ルテニウム合金、窒化ルテニウム等のルテニウム化合物；チタン、チタン合金、窒化チタン等のチタン化合物；コバルト、コバルト合金、窒化コバルト等のコバルト化合物；タングステン、タングステン合金、窒化タングステン等のタングステン化合物などが挙げられる。下地金属層は、これらの1種からなる単層構造であってもよく、2種以上の層からなる積層構造であってもよい。

[0106] 絶縁膜層は、SiO<sub>2</sub>膜及びSiN膜等の無機絶縁膜、オルガノシリケートガラス及び全芳香環系Low-k膜等のLow-k膜から選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0107] 以下、CMP研磨液を用いる研磨方法を、図面を参照しながら説明する。

図1は、突起電極を有する基板の製造方法の第1実施形態を示す断面図であり、この製造方法の工程の一部に前記研磨方法が適用される。

[0108] 図1(a)に示す基板10は、シリコン基板（シリコンウエハ）1と、シリコン基板1上に形成された凹凸面を有する絶縁膜層2と、絶縁膜層2の凹凸面に沿って配置されて凹凸面を被覆するアンダーバリアメタル層3とを備えている。なお、このアンダーバリアメタル層3がパラジウム層に相当する。このような基板10のアンダーバリアメタル層3を、CMP研磨液を用いて研磨する。すなわち、アンダーバリアメタル層3と研磨布との間に、金属塩、1, 2, 4-トリアゾール、リン酸類、酸化剤及び砥粒を少なくとも含有するCMP研磨液を供給しながら、絶縁膜層2の凸部上に形成されたアンダーバリアメタル層3を研磨布で研磨する。

[0109] このような研磨により、絶縁膜層2の凸部上に形成されたアンダーバリアメタル層3が除去されて、絶縁膜層2の凸部が露出する。図1(b)は、このような研磨で得られる基板を示す断面図である。

[0110] 次に、絶縁膜層2の凹部上に形成されたアンダーバリアメタル層3が露出するように、アンダーバリアメタル層3が除去された絶縁膜層2の凸部上に電解メッキ法等の方法によりレジストパターン4を形成する。図1(c)は、レジストパターン4が形成された基板を示す断面図である。

[0111] 次に、レジストパターン4が形成された基板における凹部に、突起電極5を形成し、絶縁膜層2の表面から突出させる。図1(d)は、突起電極5が形成された基板を示す断面図である。最後に、レジストパターン4を除去することにより、シリコン基板1上に突起電極5が形成された基板を得ることができる。図1(e)は、このようにして得られた突起電極5を有する基板を示す断面図である。なお、突起電極5としては、一般的に金、銀、銅、ニッケルや半田等の材料が使用される。

[0112] 図2は、突起電極を有する基板の製造方法の第2実施形態を示す断面図であり、この製造方法の工程の一部においても前記研磨方法が適用される。但

し、図2においては、研磨前の基板20（図2（a））と、最終的に得られる突起電極を有する基板（図2（b））のみを示しており、この間のCMP研磨、レジストパターン形成、突起電極形成、レジストパターン除去の各工程は、第1実施形態と同様に行なわれる。

[0113] 図2（a）に示す基板20は、シリコン基板1と、シリコン基板1上に形成された凹凸面を有する絶縁膜層2と、絶縁膜層2の凹凸面に沿って配置されて凹凸面を被覆する下地金属層6と、絶縁膜層2の凹凸面に沿って下地金属層6上に形成されたアンダーバリアメタル層3と、を備えている。なお、このアンダーバリアメタル層3がパラジウム層に相当する。なお、下地金属層6は、絶縁膜層2へのアンダーバリアメタル層3の成分の拡散抑制や、絶縁膜層2とアンダーバリアメタル層3の密着性向上を目的として形成される。

[0114] このような基板20のアンダーバリアメタル層3及び下地金属層6を、CMP研磨液を用いて研磨する。すなわち、基板20と研磨布の間に、金属塩、1，2，4-トリアゾール、リン酸類、酸化剤及び砥粒を少なくとも含有するCMP研磨液を供給しながら、基板20を研磨布で研磨して、絶縁膜層2の凸部上に形成されたアンダーバリアメタル層3及び下地金属層6を研磨布で研磨する。このような研磨により、絶縁膜層2の凸部上に形成されたアンダーバリアメタル層3及び下地金属層6が除去されて、絶縁膜層2の凸部が露出する。そして、このようにして得られた基板に対して、第1実施形態と同様に、レジストパターン形成、突起電極形成、レジストパターン除去を行なうことで、図2（b）に示す、シリコン基板1上に突起電極5が形成された基板を得ることができる。

[0115] 図3は、突起電極を有する基板の製造方法の第3実施形態を示す断面図であり、この製造方法の工程の一部においても前記研磨方法が適用される。但し、図3においては、研磨方法適用前の基板30（図3（a））と、最終的に得られる突起電極を有する基板（図3（b））のみを示しており、この間のCMP研磨、レジストパターン形成、突起電極形成、レジストパターン除

去の各工程は、第 1 実施形態と同様に行なわれる。

[0116] 図 3 (a) に示す基板 30 は、シリコン基板 1 と、シリコン基板 1 上に形成された凹凸面を有する絶縁膜層 2 と、絶縁膜層 2 の凹凸面に沿って配置されて凹凸面を被覆する下地金属層 6 と、絶縁膜層 2 の凹凸面に沿って下地金属層 6 上に形成された第 1 のアンダーバリアメタル層 3 a と、第 1 のアンダーバリアメタル層 3 a 上に形成された第 2 のアンダーバリアメタル層 3 b と、を備えている。なお、この第 1 のアンダーバリアメタル層 3 a 又は第 2 のアンダーバリアメタル層 3 b がパラジウム層に相当する。第 1 のアンダーバリアメタル層 3 a、第 2 のアンダーバリアメタル層 3 b のうちパラジウム層とは異なる層は、例えばニッケル層である。

[0117] このような基板 30 の第 1 のアンダーバリアメタル層 3 a、第 2 のアンダーバリアメタル層 3 b 及び下地金属層 6 を、CMP 研磨液を用いて研磨する。すなわち、基板 30 と研磨布の間に、金属塩、1, 2, 4-トリアゾール、リン酸類、酸化剤及び砥粒を少なくとも含有する CMP 研磨液を供給しながら、基板 30 を研磨布で研磨して、絶縁膜層 2 の凸部上に形成された第 1 のアンダーバリアメタル層 3 a、第 2 のアンダーバリアメタル層 3 b 及び下地金属層 6 を研磨布で研磨する。このような研磨により、絶縁膜層 2 の凸部上に形成された第 1 のアンダーバリアメタル層 3 a、第 2 のアンダーバリアメタル層 3 b 及び下地金属層 6 が除去されて、絶縁膜層 2 の凸部が露出する。そして、このようにして得られた基板に対して、第 1 実施形態と同様に、レジストパターン形成、突起電極形成、レジストパターン除去を行なうことで、図 3 (b) に示す、シリコン基板 1 上に突起電極 5 が形成された基板を得ることができる。

[0118] 図 3 における第 1 のアンダーバリアメタル層をニッケル層とし、第 2 のアンダーバリアメタル層をパラジウム層とした例（アンダーバリアメタルが 2 層からなる構造）を図 4 に示す。

[0119] 図 4 (a) に示す基板 40 は、シリコン基板 11 上に設けられた絶縁膜層 12 の凹凸面上に、下地金属層 13、ニッケル層 14 及びパラジウム層 15

がこの順に形成されてなるものである。CMP研磨液を用いて、下地金属層 13、ニッケル層 14 及びパラジウム層 15 を研磨し、図 4 (b) に示すように、絶縁膜層 12 の凸部を露出させることができる。

- [0120] CMP研磨液を用いる研磨方法の他の例としては、基板 40 における絶縁膜層 12 の凸部上に存在するパラジウム層 15 を研磨してニッケル層 14 を露出させる第 1 の研磨工程と、絶縁膜層 12 の凸部上に存在するニッケル層 14 及び下地金属層 13 と、絶縁膜層 12 の凹部の一部を埋め込んでいるパラジウム層 15 とを研磨して、絶縁膜層 12 の凸部を露出させる第 2 の研磨工程とを含む研磨方法が挙げられる。第 1 及び第 2 の研磨工程のうち少なくとも第 1 の研磨工程で CMP研磨液を用いることができる。

## 実施例

- [0121] 以下、実施例により本発明を説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

- [0122] <実験 1>

(CMP研磨液作製方法)

実施例 1～15 及び比較例 1～15 で用いる CMP研磨液は、CMP研磨液の全質量基準で、砥粒としてコロイダルシリカ（平均一次粒子径 15 nm、平均二次粒子径 43 nm、固形分（砥粒含有量に相当）20 質量%：扶桑化学工業株式会社製 PL-3 [商品名]）を 10 質量%、金属塩として表 1, 2 に示す化合物を 0～0.088 質量%（金属分として 50 ppm。なお、ppm とは質量比である。以下同じ。）、酸化金属溶解剤として表 1, 2 に示す化合物を 0～5 質量%、錯化剤として表 1, 2 に示す化合物を 0～0.5 質量%、酸化剤として 30%過酸化水素水を 10 質量%、残部に純水を含有するように調製した。砥粒以外の含有成分を純水に溶解し、ここに砥粒を混合、攪拌して CMP研磨液を調製した。これらの CMP研磨液を用いて下記の研磨条件で被研磨基板の研磨を行った。

- [0123] 比較例 16 で用いる CMP研磨液は、CMP研磨液の全質量基準で、1.5 mmol/kg の亜鉛を含む硫酸亜鉛（亜鉛として 96 ppm）と、 $\alpha$ -

アルミナ約60質量%及びヒュームドアルミナ約40質量%を含むアルミナ砥粒3質量%とを含有し、残部に純水を含有するように調製した。比較例16で用いるCMP研磨液は、砥粒以外の含有成分を純水に溶解し、硝酸でpHを3に調整した後、砥粒が均一に分散するまで5分攪拌して調製した。

[0124] (液状特性評価：pH測定)

測定温度：25±5℃

測定装置：電気化学計器株式会社製、型番PHL-40

測定方法：標準緩衝液（フタル酸塩pH緩衝液、pH：4.01（25℃）；中性りん酸塩pH緩衝液、pH6.86（25℃））を用いて2点校正した後、電極を研磨液に入れて、2分以上経過して安定した後のpHを上記測定装置により測定した。

[0125] (CMP研磨条件)

研磨装置：Mirra（APPLIED MATERIALS社製）

CMP研磨液流量：200mL/分

被研磨基板：厚さ0.3μmのパラジウム層をシリコン基板上にスパッタ法で形成した基板

研磨布：独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂（ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製、型番IC1000）

研磨圧力：29.4kPa（4psi）

基板と研磨定盤との相対速度：36m/分

研磨時間：1分

洗浄：CMP処理後、超音波水による洗浄を行った後、スピンドライヤで乾燥させた。

[0126] (研磨品評価項目)

研磨速度：前記条件で研磨及び洗浄したパラジウム層の研磨速度（パラジウム研磨速度：PdRR）を次式より求めた。

$$(\text{PdRR}) = (\text{研磨前後でのパラジウム層の膜厚差 (nm)}) / (\text{研磨時間 (分)})$$

研磨前後でのパラジウム層の膜厚差は、パラジウム層の電気抵抗値から換算して求めた。

[0127] 実施例 1 ～ 15 及び比較例 1 ～ 15 における CMP 研磨液の pH 及びパラジウム研磨速度を表 1 及び表 2 に示す。

[0128] [表1]

|       | 酸化金属溶解剤<br>(質量%) | 錯化剤<br>(質量%)          | 金属塩<br>(質量%)                                                         | pH  | PdRR<br>(nm/分) |
|-------|------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------|-----|----------------|
| 実施例1  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$<br>(0.026)      | 1.5 | 78             |
| 実施例2  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$<br>(0.025)                 | 1.5 | 87             |
| 実施例3  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$<br>(0.019)      | 1.5 | 70             |
| 実施例4  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{CuSO}_4$<br>(0.013)                                           | 1.5 | 67             |
| 実施例5  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{AgNO}_3$<br>(0.008)                                           | 1.5 | 73             |
| 実施例6  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br>(0.023)      | 1.5 | 73             |
| 実施例7  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{ZnSO}_4$<br>(0.013)                                           | 1.5 | 74             |
| 実施例8  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$<br>(0.014)                      | 1.5 | 72             |
| 実施例9  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$<br>(0.070)      | 1.5 | 85             |
| 実施例10 | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$<br>(0.058)                              | 1.5 | 72             |
| 実施例11 | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$<br>(0.055)             | 1.5 | 86             |
| 実施例12 | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>(0.088)    | 1.5 | 68             |
| 実施例13 | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{AlNH}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>(0.084) | 1.5 | 70             |
| 実施例14 | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$<br>(0.018)                         | 1.5 | 71             |
| 実施例15 | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$<br>(0.022)      | 1.5 | 87             |

[0129]

[表2]

|       | 酸化金属溶解剤<br>(質量%) | 錯化剤<br>(質量%)                | 金属塩<br>(質量%)                                                    | pH  | PdRR<br>(nm/分) |
|-------|------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----|----------------|
| 比較例1  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5)       | —                                                               | 1.5 | 61             |
| 比較例2  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5)       | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O<br>(0.053) | 1.5 | 60             |
| 比較例3  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5)       | MgSO <sub>4</sub><br>(0.025)                                    | 1.5 | 43             |
| 比較例4  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5)       | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O<br>(0.030) | 1.5 | 59             |
| 比較例5  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5)       | (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ca<br>(0.020)                | 1.5 | 60             |
| 比較例6  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5)       | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O<br>(0.026) | 1.5 | 60             |
| 比較例7  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5)       | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O<br>(0.025) | 1.5 | 63             |
| 比較例8  | リン酸<br>(5)       | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5)       | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O<br>(0.025) | 1.5 | 62             |
| 比較例9  | シュウ酸<br>(5)      | —                           | —                                                               | 1.1 | 2              |
| 比較例10 | グリコール酸<br>(5)    | —                           | —                                                               | 2.0 | 2              |
| 比較例11 | リン酸<br>(5)       | —                           | —                                                               | 1.4 | 4              |
| 比較例12 | —                | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5)       | —                                                               | 6.5 | 0.2            |
| 比較例13 | リン酸<br>(5)       | 1,2,3-トリアゾール<br>(0.5)       | —                                                               | 1.5 | 0              |
| 比較例14 | リン酸<br>(5)       | 3-アミノ-1,2,4-トリアゾール<br>(0.5) | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・9H <sub>2</sub> O<br>(0.026) | 2.1 | 4              |
| 比較例15 | 硝酸<br>(5)        | 1,2,4-トリアゾール<br>(0.5)       | —                                                               | 1.2 | 0.5            |

[0130] また、比較例16におけるCMP研磨液のpHは3.0であり、パラジウム研磨速度は4nm/分であった。

[0131] 以下、表1及び表2に示す結果について詳しく説明する。実施例1では、CMP研磨液の作製において、金属塩を硝酸鉄(II)・9水和物0.026質量%(鉄として50ppm、CMP研磨液1kg当たり $9.0 \times 10^{-4}$ mol)、酸化金属溶解剤をリン酸5質量%、錯化剤を1,2,4-トリアゾール0.5質量%とした。実施例1のパラジウム研磨速度は78nm/分であり、比較例1~15より高い値を示した。

[0132] 実施例2では、CMP研磨液の作製において、金属塩を硫酸鉄(II)・7水和物0.025質量%(鉄として50ppm、CMP研磨液1kg当たり $9.0 \times 10^{-4}$ mol)、酸化金属溶解剤をリン酸5質量%、錯化剤を1



， 2， 4－トリアゾール 0.5 質量%とした。実施例 2 のパラジウム研磨速度は 87 nm/分であり、比較例 1～15 より高い値を示した。

[0133] 実施例 3 では、CMP 研磨液の作製において、金属塩を硝酸銅・3水和物 0.019 質量%（銅として 50 ppm、CMP 研磨液 1 kg 当たり  $7.9 \times 10^{-4}$  mol）、酸化金属溶解剤をリン酸 5 質量%、錯化剤を 1， 2， 4－トリアゾール 0.5 質量%とした。実施例 3 のパラジウム研磨速度は 70 nm/分であり、比較例 1～15 より高い値を示した。

[0134] 実施例 4 では、CMP 研磨液の作製において、金属塩を硫酸銅 0.013 質量%（銅として 50 ppm、CMP 研磨液 1 kg 当たり  $7.9 \times 10^{-4}$  mol）、酸化金属溶解剤をリン酸 5 質量%、錯化剤を 1， 2， 4－トリアゾール 0.5 質量%とした。実施例 4 のパラジウム研磨速度は 67 nm/分であり、比較例 1～15 より高い値を示した。

[0135] 実施例 5 では、CMP 研磨液の作製において、金属塩を硝酸銀 0.008 質量%（銀として 50 ppm、CMP 研磨液 1 kg 当たり  $4.6 \times 10^{-4}$  mol）、酸化金属溶解剤をリン酸 5 質量%、錯化剤を 1， 2， 4－トリアゾール 0.5 質量%とした。実施例 5 のパラジウム研磨速度は 73 nm/分であり、比較例 1～15 より高い値を示した。

[0136] 実施例 6 では、CMP 研磨液の作製において、金属塩を硝酸亜鉛・6水和物 0.023 質量%（亜鉛として 50 ppm、CMP 研磨液 1 kg 当たり  $7.6 \times 10^{-4}$  mol）、酸化金属溶解剤をリン酸 5 質量%、錯化剤を 1， 2， 4－トリアゾール 0.5 質量%とした。実施例 6 のパラジウム研磨速度は 73 nm/分であり、比較例 1～15 より高い値を示した。

[0137] 実施例 7 では、CMP 研磨液の作製において、金属塩を硫酸亜鉛 0.013 質量%（亜鉛として 50 ppm、CMP 研磨液 1 kg 当たり  $7.6 \times 10^{-4}$  mol）、酸化金属溶解剤をリン酸 5 質量%、錯化剤を 1， 2， 4－トリアゾール 0.5 質量%とした。実施例 7 のパラジウム研磨速度は 74 nm/分であり、比較例 1～15 より高い値を示した。

[0138] 実施例 8 では、CMP 研磨液の作製において、金属塩を酢酸亜鉛 0.01

4質量%（亜鉛として50ppm、CMP研磨液1kg当たり $7.6 \times 10^{-4}$ mol）、酸化金属溶解剤をリン酸5質量%、錯化剤を1, 2, 4-トリアゾール0.5質量%とした。実施例8のパラジウム研磨速度は72nm/分であり、比較例1～15より高い値を示した。

[0139] 実施例9では、CMP研磨液の作製において、金属塩を硝酸アルミニウム・9水和物0.070質量%（アルミニウムとして50ppm、CMP研磨液1kg当たり $1.9 \times 10^{-3}$ mol）、酸化金属溶解剤をリン酸5質量%、錯化剤を1, 2, 4-トリアゾール0.5質量%とした。実施例9のパラジウム研磨速度は85nm/分であり、比較例1～15より高い値を示した。

[0140] 実施例10では、CMP研磨液の作製において、金属塩を硫酸アルミニウム0.058質量%（アルミニウムとして50ppm、CMP研磨液1kg当たり $1.9 \times 10^{-3}$ mol）、酸化金属溶解剤をリン酸5質量%、錯化剤を1, 2, 4-トリアゾール0.5質量%とした。実施例10のパラジウム研磨速度は72nm/分であり、比較例1～15より高い値を示した。

[0141] 実施例11では、CMP研磨液の作製において、金属塩を乳酸アルミニウム0.055質量%（アルミニウムとして50ppm、CMP研磨液1kg当たり $1.9 \times 10^{-3}$ mol）、酸化金属溶解剤をリン酸5質量%、錯化剤を1, 2, 4-トリアゾール0.5質量%とした。実施例11のパラジウム研磨速度は86nm/分であり、比較例1～15より高い値を示した。

[0142] 実施例12では、CMP研磨液の作製において、金属塩をカリウムアルミニウムミョウバン0.088質量%（アルミニウムとして50ppm、CMP研磨液1kg当たり $1.9 \times 10^{-3}$ mol）、酸化金属溶解剤をリン酸5質量%、錯化剤を1, 2, 4-トリアゾール0.5質量%とした。実施例12のパラジウム研磨速度は68nm/分であり、比較例1～15より高い値を示した。

[0143] 実施例13では、CMP研磨液の作製において、金属塩をアンモニウムアルミニウムミョウバン0.084質量%（アルミニウムとして50ppm、

CMP研磨液1kg当たり $1.9 \times 10^{-3} \text{mol}$ ）、酸化金属溶解剤をリン酸5質量%、錯化剤を1, 2, 4-トリアゾール0.5質量%とした。実施例13のパラジウム研磨速度は70nm/分であり、比較例1～15より高い値を示した。

[0144] 実施例14では、CMP研磨液の作製において、金属塩をアルミン酸カリウム0.018質量%（アルミニウムとして50ppm、CMP研磨液1kg当たり $1.9 \times 10^{-3} \text{mol}$ ）、酸化金属溶解剤をリン酸5質量%、錯化剤を1, 2, 4-トリアゾール0.5質量%とした。実施例14のパラジウム研磨速度は71nm/分であり、比較例1～15より高い値を示した。

[0145] 実施例15では、CMP研磨液の作製において、金属塩を硝酸ガリウム・n水和物0.022質量%（ガリウムとして50ppm、CMP研磨液1kg当たり $7.2 \times 10^{-4} \text{mol}$ ）、酸化金属溶解剤をリン酸5質量%、錯化剤を1, 2, 4-トリアゾール0.5質量%とした。実施例15のパラジウム研磨速度は87nm/分であり、比較例1～15より高い値を示した。

[0146] 比較例11及び13では、CMP研磨液が酸化金属溶解剤としてリン酸を含有するが、パラジウム研磨速度は非常に低いことが確認された。また、比較例1のように、リン酸に加えて錯化剤として1, 2, 4-トリアゾールを含有することにより、パラジウム研磨速度が向上するものの、実施例1～15より低い値であった。

[0147] また、比較例16で用いたCMP研磨液は、特許文献9において亜鉛イオンを含む実施例3Fに準ずるCMP研磨液である。比較例16では、パラジウム研磨速度は、実施例1～15より低い値であった。

[0148] 一方、実施例1～15では、比較例1で用いられているリン酸、1, 2, 4-トリアゾールに加えて、特定の金属塩を含有することにより、更にパラジウム研磨速度を向上させることができた。

[0149] <実験2>

実施例7、実施例11及び比較例11で使用したCMP研磨液を用いて下記所定の基板を研磨し、本発明の研磨液がパラジウム以外の金属を研磨でき

ることを確認した。被研磨基板を下記の各基板に変えた以外は実験 1 と同様にして研磨を行い、研磨速度を求めた。

[0150] ニッケル基板：厚さ 0.3  $\mu\text{m}$  のニッケル層をシリコン基板上に形成した基板

タンタル基板：厚さ 0.3  $\mu\text{m}$  の窒化タンタル層をシリコン基板上に形成した基板

チタン基板：厚さ 0.3  $\mu\text{m}$  のチタン層をシリコン基板上に形成した基板

コバルト基板：厚さ 0.3  $\mu\text{m}$  のコバルト層をシリコン基板上に形成した基板

ルテニウム基板：厚さ 0.3  $\mu\text{m}$  のルテニウム層をシリコン基板上に形成した基板

[0151] 各基板に対する研磨速度の測定結果を表 3 に示す。実施例 7、実施例 11 及び比較例 11 で使用した CMP 研磨液を用いた評価結果を、それぞれ実施例 7-2、実施例 11-2 及び比較例 11-2 と示す。なお、表 3 において、NiRR はニッケル層の研磨速度を、TaNR は窒化タンタル層の研磨速度を、TiRR はチタン層の研磨速度を、CoRR はコバルト層の研磨速度を、RuRR はルテニウム層の研磨速度を、それぞれ示す。

[0152] [表3]

|         | NiRR<br>(nm/分) | TaNR<br>(nm/分) | TiRR<br>(nm/分) | CoRR<br>(nm/分) | RuRR<br>(nm/分) |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 実施例7-2  | 690            | 156            | 94             | 120            | 22             |
| 実施例11-2 | 720            | 161            | 93             | 92             | 22             |
| 比較例11-2 | 560            | 160            | 96             | 130            | 20             |

[0153] 表 3 から明らかなように、ニッケル層の研磨速度は、金属塩を含まない状態でも所定の研磨速度を有するが、金属塩を含むことにより更に向上した。また、ルテニウム層の研磨速度は、金属塩を含むことにより若干向上した。また、窒化タンタル層、チタン層及びコバルト層の研磨速度は、金属塩を含まない状態でも所定の研磨速度を有し、金属塩を添加しても殆ど変化しな

った。

[0154] また、実施例 1～6、8～10、12～15のCMP研磨液を用いて、ニッケル層をシリコン基板上に形成した基板と、窒化タンタル層をシリコン基板上に形成した基板とをそれぞれ研磨したところ、優れた研磨速度で研磨を行うことができた。これにより、本発明のCMP研磨液であれば、パラジウム層に加えて、ニッケル層等のアンダーバリアメタル層や窒化タンタル層等の下地金属層を良好に研磨可能であることが確認された。したがって、本発明のCMP研磨液であれば、図4（a）に示すような下地金属層13、ニッケル層14及びパラジウム層15を有する基板を研磨して図4（b）に示すような構造を得る工程に使用することができる。

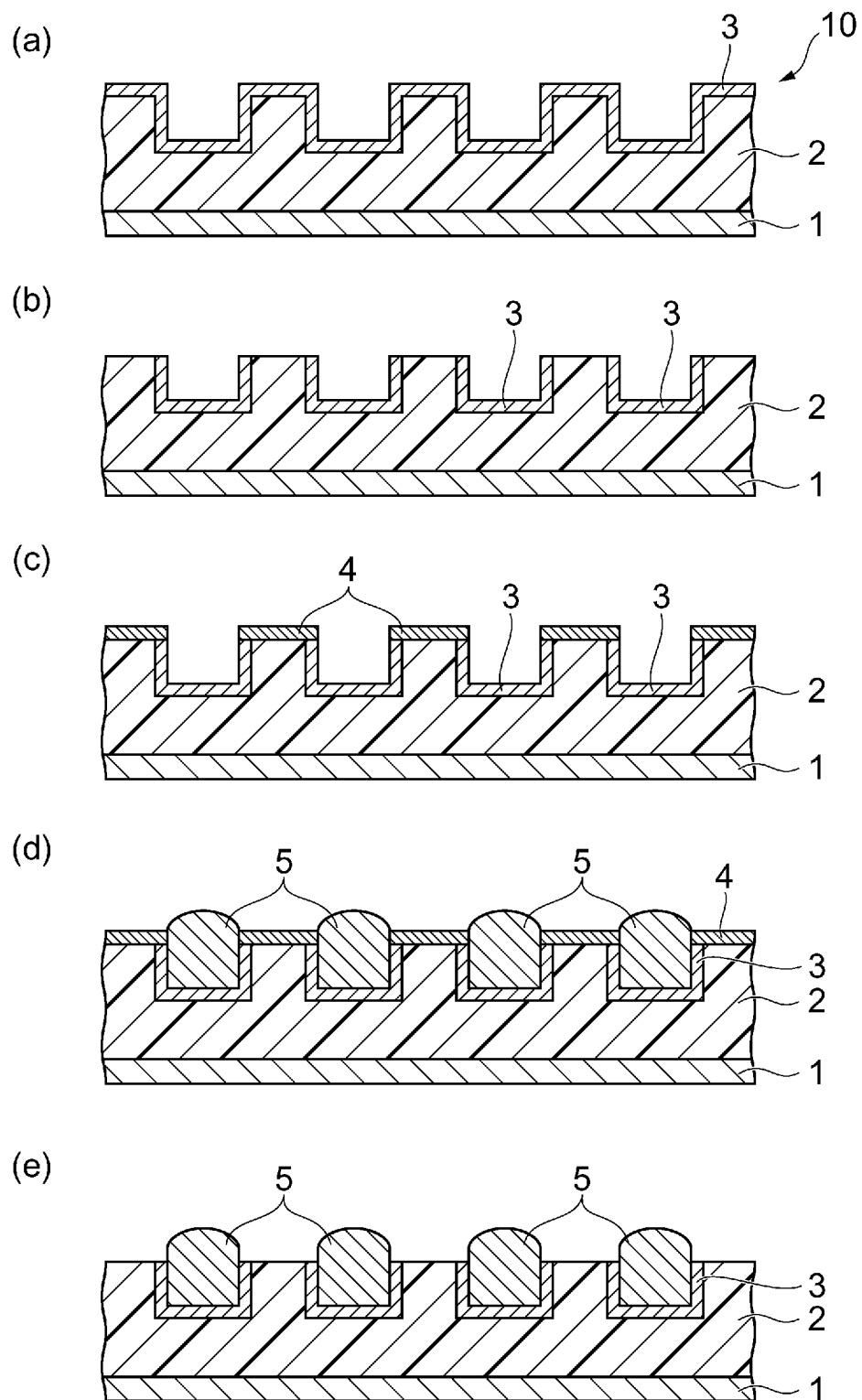
#### 符号の説明

[0155] 1, 11…シリコン基板、2, 12…絶縁膜層、3…アンダーバリアメタル層、3a…第1のアンダーバリアメタル層、3b…第2のアンダーバリアメタル層、4…レジストパターン、5…突起電極、6, 13…下地金属層、14…ニッケル層、15…パラジウム層、10, 20, 30, 40…基板。

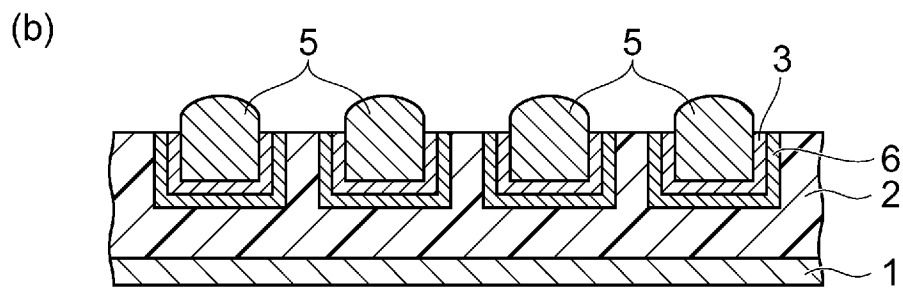
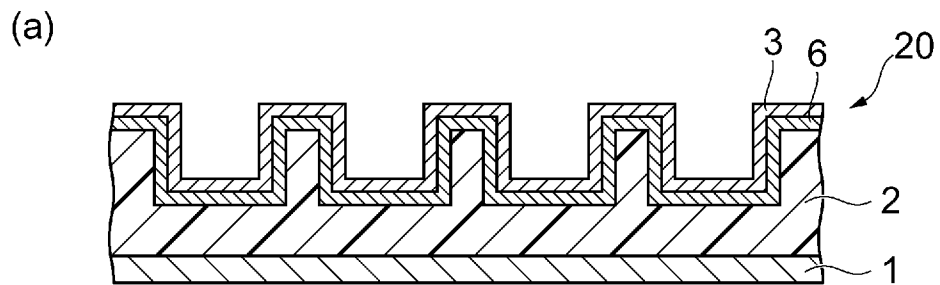
## 請求の範囲

- [請求項1] 第8、11、12及び13族からなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩と、1, 2, 4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、砥粒とを含有する、CMP研磨液。
- [請求項2] 前記酸化剤として過酸化水素、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩及び過硫酸塩からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、請求項1に記載のCMP研磨液。
- [請求項3] 前記砥粒が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア及びセリアからなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項1又は2に記載のCMP研磨液。
- [請求項4] 前記砥粒の含有量がCMP研磨液の全質量基準で0.1～10質量%である、請求項1～3のいずれか一項に記載のCMP研磨液。
- [請求項5] パラジウム層を研磨するための請求項1～4のいずれか一項に記載のCMP研磨液。
- [請求項6] パラジウム層を有する基板の当該パラジウム層と研磨布との間にCMP研磨液を供給しながら、少なくとも前記パラジウム層を前記研磨布で研磨する工程を備え、  
前記CMP研磨液が、第8、11、12及び13族からなる群より選択される少なくとも一種の金属を含む金属塩と、1, 2, 4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、砥粒とを含有する、研磨方法。
- [請求項7] 前記CMP研磨液が、前記酸化剤として過酸化水素、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩及び過硫酸塩からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、請求項6に記載の研磨方法。
- [請求項8] 前記砥粒が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア及びセリアからなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項6又は7に記載の研磨方法。
- [請求項9] 前記砥粒の含有量が前記CMP研磨液の全質量基準で0.1～10質量%である、請求項6～8のいずれか一項に記載の研磨方法。

[図1]

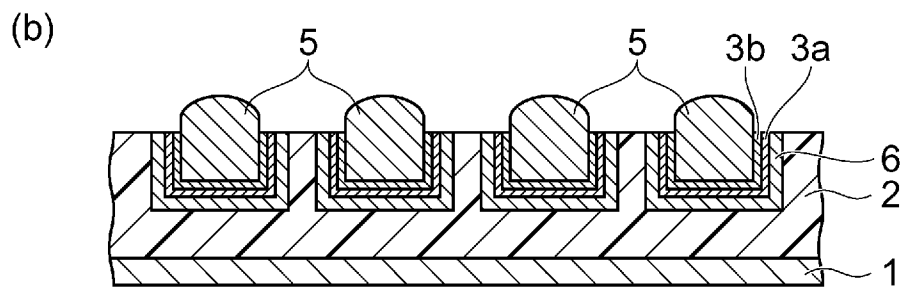
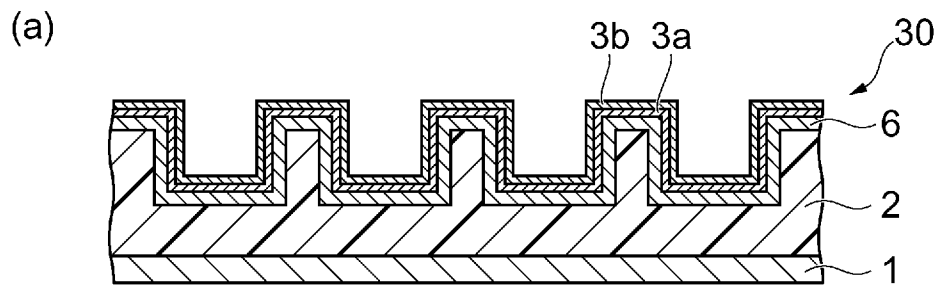


[図2]

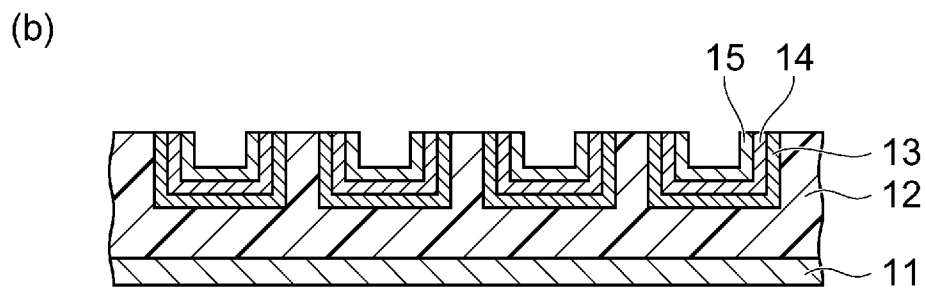
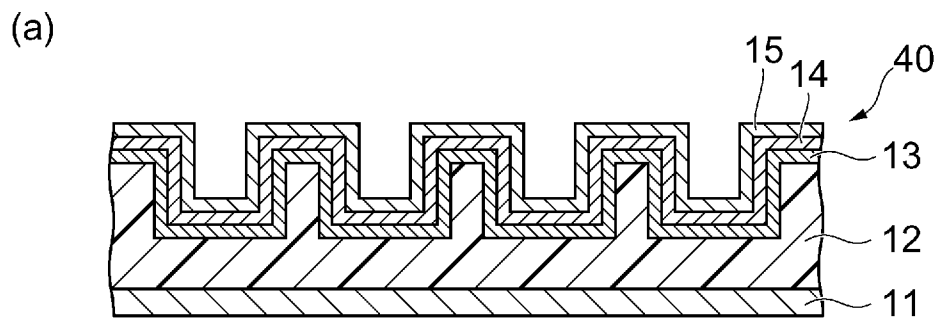




[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050012

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2006.01)i, C09K3/14(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, B24B37/00, C09K3/14

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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         | WO 2010/016390 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>11 February 2010 (11.02.2010),<br>paragraphs [0023] to [0032]<br>(Family: none)                                                                                                                                                     | 1-9                   |
| X         | JP 2007-531274 A (Cabot Microelectronics Corp.),<br>01 November 2007 (01.11.2007),<br>paragraphs [0014], [0017] to [0018], [0022] to [0023], [0025], [0038]<br>& US 2005/0211950 A1 & US 2009/0152240 A1<br>& EP 1730246 A & WO 2005/100496 A<br>& KR 10-2006-0134996 A & CN 1938392 A | 1-9                   |

☒ 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 January, 2011 (28.01.11)Date of mailing of the international search report  
08 February, 2011 (08.02.11)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050012

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2006-519490 A (Cabot Microelectronics Corp.),<br>24 August 2006 (24.08.2006),<br>paragraphs [0022], [0031]<br>& US 6527622 B1 & EP 1599555 A<br>& WO 2004/076574 A2 & CN 1753961 A<br>& TW 241937 B & KR 10-2005-0105495 A | 1-9                   |
| A         | JP 2008-34818 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>14 February 2008 (14.02.2008),<br>paragraphs [0019], [0021] to [0022], [0025],<br>[0035], [0037]<br>(Family: none)                                                           | 1-9                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01)i, B24B37/00 (2006.01)i, C09K3/14 (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 (I P C))

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | WO 2010/016390 A1 (日立化成工業株式会社) 2010.02.11,<br>段落 [0023] - [0032] (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                | 1-9            |
| X               | JP 2007-531274 A (キャボット マイクロエレクトロニクス<br>コーポレーション) 2007.11.01, 段落【0014】,<br>【0017】 - 【0018】 , 【0022】 - 【0023】 ,<br>【0025】 , 【0038】 & US 2005/0211950 A1<br>& US 2009/0152240 A1 & EP 1730246 A & WO 2005/100496 A<br>& KR 10-2006-0134996 A & CN 1938392 A | 1-9            |

☒ 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

2 8 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

3 P

9 8 2 3

▲高▼辻 将人

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                            |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2006-519490 A (キャボット マイクロエレクトロニクス<br>コーポレーション) 2006.08.24, 段落【0022】,【0031】<br>& US 6527622 B1 & EP 1599555 A & WO 2004/076574 A2<br>& CN 1753961 A & TW 241937 B & KR 10-2005-0105495 A | 1-9            |
| A                     | JP 2008-34818 A (日立化成工業株式会社) 2008.02.14,<br>段落【0019】,【0021】－【0022】,【0025】,【<br>【0035】,【0037】 (ファミリーなし)                                                                                     | 1-9            |