

(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
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175393 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061599
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 24 日(24.04.2014)
- (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 2013-092316 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013) JP
特願 2013-115361 2013 年 5 月 31 日(31.05.2013) JP
特願 2013-216229 2013 年 10 月 17 日(17.10.2013) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 坂下 雅弘(SAKASHITA Masahiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 花野 真之(HANANO Masayuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内

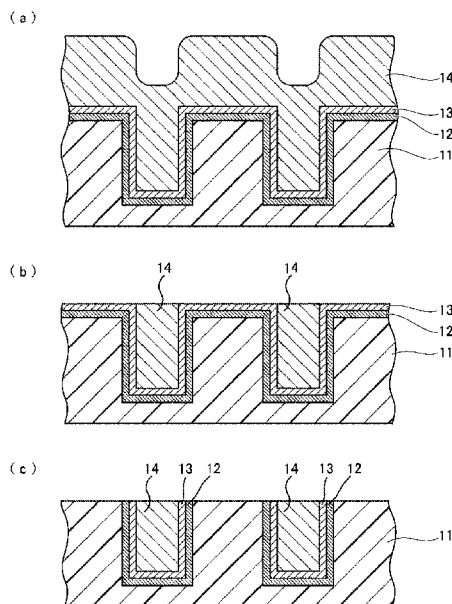
Tokyo (JP). 三嶋 公二(MISHIMA Kouji); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: CMP POLISHING SOLUTION AND POLISHING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: CMP 用研磨液及びこれを用いた研磨方法



(57) Abstract: A CMP polishing solution for polishing ruthenium metals. Said CMP polishing solution contains abrasive particles, an acid component, an oxidant, a triazole compound, a quaternary phosphonium salt, and water. The acid component contains at least one species selected from the group consisting of inorganic acids, monocarboxylic acids, carboxylic acids that contain multiple carboxyl groups but no hydroxyl groups, and salts thereof. The abovementioned abrasive particles exhibit negative zeta potential in this CMP polishing solution, and the pH of this CMP polishing solution is no less than 3.0 but less than 7.0.

(57) 要約: ルテニウム系金属を研磨するための CMP 用研磨液であって、研磨粒子と、酸成分と、酸化剤と、トリアゾール系化合物と、第四級ホスホニウム塩と、水と、を含有し、前記酸成分が、無機酸、モノカルボン酸、複数のカルボキシル基を有し且つ水酸基を有さないカルボン酸、及び、これらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、前記研磨粒子が前記 CMP 用研磨液中において負のゼータ電位を有し、前記 CMP 用研磨液の pH が 3.0 以上 7.0 未満である、CMP 用研磨液。



MZ, NA, RW, SD, SL, 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：CMP用研磨液及びこれを用いた研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、ルテニウム系金属を研磨するためのCMP用研磨液、及び、これを用いた研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路（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：Chemical Mechanical Polishing。以下「CMP」という。）法はその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁材料の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成等において頻繁に利用される技術である。

[0003] 近年、LSIを高集積化、高性能化するために、ダマシン配線を形成するダマシン法が主に採用されている。図1を用いてダマシン法の一例を説明する。まず、絶縁材料1の表面に溝部（凹部）2を形成する（図1（a）、（b））。次に、配線金属3を堆積して溝部2を埋め込む（図1（c））。このとき、図1（c）に示すように、絶縁材料1の凹凸の影響により、配線金属3の表面には凹凸が形成される。最後に、溝部2に埋め込まれた部分以外の配線金属3をCMPにより除去する（図1（d））。

[0004] 前記配線金属（配線部用金属）としては、銅系金属（銅、銅合金等）が用いられることが多い。銅系金属は、絶縁材料中へ拡散することがある。これを防止するため、銅系金属と絶縁材料との間に層状のバリア金属が設けられる。前記バリア金属としては、タンタル系金属及びチタン系金属等が用いられる。しかしながら、これらバリア金属は、銅系金属との密着性が低い。そのため、バリア金属の上に配線部を直接形成するのではなく、銅系金属とバリア金属の密着性を保つため、シード層と呼ばれる銅系金属の薄膜（銅シード層）を設けた後に銅系金属を堆積することが一般的である。すなわち、図

2に示すように、表面に凹部を有する絶縁材料1と、絶縁材料1の表面形状に追従するように絶縁材料1の上に設けられたバリア金属4と、バリア金属4の形状に追従するようにバリア金属4の上に設けられたシード層5と、凹部を埋込み且つ表面全体を被覆するようにシード層5の上に設けられた配線金属3と、を有する基板（基体）が用いられる。

[0005] バリア金属4及びシード層5の形成には、物理気相成長法（Physical Vapor Deposition。以下「PVD法」という。）が用いられる場合がある。しかしながら、PVD法では、図3（a）に示すように、絶縁材料1に形成された溝部（凹部）の開口部近傍において、PVD法によって溝部の内壁面に形成された金属（バリア金属又はシード層）6の厚みが部分的に厚くなる傾向がある。この場合、配線の微細化が進むにつれ、図3（b）に示すように、溝部の内壁面に設けられた金属同士が接触することにより空孔（ボイド）7の発生が顕著になる。

[0006] この問題の解決手段として、銅系金属との密着性に優れるルテニウム系金属を用いる手法が検討されている。すなわち、ルテニウム系金属を銅系金属に替わるシード層として用いる手法、又は、銅系金属を用いたシード層とバリア金属との間にルテニウム系金属を設ける手法が提案されている。ルテニウム系金属は、化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition。以下「CVD法」という。）又は原子層堆積法（Atomic Layer Deposition。以下「ALD法」という。）により形成できる。CVD法又はALD法では、空孔の発生を抑制しやすく、微細配線の形成に対応可能である。

[0007] ルテニウム系金属を用いる場合、ダマシン配線を形成する過程においてCMPによってルテニウム系金属の一部が除去される必要がある。これに対し、貴金属を研磨する方法がいくつか提案されている。例えば、研磨粒子と、ジケトン、複素環化合物、尿素化合物及び両イオン性化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の添加剤と、を含む研磨液を用いて、プラチナ、イリジウム、ルテニウム、レニウム、ロジウム、パラジウム、銀、オスミウム

、金等の貴金属を研磨する方法が提案されている（例えば、下記特許文献 1 参照）。また、研磨材と、液体キャリアと、スルホン酸化合物又はその塩とを含む化学機械的研磨系を用いて貴金属を研磨する方法が提案されている（例えば、下記特許文献 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：米国特許第 6 5 2 7 6 2 2 号

特許文献2：特表 2 0 0 6 - 5 1 9 4 9 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、従来の銅系金属用の CMP 用研磨液及びバリア金属用の CMP 用研磨液では、当該 CMP 用研磨液がルテニウム系金属の除去に特化したものでないため、ルテニウム系金属に対して十分な研磨速度は得られていない。そのため、CMP 用研磨液に対しては、従来に比して、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させることが望まれている。

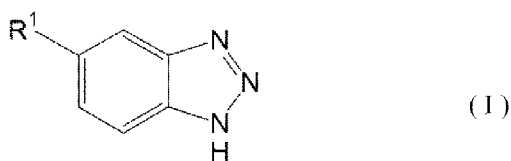
[0010] また、本発明者は下記の知見を見いだした。ダマシン法においてルテニウム系金属を用いる場合、ルテニウム系金属を研磨して除去する工程において配線金属が CMP 用研磨液にさらされることになる。このとき、CMP 用研磨液が酸化剤を含有すること、及び／又は、CMP 用研磨液の pH が低いことにより、配線金属が過剰にエッチングされて、配線部分にディッシング（断面が皿のように凹む現象）が生じる場合がある。このようにディッシングが発生すると、配線抵抗が増加しやすくなる、又は、エレクトロマイグレーションが起こりやすくなる。これにより、デバイスの信頼性が低下する問題があるため、ディッシングの発生を可能な限り抑制することが好ましい。

[0011] 本発明は、従来の CMP 用研磨液を用いた場合と比較して、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させることができると共に配線金属のディッシングを抑制できる CMP 用研磨液、及び、これを用いた研磨方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者は、配線金属にディッシングが生じる理由について下記のように考察した。すなわち、従来のCMP用研磨液の存在下では、配線金属（例えば銅系金属）のエッチング速度及び研磨速度が速い傾向があるため、配線金属が酸化剤又はpHの影響によりエッチングされやすく、これがディッシングの原因であると考えた。
- [0013] 本発明者は、前記考察に基づいて鋭意検討した結果、CMP用研磨液中において負のゼータ電位を有する研磨粒子と、特定の酸成分と、酸化剤と、トリアゾール系化合物と、第四級ホスホニウム塩と、を含有し、且つ、特定のpHを有するCMP用研磨液を用いることにより、ルテニウム系金属を高速で研磨できると共に配線金属のディッシングを抑制できることを見いだした。
- [0014] 本発明に係るCMP用研磨液は、ルテニウム系金属を研磨するためのCMP用研磨液であって、研磨粒子と、酸成分と、酸化剤と、トリアゾール系化合物と、第四級ホスホニウム塩と、水と、を含有し、酸成分が、無機酸、モノカルボン酸、複数のカルボキシル基を有し且つ水酸基を有さないカルボン酸、及び、これらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、研磨粒子がCMP用研磨液中において負のゼータ電位を有し、CMP用研磨液のpHが3.0以上7.0未満である。
- [0015] 本発明に係るCMP用研磨液によれば、従来のCMP用研磨液を用いた場合と比較して、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させることができる。また、本発明に係るCMP用研磨液によれば、従来のCMP用研磨液を用いた場合と比較して、配線金属のエッチング速度及び研磨速度が抑制されるため、配線金属のディッシングを抑制できる。
- [0016] 前記トリアゾール系化合物は、下記一般式（I）で表される化合物を含むことが好ましい。これにより、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させやすくなると共に配線金属のディッシングを抑制しやすくなる。

[化1]



[式 (I) 中、R¹は、水素原子、又は、炭素数 1～3 のアルキル基を示す。
]

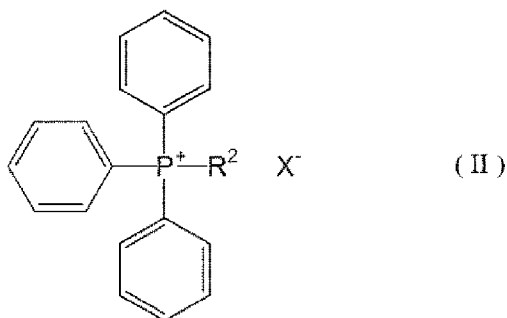
[0017] 前記トリアゾール系化合物は、1, 2, 4-トリアゾールを含むことが好ましい。これにより、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させやすくなると共に配線金属のディッシングを抑制しやすくなる。

[0018] 前記酸成分は、硝酸、リン酸、グリコール酸、乳酸、グリシン、アラニン、サリチル酸、酢酸、プロピオン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。これにより、実用的な研磨速度を維持しやすくなる。

[0019] 前記第四級ホスホニウム塩は、トリアリールホスホニウム塩及びテトラアリールホスホニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。これにより、配線金属のディッシングを更に抑制できる。

[0020] 前記第四級ホスホニウム塩は、下記一般式 (II) で表される化合物を含むことが好ましい。これにより、配線金属のディッシングを更に抑制できる。

[化2]



[式(11)中、各ベンゼン環は置換基を有していてもよく、 R^2 は、置換基を有していてもよいアルキル基又はアリール基を示し、 X^- は陰イオンを示す。]

[0021] 本発明に係るCMP用研磨液は、ルテニウム系金属と配線金属とを研磨するためのCMP用研磨液であってもよく、前記配線金属を含む幅 $1\mu m$ の配線部分のディッシング量が $30nm$ 以下である研磨のためのCMP用研磨液であってもよい。

[0022] 本発明に係るCMP用研磨液は、当該CMP用研磨液の構成成分を複数の液に分けて貯蔵、運搬及び使用できる。具体的には、本発明に係るCMP用研磨液は、前記研磨粒子、前記酸成分、前記トリアゾール系化合物及び前記第四級ホスホニウム塩を含む第一の液と、前記酸化剤を含む第二の液と、に分けて保管されてもよい。これにより、貯蔵中に酸化剤が分解することを抑制可能であり、安定した研磨特性が得られる。

[0023] 本発明に係る研磨方法は、前記CMP用研磨液を用いて、ルテニウム系金属を有する基体を研磨して、前記ルテニウム系金属の少なくとも一部を除去する研磨工程を備える。このような研磨方法によれば、従来のCMP用研磨液を用いた場合と比較して、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させることができると共に配線金属のディッシングを抑制できる。

[0024] 本発明に係る研磨方法は、前記基体が配線金属を更に有し、前記研磨工程において、前記ルテニウム系金属の少なくとも一部と、前記配線金属の少なくとも一部とを除去する態様であってもよい。本発明に係る研磨方法において、配線金属は銅系金属を含むことが好ましい。これらの研磨方法によれば、前記CMP用研磨液の特性を十分に活かすことが可能であり、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させることができると共に配線金属のディッシングを抑制できる。

[0025] 本発明に係る研磨方法は、PVD法以外の形成方法でルテニウム系金属を基体上に形成して、ルテニウム系金属を有する基体を用意する工程を更に備えていてもよい。前記形成方法は、CVD法及びALD法からなる群より選

ばれる少なくとも一種であってもよい。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、従来のCMP用研磨液を用いた場合と比較して、少なくともルテニウム系金属の研磨速度を向上させることができると共に配線金属のディッシングを抑制できる。本発明によれば、ルテニウム系金属を有する基体の研磨への前記CMP用研磨液の応用（使用）を提供できる。また、本発明によれば、ルテニウム系金属及び配線金属を有する基体の研磨への前記CMP用研磨液の応用（使用）を提供できる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1は、ダマシン配線を形成するダマシン法を示す断面模式図である。
[図2]図2は、銅系金属及びバリア金属の間にシード層が設けられている基板を示す断面模式図である。
[図3]図3は、PVD法により形成された金属の状態を示す断面模式図である。
[図4]図4は、銅シード層に代えてルテニウム系金属が設けられている基板を示す断面模式図である。
[図5]図5は、銅シード層及びバリア金属の間にルテニウム系金属が設けられている基板を示す断面模式図である。
[図6]図6は、CMP用研磨液を用いて基体を研磨する工程を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。また、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0029] <CMP用研磨液>

本実施形態に係るCMP用研磨液は、ルテニウム系金属を研磨するための

CMP用研磨液である。本実施形態に係るCMP用研磨液は、(a) CMP用研磨液中において負のゼータ電位を有する研磨粒子（砥粒）と、(b) 無機酸、モノカルボン酸、複数のカルボキシル基を有し且つ水酸基を有さないカルボン酸、及び、これらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む酸成分と、(c) 酸化剤と、(d) トリアゾール系化合物と、(e) 第四級ホスホニウム塩と、(f) 水と、を含有する。本実施形態に係るCMP用研磨液のpHは3.0以上7.0未満である。

[0030] 以下、CMP用研磨液の構成成分等について説明する。

[0031] (研磨粒子)

一般に、研磨粒子は所定の硬度を有するため、その硬度に起因する機械的作用が研磨の進行に寄与する。本実施形態に係るCMP用研磨液において使用される研磨粒子は、pHが3.0以上7.0未満であるCMP用研磨液中において負（マイナス）のゼータ電位を有している（すなわち、ゼータ電位が0 mVより小さい）。これにより、ルテニウム系金属の研磨速度が向上する。この理由は明確ではないが、研磨粒子が負のゼータ電位を有することで、研磨粒子とルテニウム系金属とが静電的に吸引しあう相互作用が発現し、ルテニウム系金属の研磨速度が向上すると考えられる。

[0032] このような効果を更に顕著に得る観点から、前記ゼータ電位は、-2 mV以下が好ましく、-5 mV以下がより好ましく、-10 mV以下が更に好ましく、-15 mV以下が特に好ましく、-20 mV以下が極めて好ましい。研磨粒子同士が反発しあうことにより研磨粒子の凝集が抑制される観点からも、このようにゼータ電位の絶対値が大きい（すなわち、0 mVから離れる）ことが好ましい。

[0033] ゼータ電位は、例えば、ベックマンコールター社製の製品名：DELTA NANO Cで測定できる。ゼータ電位（ ζ [mV]）は、下記の手順により測定できる。まず、ゼータ電位測定装置において測定サンプルの散乱強度が $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^4$ cps（ここで「cps」とはcounts per second、すなわちカウント毎秒を意味し、粒子の計数

の単位である）となるようにCMP用研磨液を純水で希釈してサンプルを得る。そして、サンプルをゼータ電位測定用セルに入れてゼータ電位を測定する。散乱強度を前記範囲に調整するためには、例えば、研磨粒子の含有量が1.7～1.8質量%となるようにCMP用研磨液を希釈する。

[0034] 研磨粒子としては、CMP用研磨液中において表面の電位（ゼータ電位）が負であれば特に制限はないが、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア及びこれらの変性物からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

[0035] 前記研磨粒子の中でも、CMP用研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数が少ない観点から、シリカ及びアルミナが好ましく、コロイダルシリカ及びコロイダルアルミナがより好ましく、コロイダルシリカが更に好ましい。

[0036] なお、前記ゼータ電位は、後述するCMP用研磨液のpHによって変化し得る。このため、研磨粒子がCMP用研磨液中において正のゼータ電位を示す場合は、例えば、研磨粒子の表面を改質する等の公知の方法を適用することにより研磨粒子のゼータ電位を負に調整できる。このような研磨粒子としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、ゲルマニア等の研磨粒子の表面をスルホ基又はアルミン酸により修飾した変性物等が挙げられる。

[0037] 研磨粒子の平均粒径の上限は、CMP用研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷の発生数が少ない観点から、200nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましく、80nm以下が更に好ましい。研磨粒子の平均粒径の下限は、特に制限はないが、1nm以上が好ましい。また、研磨粒子の平均粒径の下限は、ルテニウム系金属の研磨速度が向上しやすい観点から、10nm以上がより好ましく、20nm以上が更に好ましく、30nm以上が特に好ましく、40nm以上が極めて好ましい。

[0038] 研磨粒子の「平均粒径」とは、研磨粒子の平均二次粒子径を意味する。前記平均粒径は、CMP用研磨液を動的光散乱式粒度分布計（例えば、COU

L T E R E l e c t r o n i c s 社製の製品名：C O U L T E R N 4
S D) で測定した D 5 0 の値（体積分布のメジアン径、累積中央値）をいう。
。

[0039] 具体的には、平均粒径は下記の手順により測定できる。まず、CMP 用研磨液を 1 0 0 μ L（L はリットルを表す。以下同じ。）程度量り取り、研磨粒子の含有量が 0. 0 5 質量% 前後（測定時透過率（H）が 6 0 ~ 7 0 % である含有量）になるようにイオン交換水で希釈して希釈液を得る。そして、希釈液を動的光散乱式粒度分布計の試料槽に投入し、D 5 0 として表示される値を読み取ることにより、平均粒径を測ることができる。

[0040] 研磨粒子の含有量は、ルテニウム系金属の良好な研磨速度が得られやすい観点から、CMP 用研磨液の全質量基準で、1. 0 質量% 以上が好ましく、5. 0 質量% 以上がより好ましく、1 0. 0 質量% 以上が更に好ましい。研磨粒子の含有量は、研磨傷の発生が抑制されやすい観点から、CMP 用研磨液の全質量基準で、5 0. 0 質量% 以下が好ましく、3 0. 0 質量% 以下がより好ましく、2 0. 0 質量% 以下が更に好ましい。

[0041] （酸成分）

本実施形態に係る CMP 用研磨液は、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させる目的で、無機酸成分（無機酸、無機酸塩等）及び有機酸成分（有機酸、有機酸塩等）からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む酸成分を含有し、具体的には、無機酸、モノカルボン酸（一つのカルボキシル基を有するカルボン酸）、複数のカルボキシル基を有し且つ水酸基を有さないカルボン酸、及び、これらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む酸成分を含有する。前記特定の酸成分がルテニウム系金属と反応し錯体を形成することで、ルテニウム系金属に対する高い研磨速度が得られると考えられる。研磨対象の基体がルテニウム系金属以外のバリア金属等を有する場合、前記特定の酸成分は、このような金属の研磨速度を高めることもできる。

[0042] 無機酸成分としては、硝酸、リン酸、塩酸、硫酸、クロム酸及びこれらの塩が挙げられる。無機酸成分としては、実用的な研磨速度を維持しやすい観

点から、硝酸、リン酸及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、硝酸、リン酸及びリン酸塩がより好ましく、硝酸及びリン酸が更に好ましく、リン酸が特に好ましい。無機酸塩としては、アンモニウム塩等が挙げられる。アンモニウム塩としては、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。

[0043] 有機酸成分としては、モノカルボン酸、複数のカルボキシル基を有し且つ水酸基を有さないカルボン酸、及び、これらの塩のいずれかに該当する化合物であればよく、ヒドロキシ酸、カルボン酸（モノカルボン酸、ジカルボン酸等）、アミノ酸、ピラン化合物、ケトン化合物等のいずれであってもよい。有機酸成分としては、実用的な研磨速度を維持しやすい観点から、ヒドロキシ酸、モノカルボン酸及びジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、ヒドロキシ酸がより好ましい。また、有機酸成分としては、飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸、芳香族カルボン酸等のいずれであってもよい。

[0044] モノカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、グリシン、アラニン、サリチル酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリセリン酸等が挙げられる。複数のカルボキシル基を有し且つ水酸基を有さないカルボン酸としては、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、フタル酸等が挙げられる。有機酸塩としては、アンモニウム塩等が挙げられる。アンモニウム塩としては、酢酸アンモニウム等が挙げられる。

[0045] 有機酸成分としては、実用的な研磨速度を維持しやすい観点から、グリコール酸、乳酸、グリシン、アラニン、サリチル酸、酢酸、プロピオン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、グリコール酸、乳酸及びサリチル酸からなる群よ

り選ばれる少なくとも一種のヒドロキシ酸がより好ましい。

[0046] 酸成分としては、実用的な研磨速度を維持しやすい観点から、硝酸、リン酸、グリコール酸、乳酸、グリシン、アラニン、サリチル酸、酢酸、プロピオン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0047] 酸成分は、一種類単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0048] 酸成分の含有量は、ルテニウム系金属の研磨速度が向上しやすい観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.2質量%以上が更に好ましく、0.3質量%以上が特に好ましい。同様の観点、及び、研磨液の安定性に優れる観点から、酸成分の含有量は、CMP用研磨液の全質量基準で、1.0質量%以下が好ましく、0.7質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましい。

[0049] (酸化剤)

本実施形態に係るCMP用研磨液は、金属の酸化剤（以下、単に「酸化剤」という）を含有する。酸化剤としては、前記酸成分に該当する化合物を除く。

[0050] 酸化剤としては、特に制限はないが、過酸化水素、次亜塩素酸、オゾン水、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩、過硫酸塩、硝酸セリウム塩等が挙げられる。酸性溶液中において、ルテニウム系金属のルテニウム部分が三価に酸化することにより、ルテニウム系金属の研磨速度が更に向上する観点から、酸化剤としては、過酸化水素が好ましい。過酸化水素は過酸化水素水として用いてもよい。過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩、過硫酸塩、硝酸セリウム塩等の塩としては、アンモニウム塩等が挙げられる。酸化剤は、一種類単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0051] 酸化剤の含有量は、ルテニウム系金属の研磨速度が更に向上する観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、0

、0.2質量%以上が特に好ましく、0.03質量%以上が極めて好ましい。酸化剤の含有量は、研磨後の表面に荒れが生じにくい観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、50.0質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましく、1.0質量%以下が更に好ましく、0.5質量%以下が特に好ましく、0.1質量%以下が極めて好ましい。なお、過酸化水素水のように、一般に水溶液として入手できる酸化剤は、当該水溶液中に含まれる酸化剤の含有量がCMP用研磨液において前記範囲になるように調整できる。

[0052] (トリアゾール系化合物)

本実施形態に係るCMP用研磨液は、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させると共に配線金属のディッシングを抑制する目的で、防食剤としてトリアゾール系化合物を含有する。トリアゾール系化合物としては、防食剤又は保護膜形成剤として公知の化合物を特に制限なく使用できる。

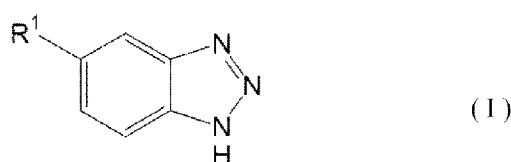
[0053] ルテニウム系金属の研磨速度を向上させる前記効果が奏される要因は必ずしも明らかではないが、CMP用研磨液がトリアゾール系化合物を含有することで、トリアゾール系化合物中の窒素原子（N原子）がルテニウム系金属に配位して脆弱な反応層が形成されることで、ルテニウム系金属の研磨速度が向上すると推測される。また、前記反応層は、機械的作用に対しては脆弱であるものの化学的作用には保護層として寄与できるため、配線金属に対する防食効果（ディッシングの抑制効果）が得られやすいと推測される。

[0054] トリアゾール系化合物としては、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-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

ートリアゾリル-1-メチル] [2-エチルヘキシル] アミン、ベンゾトリアゾール、5-メチル(-1H-)ベンゾトリアゾール(別名:トリルトリアゾール)、5-エチル(-1H-)ベンゾトリアゾール、5-プロピル(-1H-)ベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等の骨格を有する化合物などが挙げられる。トリアゾール系化合物は、一種類単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0055] トリアゾール系化合物としては、下記一般式(1)で表される化合物が好ましい。これにより、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させやすくなると共に配線金属のディッシングを抑制しやすくなる。かかる効果が奏される要因は必ずしも明らかではないが、一般式(1)で表される化合物はトリアゾール系化合物の中でもルテニウム系金属に配位しやすいため、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させつつ、ディッシングを抑制できると推測される。一般式(1)で表される化合物としては、ベンゾトリアゾール、5-メチル(-1H-)ベンゾトリアゾール、5-エチル(-1H-)ベンゾトリアゾール、5-プロピル(-1H-)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[化3]



[式(1)中、R¹は、水素原子、又は、炭素数1～3のアルキル基を示す。]

[0056] また、トリアゾール系化合物としては、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させやすくなると共に配線金属のディッシングを抑制しやすくなる観点から、1, 2, 4-トリアゾールが好ましい。一般式(1)で表される化合物と1, 2, 4-トリアゾールとを併用することにより、ルテニウム系金属の研磨速度が更に向上する。すなわち、本実施形態に係るCMP用研磨液では

、一般式（１）で表される化合物と１，２，４－トリアゾールとを併用することが好ましい。かかる効果が奏される要因は必ずしも明らかではないが、１，２，４－トリアゾールはトリアゾール系化合物の中でもルテニウム系金属に配位しやすく、水に溶解しやすい化合物であるため、一般式（１）で表される化合物と１，２，４－トリアゾールとを併用した場合、これらの化合物を一種類単独で用いる場合よりもルテニウム系金属の錯体を形成しやすくなり、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させることができると推測される。例えば、５－メチル（－１Ｈ－）ベンゾトリアゾールと１，２，４－トリアゾールとを併用することにより、トリアゾール系化合物を一種類単独で用いる場合よりもルテニウム系金属の研磨速度を更に向上させることができる。

[0057] 一般式（１）で表される化合物の含有量は、配線金属のエッチングの抑制が容易であり被研磨面に荒れが生じにくい観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、０．００１質量％以上が好ましく、０．０１質量％以上がより好ましく、０．１質量％以上が更に好ましく、０．２質量％以上が特に好ましく、０．３質量％以上が極めて好ましい。一般式（１）で表される化合物の含有量は、バリア金属の研磨速度が低下しにくい観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、１０．０質量％以下が好ましく、５．０質量％以下がより好ましく、２．０質量％以下が更に好ましく、１．０質量％以下が特に好ましい。

[0058] トリアゾール系化合物の含有量は、ルテニウム系金属の研磨速度が更に向上する観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、０．００１質量％以上が好ましく、０．０１質量％以上がより好ましく、０．１質量％以上が更に好ましい。トリアゾール系化合物の含有量は、ルテニウム系金属の研磨速度が低下することが抑制されやすくなる観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、３０．０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。なお、トリアゾール系化合物として複数の化合物を用いる場合、各化合物の含有量の合計が前記範囲を満たしている

ことが好ましい。

[0059] (第四級ホスホニウム塩)

本実施形態に係るCMP用研磨液は、配線金属のエッチング速度及び研磨速度を抑制することにより配線金属のディッシングを抑制する目的で、第四級ホスホニウム塩を含有する。第四級ホスホニウム塩が配線金属に対する防食効果（ディッシングの抑制効果）を有する理由は確かではないが、第四級ホスホニウム塩のリン原子が配線金属に配位し、第四級ホスホニウム塩の疎水基が配線金属の表面を覆うためと考えられる。

[0060] 第四級ホスホニウム塩は、配線金属のディッシングを更に抑制する観点から、トリアリールホスホニウム塩及びテトラアリールホスホニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、テトラアリールホスホニウム塩がより好ましい。この場合、リン原子に結合するアリール基の疎水性が高いため、リン原子に結合する3つ又は4つの疎水基（アリール基）に基づき疎水性の効果が得られやすいことから、配線金属に対する防食効果が得られやすい。

[0061] 第四級ホスホニウム塩のリン原子に結合する置換基としては、アリール基、アルキル基、ビニル基等が挙げられる。

[0062] リン原子に結合するアリール基としては、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。

[0063] リン原子に結合するアルキル基は、直鎖状アルキル基又は分岐状アルキル基であってもよい。前記メカニズムが効率よく発現して配線金属のディッシングが更に抑制される観点から、アルキル基の鎖長は、炭素原子数に基づき下記の範囲が好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1個以上が好ましく、4個以上がより好ましい。アルキル基の炭素原子数は、14個以下が好ましく、7個以下がより好ましい。アルキル基の炭素原子数が14個以下であれば、CMP用研磨液の保管安定性に優れる傾向がある。最も長く鎖長をとれる部分で前記鎖長を決定する。

[0064] リン原子に結合する置換基には、ハロゲン基、ヒドロキシ基（水酸基）、

ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基、ホルミル基、アミノ基（アルキルアミノ基等）、ナフチル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基等の置換基が更に結合していてもよい。例えば、置換基を有するアリール基は、2-ヒドロキシベンジル基、2-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基、2,4-ジクロロベンジル基、4-ニトロベンジル基、4-エトキシベンジル基、1-ナフチルメチル基等であってもよい。置換基を有するアルキル基は、シアノメチル基、メトキシメチル基、ホルミルメチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、2-ジメチルアミノエチル基等であってもよい。アルキル基が分岐状である場合、最も長い鎖から分岐した部分（最も長い鎖長でない部分）が置換基であるとする。

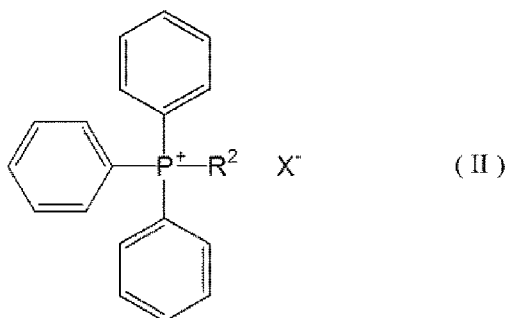
[0065] 第四級ホスホニウム塩の第四級ホスホニウムカチオンの対アニオン（陰イオン）としては、特に限定はないが、ハロゲンイオン（例えば、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ）、水酸化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、酢酸イオン、炭酸水素イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、炭酸イオン等が挙げられる。

[0066] トリアリールホスホニウム塩は、配線金属のディッシングを更に抑制する観点から、アルキルトリアリールホスホニウム塩（アルキルトリアリールホスホニウム塩構造を有する化合物）が好ましく、アルキルトリフェニルホスホニウム塩がより好ましい。

[0067] 前記メカニズムが効率よく発現して配線金属のディッシングが更に抑制される観点から、アルキルトリアリールホスホニウム塩におけるアルキル基の鎖長は、炭素原子数に基づく上述した範囲が好ましい。

[0068] 前記第四級ホスホニウム塩は、下記一般式（I I）で表される化合物を含むことが好ましい。

[化4]



[式(11)中、各ベンゼン環は置換基を有していてもよく、 R^2 は、置換基を有していてもよいアルキル基又はアリール基を示し、 X^- は陰イオンを示す。]

[0069] 式(11)中、 R^2 のアルキル基及びアリール基としては、上述したアルキル基及びアリール基等が挙げられる。 R^2 のアルキル基としては、研磨液の安定性に優れる観点から、炭素数が14以下のアルキル基が好ましい。 R^2 のアリール基としては、特に限定はないが、フェニル基、メチルフェニル基等が挙げられる。

[0070] 式(11)中の陰イオン X^- としては、第四級ホスホニウムカチオンの対アニオンとして上述した対アニオンを用いることができる。陰イオン X^- としては、特に限定はないが、ハロゲンイオンが好ましく、ブロモニウムイオンがより好ましい。

[0071] 第四級ホスホニウム塩の具体例としては、メチルトリフェニルホスホニウム塩、エチルトリフェニルホスホニウム塩、トリフェニルプロピルホスホニウム塩、イソプロピルトリフェニルホスホニウム塩、ブチルトリフェニルホスホニウム塩、ペンチルトリフェニルホスホニウム塩、ヘキシルトリフェニルホスホニウム塩、*n*-ヘプチルトリフェニルホスホニウム塩、トリフェニル(テトラデシル)ホスホニウム塩、テトラフェニルホスホニウム塩、ベンジルトリフェニルホスホニウム塩、(2-ヒドロキシベンジル)トリフェニルホスホニウム塩、(2-クロロベンジル)トリフェニルホスホニウム塩、(4-クロロベンジル)トリフェニルホスホニウム塩、(2,4-ジクロロ

ベンジル) フェニルホスホニウム塩、(4-ニトロベンジル) トリフェニルホスホニウム塩、4-エトキシベンジルトリフェニルホスホニウム塩、(1-ナフチルメチル) トリフェニルホスホニウム塩、(シアノメチル) トリフェニルホスホニウム塩、(メトキシメチル) トリフェニルホスホニウム塩、(ホルミルメチル) トリフェニルホスホニウム塩、アセトニルトリフェニルホスホニウム塩、フェナシルトリフェニルホスホニウム塩、メトキシカルボニルメチル(トリフェニル)ホスホニウム塩、エトキシカルボニルメチル(トリフェニル)ホスホニウム塩、(3-カルボキシプロピル) トリフェニルホスホニウム塩、(4-カルボキシブチル) トリフェニルホスホニウム塩、2-ジメチルアミノエチルトリフェニルホスホニウム塩、トリフェニルビニルホスホニウム塩、アリルトリフェニルホスホニウム塩、トリフェニルプロパルギルホスホニウム塩等を挙げることができる。第四級ホスホニウム塩は、一種類単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0072] これらの中では、配線金属との親和力に優れる観点から、ブチルトリフェニルホスホニウム塩、ペンチルトリフェニルホスホニウム塩、ヘキシルトリフェニルホスホニウム塩、n-ヘプチルトリフェニルホスホニウム塩、テトラフェニルホスホニウム塩、ベンジルトリフェニルホスホニウム塩が好ましい。これらの塩としては、ブロモニウム塩、クロライド塩が好ましい。

[0073] 第四級ホスホニウム塩の含有量は、配線金属の研磨速度の抑制効果が効果的に得られる観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、0.0001質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましく、0.005質量%以上が更に好ましい。第四級ホスホニウム塩の含有量は、配線金属の研磨速度が更に抑制される観点、及び、CMP用研磨液の保存安定性に優れる観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましく、0.01質量%以下が更に好ましい。

[0074] (金属溶解剤)

本実施形態に係るCMP用研磨液は、ルテニウム系金属以外のバリア金属等の金属材料の研磨速度を高める目的で、金属溶解剤を更に含有できる。こ

のような金属溶解剤としては、金属材料と反応し錯体を形成する化合物であれば特に制限はないが、前記酸成分に該当する化合物を除く。金属溶解剤としては、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の有機酸、これらの有機酸の有機酸エステル、及び、これら有機酸のアンモニウム塩などが挙げられる。

[0075] これらの中では、実用的なCMP速度を維持できる観点、及び、配線金属に対する過度なエッチングが抑制されやすくなる観点から、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が好ましい。金属溶解剤は、一種類単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0076] 金属溶解剤の含有量は、ルテニウム系金属以外のバリア金属等の金属材料の研磨速度を高める観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。金属溶解剤の含有量は、エッチングの抑制が容易であり被研磨面に荒れが生じにくい観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、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。

[0077] (金属防食剤)

本実施形態に係るCMP用研磨液は、ルテニウム系金属以外のバリア金属又は配線金属等の金属材料が過度に研磨されることを抑制するために、金属防食剤（前記トリアゾール系化合物を除く）を更に含有できる。

[0078] 金属防食剤としては、特に制限はないが、チアゾール骨格を有する化合物、ピリミジン骨格を有する化合物、テトラゾール骨格を有する化合物、イミダゾール骨格を有する化合物、ピラゾール骨格を有する化合物等が挙げられる。

[0079] チアゾール骨格を有する化合物としては、2-メルカプトベンゾチアゾール等が挙げられる。

[0080] ピリミジン骨格を有する化合物としては、ピリミジン、1, 2, 4-トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド [1, 2-a] ピリミジン、1, 3-ジフェニル-ピリ

ミジン-2, 4, 6-トリオン、1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジンサルフェイト、2, 4, 5-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、2, 4, 6-トリクロロピリミジン、2, 4, 6-トリメトキシピリミジン、2, 4, 6-トリフェニルピリミジン、2, 4-ジアミノ-6-ヒドロキシルピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2-アセトアミドピリミジン、2-アミノピリミジン、2-メチル-5, 7-ジフェニル- (1, 2, 4) トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン、2-メチルサルファニル-5, 7-ジフェニル- (1, 2, 4) トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン、2-メチルサルファニル-5, 7-ジフェニル-4, 7-ジヒドロ- (1, 2, 4) トリアゾロ [1, 5-a] ピリミジン、4-アミノピラゾロ [3, 4-d] ピリミジン等が挙げられる。

[0081] テトラゾール骨格を有する化合物としては、テトラゾール、5-メチルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、1- (2-ジメチルアミノエチル) -5-メルカプトテトラゾール等が挙げられる。

[0082] イミダゾール骨格を有する化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-アミノイミダゾール等が挙げられる。

[0083] ピラゾール骨格を有する化合物としては、ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、4-メチルピラゾール、3-アミノ-5-ヒドロキシピラゾール等が挙げられる。

[0084] 金属防食剤は、一種類単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0085] 金属防食剤の含有量は、配線金属に対する過度なエッチングの抑制が容易であり、被研磨面に荒れが生じにくい観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ま

しく、0.01質量%以上が更に好ましい。金属防食剤の含有量は、バリア金属の研磨速度が低下しにくい観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、10.0質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましく、2.0質量%以下が更に好ましい。

[0086] (水溶性ポリマー)

本実施形態に係るCMP用研磨液は、水溶性ポリマーを更に含有できる。CMP用研磨液が水溶性ポリマーを含有することにより、荷重下での交換電流密度を向上させることができると共に、非荷重下での交換電流密度を低下させることができる。この原理に関しては現在明確にはなっていない。

[0087] 水溶性ポリマーとしては、特に制限はなく、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、ポリアミド酸、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)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、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、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；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の多糖類；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(4-ビニルピリジン)及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマーなどが挙げられる。水溶性ポリマーは、一種類単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0088] 水溶性ポリマーの重量平均分子量の下限は、500以上が好ましく、1500以上がより好ましく、5000以上が更に好ましい。前記水溶性ポリマーの重量平均分子量が500以上であると、バリア金属に対する高い研磨速度が発現しやすくなる。水溶性ポリマーの重量平均分子量の上限は特に制限はないが、溶解度に優れる観点から、500万以下が好ましい。水溶性ポリマーの重量平均分子量は、以下の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により標準ポリスチレンの検量線を用いて測定できる。

[0089] <GPC条件>

試料：10 μ L

標準ポリスチレン：東ソー株式会社製、標準ポリスチレン（分子量：190000、17900、9100、2980、578、474、370、266）

検出器：株式会社日立製作所製、RIモニター、製品名「L-3000」

インテグレーター：株式会社日立製作所製、GPCインテグレーター、製品名「D-2200」

ポンプ：株式会社日立製作所製、製品名「L-6000」

デガス装置：昭和電工株式会社製、製品名「Shodex DEGAS」（「Shodex」は登録商標）

カラム：日立化成株式会社製、製品名「GL-R440」、「GL-R430」、「GL-R420」をこの順番で連結して使用

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

測定温度：23℃

流速：1.75 mL/分

測定時間：45分

[0090] 水溶性ポリマーの含有量は、CMP用研磨液の全質量基準で、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましい。水溶性ポリマーの含有量は、CMP用研磨液に含まれる研磨粒子の安定性が十分に維持される観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、15.0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。

[0091] （有機溶媒）

本実施形態に係るCMP用研磨液は、有機溶媒を更に含有できる。これにより、CMP用研磨液の基板等の基体への濡れ性が向上し、ルテニウム系金属以外のバリア金属等の研磨速度を高めることができる。有機溶媒としては

、特に制限はないが、水と任意に混合できる溶媒が好ましい。

[0092] 有機溶媒の具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の炭酸エステル類；ブチロラクトン、プロピロラクトン等のラクトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類；グリコール類の誘導体として、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエー

テル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル等のグリコールジエーテル類など；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレンオキサイド、エチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテル類；メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；フェノール類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；*n*-メチルピロリドン；酢酸エチル；乳酸エチル；スルホラン類などが挙げられる。これらの中でも、炭酸エステル類、グリコールモノエーテル類、アルコール類が好ましい。有機溶媒は、一種類単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0093] 有機溶媒の含有量は、CMP用研磨液の、基板等の基体に対する濡れ性が十分に確保される観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。有機溶媒の含有量は、分散性が十分に確保される観点から、CMP用研磨液の全質量基準で、50.0質量%以下が好ましく、30.0質量%以下がより好ましく、10.0質量%以下が更に好ましい。

[0094] (界面活性剤)

本実施形態に係るCMP用研磨液は、界面活性剤を更に含有できる。界面活性剤としては、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の水溶性陰イオン性界面活性剤；ポリオキシエ

チレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート等の水溶性非イオン性界面活性剤などが挙げられる。これらの中でも、界面活性剤としては、水溶性陰イオン性界面活性剤が好ましい。特に、共重合成分としてアンモニウム塩を用いて得られた高分子分散剤等の水溶性陰イオン性界面活性剤の少なくとも一種を使用することがより好ましい。水溶性非イオン性界面活性剤、水溶性陰イオン性界面活性剤、水溶性陽イオン性界面活性剤等を併用してもよい。界面活性剤の含有量は、CMP用研磨液の全質量基準で例えば0.0001～0.1質量%である。

[0095] (水)

本実施形態に係るCMP用研磨液は、水を含有している。CMP用研磨液における水の含有量は、他の構成成分の含有量を除いた研磨液の残部でよい。

[0096] (CMP用研磨液のpH)

本実施形態に係るCMP用研磨液のpHは、研磨粒子とルテニウム系金属との静電的吸引作用によってルテニウム系金属の研磨速度を向上させる観点から、7.0未満である。CMP用研磨液のpHは、ルテニウム系金属の更に優れた研磨速度が得られる観点から、6.0以下が好ましく、5.8以下がより好ましく、5.5以下が更に好ましい。CMP用研磨液のpHは、配線金属のディッシングを抑制する観点から、3.0以上である。CMP用研磨液のpHは、配線金属のディッシングを更に抑制する観点から、3.5以上が好ましく、4.0以上がより好ましく、4.3以上が更に好ましい。なお、pHを調整するために、酸及び塩基等の公知のpH調整剤を使用できる。pHは液温25℃におけるpHと定義する。

[0097] CMP用研磨液のpHは、pHメータ（例えば、電気化学計器株式会社製、型番：PHL-40）で測定できる。例えば、標準緩衝液（フタル酸塩pH緩衝剤、pH：4.01（25℃）；中性リン酸塩pH緩衝剤、pH：6.86（25℃））を用いて2点校正した後、電極をCMP用研磨液に入れて、25℃で2分以上経過して安定した後の値を測定することで、CMP用

研磨液のpHを測定できる。

[0098] 本実施形態に係るCMP用研磨液は、当該CMP用研磨液の構成成分を複数の液に分けて貯蔵、運搬及び使用できる。例えば、本実施形態に係るCMP用研磨液は、酸化剤を含む成分と、酸化剤以外の構成成分とに分けて保管されてもよく、前記研磨粒子、前記酸成分、前記トリアゾール系化合物及び前記第四級ホスホニウム塩を含む第一の液と、前記酸化剤を含む第二の液と、に分けて保管されてもよい。第一の液は、金属溶解剤、金属防食剤、水溶性ポリマー、有機溶媒及び界面活性剤等を更に含んでいてもよい。

[0099] <研磨方法>

次に、本実施形態に係る研磨方法について説明する。

[0100] 本実施形態に係る研磨方法は、前記CMP用研磨液を用いて、ルテニウム系金属を有する基体を研磨して、前記ルテニウム系金属の少なくとも一部を除去する研磨工程を備える。研磨工程では、例えば、ルテニウム系金属を有する基体の被研磨面と、研磨パッド（研磨布）との間に前記CMP用研磨液を供給して、前記ルテニウム系金属の少なくとも一部を除去する。

[0101] 基体がルテニウム系金属及び配線金属を有し、被研磨面にルテニウム系金属及び配線金属が露出している場合、研磨工程において、前記CMP用研磨液を用いて基体を研磨して、前記ルテニウム系金属の少なくとも一部と、前記配線金属の少なくとも一部とを除去してもよい。

[0102] 前記CMP用研磨液を用いて研磨される基体は、例えば、ルテニウム系金属及び配線金属を有する基体である。ルテニウム系金属は、例えば、層状（ルテニウム系金属を含有する層）である。基体としては、半導体基板等の基板；航空機部品、自動車部品等の部品；鉄道車両等の車両；電子機器の筐体などが挙げられる。

[0103] 本実施形態に係る研磨方法は、ルテニウム系金属を基体（第一の基体）上に形成して、ルテニウム系金属を有する基体（第二の基体）を用意する工程を更に備えていてもよい。ルテニウム系金属を形成する方法としては、PVD法以外の方法が好ましく、CVD法及びALD法からなる群より選択され

る少なくとも一種の方法がより好ましく、CVD法が更に好ましい。これにより、微細配線（例えば配線幅15nm以下）を形成する場合に、配線部分に空孔が生じることを更に抑制できると共に、本実施形態に係るCMP用研磨液を用いて研磨したときに良好な研磨速度でルテニウム系金属を除去しやすくなる。なお、本実施形態に係る研磨方法によれば、PVD法以外の方法（例えばCVD法又はALD法）で形成したルテニウム系金属のみならず、PVD法で形成したルテニウム系金属を優れた研磨速度で研磨することもできる。

[0104] 以下、基体が半導体基板である場合を例示して、本実施形態に係る研磨方法を詳細に説明する。基体が半導体基板である場合においてルテニウム系金属及び配線金属が用いられる例としては、ダマシン配線の形成工程等が挙げられる。

[0105] 例えば、図4に示すように、銅シード層に替わるシード層としてルテニウム系金属を用いる手法が挙げられる。図4において、符号11は絶縁材料、符号12はバリア金属、符号13はルテニウム系金属、符号14は配線金属である。図4に示される半導体基板は、例えば、絶縁材料11の表面に溝部（凹部）を形成し、絶縁材料11の表面の形状に追従するようにバリア金属12を絶縁材料11上に形成し、次いで、バリア金属12の形状に追従するようにルテニウム系金属13をバリア金属12上に形成し、最後に、凹部を埋め込み且つ表面全体を被覆するように配線金属14をルテニウム系金属13上に形成することで得られる。

[0106] また、図5に示すように、バリア金属12と、配線金属14と同様の金属材料を用いたシード層15との間にルテニウム系金属13を設ける手法が挙げられる。すなわち、図4におけるルテニウム系金属13の形成後に、配線金属14と同様の金属材料を用いてシード層15を形成する工程を加えることで、図5に示す構造の半導体基板が得られる。

[0107] 前記配線金属は、銅、銅合金、銅の酸化物、銅合金の酸化物等の銅系金属を含むことが好ましい。配線金属は、公知のスパッタ法、メッキ法等により

形成できる。

[0108] ルテニウム系金属としては、ルテニウム、ルテニウム合金（例えば、ルテニウム含量が50質量%を超える合金）、ルテニウム化合物等が挙げられる。ルテニウム合金としては、ルテニウムタンタル合金、ルテニウムチタン合金等が挙げられる。ルテニウム化合物としては、窒化ルテニウム等が挙げられる。

[0109] バリア金属は、絶縁材料へ配線金属が拡散することを防ぐ目的で形成される。バリア金属としては、特に制限はなく、タンタル、タンタル合金、タンタル化合物（例えば窒化タンタル）等のタンタル系金属；チタン、チタン合金、チタン化合物（例えば窒化チタン）等のチタン系金属；タングステン、タングステン合金、タングステン化合物（例えば窒化タングステン）等のタングステン系金属などが挙げられる。

[0110] 絶縁材料は、素子間又は配線間の寄生容量を低下させることができると共に絶縁性を有する材料であれば特に制限はなく、 SiO_2 、 SiOF 、 Si-H 含有 SiO_2 等の無機系材料；カーボン含有 SiO_2 （ SiOC ）、メチル基含有 SiO_2 等の有機無機ハイブリッド材料；フッ素樹脂系ポリマー（例えばPTFE系ポリマー）、ポリイミド系ポリマー、ポリアリルエーテル系ポリマー、パレリン系ポリマー等の有機ポリマー材料などが挙げられる。

[0111] 本実施形態に係るCMP用研磨液を用いて基体を研磨する工程を、図6を用いて説明する。図6において、符号11は絶縁材料、符号12はバリア金属、符号13はルテニウム系金属、符号14は配線金属である。図6（a）は、基板の研磨前の状態を示す断面図であり、図6（b）は、第一の研磨工程後における基板の状態を示す断面図であり、図6（c）は、第二の研磨工程後における基板の状態を示す断面図である。

[0112] まず、配線金属用のCMP用研磨液を用いて配線金属14を研磨して、絶縁材料11の凸部上に存在するルテニウム系金属13を露出させ、図6（b）に示す構造の基板を得る（第一の研磨工程）。次いで、絶縁材料11の凸部上に存在するルテニウム系金属13及びバリア金属12、並びに、絶縁材

料 1 1 の凹部内に存在する配線金属 1 4 の一部を研磨して、絶縁材料 1 1 の凸部を露出させ、図 6 (c) に示す基板を得る（第二の研磨工程）。この 2 つの研磨工程のうち、少なくとも第二の研磨工程で本実施形態に係る CMP 用研磨液が用いられることが好ましい。また、平坦性を向上させるため、第二の研磨工程において、絶縁材料 1 1 が露出した後、所定時間研磨を続行（オーバー研磨）してもよい。すなわち、本実施形態では、研磨工程において、前記 CMP 用研磨液を用いて基体を研磨して、前記ルテニウム系金属の少なくとも一部と、前記配線金属の少なくとも一部と、前記絶縁材料の少なくとも一部と、を除去してもよい。

[0113] 研磨工程において、配線金属を含む配線部分の幅が $1\ \mu\text{m}$ 程度である場合、配線部分のディッシング量（例えば、配線部分の表面からの最大深さ）は、 $30\ \text{nm}$ 以下が好ましく、 $20\ \text{nm}$ 以下がより好ましい。このような研磨工程において、本実施形態に係る CMP 用研磨液は、配線金属を含む幅 $1\ \mu\text{m}$ の配線部分のディッシング量が $30\ \text{nm}$ 以下（好ましくは $20\ \text{nm}$ 以下）である研磨に用いられてもよい。被研磨面にルテニウム系金属及び配線金属が露出している場合において、本実施形態に係る CMP 用研磨液は、ルテニウム系金属と配線金属とを研磨するために用いられてもよい。

[0114] 研磨装置としては、例えば、研磨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。回転数を変更可能なモータ等が定盤に取り付けられていてもよい。研磨パッドとしては、特に制限はないが、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。研磨条件には、特に制限はないが、基板が飛び出さないように定盤の回転速度を $200\ \text{min}^{-1}$ 以下の低回転数に調整することが好ましい。

[0115] 研磨パッドに押しあてた基板へ加える圧力（研磨圧力）は $4\sim 100\ \text{kPa}$ が好ましく、基板面内の均一性及びパターンの平坦性に優れる観点から、 $6\sim 50\ \text{kPa}$ がより好ましい。本実施形態に係る CMP 用研磨液を用いることにより、低研磨圧力において高い研磨速度でルテニウム系金属を研磨で

きる。低い研磨圧力で研磨が可能であるということは、被研磨材料の剥離、チッピング、小片化、クラッキング等の防止、及び、パターンの平坦性に優れる観点から好ましい。

[0116] 研磨している間、研磨パッドにはCMP用研磨液をポンプ等で連続的に供給することが好ましい。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後、基板を流水中でよく洗浄後、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。

実施例

[0117] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。例えば、研磨液の材料の種類及びその配合比率は、本実施例に記載した以外の種類及び配合比率であっても差し支えなく、研磨対象の組成及び構造も、本実施例に記載した以外の組成及び構造であっても差し支えない。

[0118] <研磨液の作製方法>

表1及び表2に示す各成分を用いて研磨液を下記の方法で作製した。

[0119] (実施例1)

平均二次粒径が60nmであり且つ表面をスルホ基により修飾したコロイダルシリカ15.0質量部、リン酸0.4質量部、過酸化水素0.03質量部、1,2,4-トリアゾール3.0質量部、テトラフェニルホスホニウムブロミド0.005質量部及び水を混合した後、アンモニア水を用いてpHを表1に示す値に調整して、100質量部のCMP用研磨液を作製した。なお、前記コロイダルシリカ、前記リン酸、前記過酸化水素の前記添加量は、シリカ粒子含有量20質量%のコロイダルシリカ液、85質量%リン酸水溶液、30質量%過酸化水素水を用いて調整した。

[0120] (実施例2～8及び比較例1～5)

表1に示す各成分を混合し、実施例1と同様に操作して実施例2～8のCMP用研磨液及び比較例1～5のCMP用研磨液を作製した。アニオン性コ

ロイダルシリカとして、平均二次粒径が60nmであり且つ表面をスルホ基により修飾したコロイダルシリカを用いた。

[0121] (実施例9～18及び比較例6～7)

表2に示す各成分を混合し、実施例1と同様に操作して実施例9～18のCMP用研磨液及び比較例6～7のCMP用研磨液を作製した。アニオン性コロイダルシリカとして、平均二次粒径が60nmであり且つ表面をスルホ基により修飾したコロイダルシリカを用いた。

[0122] <研磨液特性の評価>

CMP用研磨液における研磨粒子のゼータ電位、及び、CMP用研磨液のpHを下記の手順及び条件で求めた。測定結果は表1及び表2に示すとおりである。

[0123] (ゼータ電位)

CMP用研磨液のコロイダルシリカのゼータ電位を、ベックマンコールター社製「DELSA NANO C」を使用して測定した。

[0124] (pH)

測定温度：25±5℃

測定器：電気化学計器株式会社製、型番：PHL-40

[0125] <研磨特性の評価>

以下の項目により、実施例1～18及び比較例1～7の評価を行った。

[0126] (1. ルテニウム系金属の研磨評価)

[被研磨基体]

厚さ15nm(150Å)のルテニウム膜をCVD法でシリコン基板上に形成したルテニウムブランケット基板を用意した。

厚さ1000nm(10000Å)の銅膜をめっき法でシリコン基板上に形成したCuブランケット基板を用意した。

[0127] [基体の研磨]

実施例1～18及び比較例1～7のCMP用研磨液を用いて、下記研磨条件で前記被研磨基体をそれぞれ60秒間CMPした。

[0128] 研磨装置：片面金属膜用研磨機（アプライドマテリアルズ社製、R e f l e x i o n L K）

研磨パッド：発泡ポリウレタン樹脂製研磨パッド

定盤回転数：123 min^{-1}

ヘッド回転数：117 min^{-1}

研磨圧力：10.3 kPa （1.5 psi ）

研磨液の供給量：300 mL / min

[0129] [基体の洗浄]

前記で研磨した基板の被研磨面にスポンジブラシ（ポリビニルアルコール系樹脂製）を押し付けた後、蒸留水を基板に供給しながら基板とスポンジブラシを回転させ、60秒間洗浄した。次に、スポンジブラシを取り除いた後、基板の被研磨面に蒸留水を60秒間供給した。最後に、基板を高速で回転させて蒸留水を弾き飛ばして基板を乾燥した。

[0130] [研磨速度の評価]

研磨速度を下記のように評価した。株式会社日立国際電気製、金属膜厚測定装置（製品名：VR-120/08S）を用いて測定した研磨前後の膜厚差に基づき、前記条件で研磨及び洗浄したルテニウムブランケット基板及びCuブランケット基板の研磨速度を求めた。測定結果を「ルテニウム研磨速度」、「Cu研磨速度」として表1及び表2に示す。

[0131] (2. 配線金属への影響評価)

(2-1. 銅に対するエッチング量の評価)

前記CMP用研磨液を攪拌（液温：50℃、攪拌速度：200 min^{-1} ）しつつ、銅膜が製膜された測定基板を研磨液へ浸漬し、浸漬前後の銅膜の膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。そして、膜厚差からエッチング速度を求めた。測定基板としては、直径8インチ（20 cm ）（ ϕ ）サイズのシリコン基板上に厚さ20 μm の銅膜が製膜された基板（グローバルネット社製）を2 $\text{cm} \times 2 \text{cm}$ に切断したチップを用いた。前記CMP用研磨液の液量は100 mL とした。評価結果を表1及び表2に示す。

[0132] (2-2. 研磨傷の評価)

CMP後の基板（前記（1. ルテニウム系金属の研磨評価）におけるルテニウムブランケット基板）を目視観察、光学顕微鏡観察及び電子顕微鏡観察し、研磨傷の発生の有無を確認した。その結果、すべての実施例及び比較例において顕著な研磨傷の発生は認められなかった。

[0133] (2-3. 配線金属のディッシング量評価)

[パターン基板（被研磨基体）の作製]

基体として以下の基板を用意した。直径12インチ（30.5cm）（ ϕ ）サイズの銅配線付きパターン基板（Advanced Material Technology社製 SEMATECH754CMPパターン：二酸化ケイ素からなる厚さ3000Åの層間絶縁膜：銅配線幅1 μ m、配線密度50%のパターンを有する）の凹部（溝部）以外の銅膜を、銅膜用研磨液を用いて公知のCMP法により研磨して凸部のバリア層を被研磨面に露出させた。このパターン基板を2cm×2cmの小片に切断し、下記の研磨に使用した。なお、前記パターン基板のバリア層は、厚さ300ÅのPVDルテニウム膜+300ÅのPVD窒化タンタル膜であった。

[0134] [基体の研磨]

実施例1～18及び比較例1～7のCMP用研磨液を用いて、前記研磨条件で前記被研磨基体をそれぞれ60秒間CMPした。

[0135] [ディッシングの評価]

前記研磨後パターン基板のディッシングを下記条件により評価した。すなわち、前記研磨後パターン基板における銅配線幅1 μ m、配線密度50%である配線金属部について、絶縁膜部に対する配線金属部の減り量を触針式段差計で求めた。そして、減り量に基づいてディッシング量を評価した。ディッシング量が20nm以下であった場合を最も良好な結果と評価し、表中「A」として表記した。ディッシング量が20nmを超え30nm以下であった場合を良好な結果と評価し、表中「B」として表記した。ディッシング量が30nmを超える場合を表中「C」として表記した。評価結果を表1及び

表2に示す。

[0136] [表1]

No.	研磨粒子 (質量%)	研磨粒子の ゼータ電位 (mV)	酸 (質量%)	酸化剤 (質量%)	防食剤 (質量%)		第四級ホスホニウム塩 (質量%)	pH	ルテニウム 研磨速度 (Å/min)	Cu 研磨速度 (Å/min)	Cu エッチング速度 (Å/min)	ディッシング
実施例1	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	リン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	—	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	5.0	43	280	65	B
実施例2	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-20	リン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H)- ベンゾトリアゾール (0.5)	—	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	4.0	50	300	70	B
実施例3	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-20	リン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H)- ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	4.0	52	300	60	B
実施例4	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	リン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	ベンゾトリアゾール (1.0)	—	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	5.0	37	270	80	B
実施例5	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	リン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H)- ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	5.0	47	250	45	A
実施例6	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-28	リン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H)- ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	6.0	40	220	25	A
実施例7	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-28	リン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H)- ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.01)	6.0	40	200	40	A
実施例8	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-20	硫酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H)- ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	4.0	35	270	50	B
比較例1	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-10	リン酸 (1.7)	過酸化水素 (0.03)	—	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	2.5	110	1440	700	C
比較例2	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-21	リン酸 (1.7)	過酸化水素 (0.03)	—	—	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	4.0	80	1200	600	C
比較例3	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	リン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H)- ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	7.0	15	100	10	A
比較例4	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-21	リンゴ酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H)- ベンゾトリアゾール (0.3)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.005)	4.0	10	200	50	B
比較例5	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-20	リン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H)- ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	—	4.0	50	430	100	C

[0137] [表2]

No.	研磨粒子 (質量%)	研磨粒子の ゼータ電位 (mV)	酸 (質量%)	酸化剤 (質量%)	防食剤 (質量%)		第四級ホスホニウム塩 (質量%)	pH	ルテニウム 研磨速度 (Å/min)	Cu 研磨速度 (Å/min)	Cu エッチング速度 (Å/min)	ディッシング
実施例9	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	グリコール酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	35	220	40	B
実施例10	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	乳酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	40	240	50	B
実施例11	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	フマル酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	41	250	45	B
実施例12	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	イタコン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	35	280	40	B
実施例13	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	マレイン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	40	270	40	B
実施例14	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	グリシン (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	42	330	45	B
実施例15	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	アラニン (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	48	310	45	B
実施例16	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	サリチル酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	42	250	50	B
実施例17	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	プロピオン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	47	280	50	B
実施例18	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	酢酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	50	290	55	B
比較例6	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	クエン酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	15	250	70	B
比較例7	アニオン性 コロイダルシリカ (15.0)	-25	酒石酸 (0.4)	過酸化水素 (0.03)	5-メチル(-1H-) ベンゾトリアゾール (0.5)	1,2,4- トリアゾール (3.0)	テトラフェニル ホスホニウムブロミド (0.003)	4.0	13	300	100	B

[0138] 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1～18は、5-メチル(-1H-)ベンゾトリアゾール、1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールのうちの一種又は二種のトリアゾール系化合物と、第四級ホスホニウム塩とを研磨液が含有する場合のルテニウムの研磨速度

、Cu研磨速度、Cuエッチング速度、ディッシング量の評価結果を示す。
この結果から、トリアゾール系化合物と第四級ホスホニウム塩とを研磨液が含有することにより、ルテニウムの研磨速度が高く維持されると共に、Cu研磨速度及びCuエッチング速度が抑制されてディッシング量を小さくできることがわかる。

[0139] 実施例3、5、6は、pHが異なる場合の評価結果を示す。これらの評価結果から、pHを3.0以上7.0未満に調整することで、ルテニウムの研磨速度を高く維持したまま、ディッシング量を小さくできることがわかる。

[0140] 実施例6、7では、第四級ホスホニウム塩の含有量が異なる。いずれもCuエッチング速度が低減されており、第四級ホスホニウム塩の含有量が0.005質量%である場合にCuエッチング速度がより低減されている。

[0141] 実施例3、8は、酸成分としてリン酸及び硝酸をそれぞれ使用した場合の評価結果を示す。いずれの場合もルテニウムの研磨速度が良好である。

[0142] 実施例9～18は、本願所定の様々な酸成分を使用した場合の評価結果を示す。いずれの場合もルテニウムの研磨速度が良好である。

[0143] 比較例1の結果から、pHが2.5であると、Cu研磨速度、Cuエッチング速度及びディッシング量が大きいことがわかる。比較例2の結果から、研磨液がトリアゾール系化合物を含まなければ、Cu研磨速度、Cuエッチング速度及びディッシング量が大きいことがわかる。比較例3の結果から、pHが7.0であると、ルテニウムの研磨速度が低いことがわかる。比較例4、6、7の結果から、本願所定の酸成分を用いていない場合では、ルテニウムの研磨速度が低いことがわかる。比較例5の結果から、研磨液が第四級ホスホニウム塩を含まなければ、Cu研磨速度、Cuエッチング速度及びディッシング量が大きいことがわかる。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明によれば、従来のCMP用研磨液を用いた場合と比較して、ルテニウム系金属の研磨速度を向上させることができると共に配線金属のディッシングを抑制できる。

符号の説明

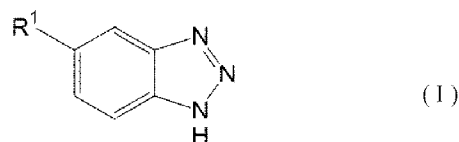
[0145] 1, 1 1…絶縁材料、2…溝部（凹部）、3, 1 4…配線金属、4, 1 2…バリア金属、5, 1 5…シード層、6…金属（バリア金属又はシード層）、7…空孔（ボイド）、1 3…ルテニウム系金属。

請求の範囲

- [請求項1] ルテニウム系金属を研磨するためのCMP用研磨液であって、
 研磨粒子と、酸成分と、酸化剤と、トリアゾール系化合物と、第四級ホスホニウム塩と、水と、を含有し、
 前記酸成分が、無機酸、モノカルボン酸、複数のカルボキシル基を有し且つ水酸基を有さないカルボン酸、及び、これらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含み、
 前記研磨粒子が前記CMP用研磨液中において負のゼータ電位を有し、
 前記CMP用研磨液のpHが3.0以上7.0未満である、CMP用研磨液。

- [請求項2] 前記トリアゾール系化合物が、下記一般式(1)で表される化合物を含む、請求項1に記載のCMP用研磨液。

[化1]



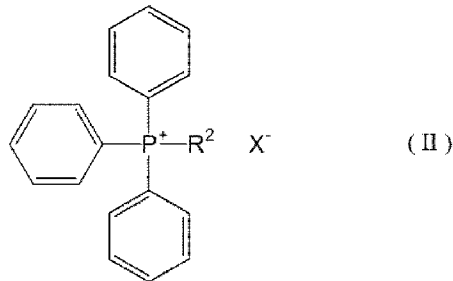
[式(1)中、R¹は、水素原子、又は、炭素数1～3のアルキル基を示す。]

- [請求項3] 前記トリアゾール系化合物が、1,2,4-トリアゾールを含む、請求項1又は2に記載のCMP用研磨液。
- [請求項4] 前記酸成分が、硝酸、リン酸、グリコール酸、乳酸、グリシン、アラニン、サリチル酸、酢酸、プロピオン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸及びこれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のCMP用研磨液。
- [請求項5] 前記第四級ホスホニウム塩が、トリアリールホスホニウム塩及びテトラアリールホスホニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも一種

を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のCMP用研磨液。

[請求項6] 前記第四級ホスホニウム塩が、下記一般式 (I) で表される化合物を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のCMP用研磨液。

[化2]



[式 (I) 中、各ベンゼン環は置換基を有していてもよく、 R^2 は、置換基を有していてもよいアルキル基又はアリール基を示し、 X^- は陰イオンを示す。]

[請求項7] ルテニウム系金属と配線金属とを研磨するための、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のCMP用研磨液。

[請求項8] 前記配線金属を含む幅 $1 \mu\text{m}$ の配線部分のディッシング量が 30 nm 以下である研磨のための、請求項 7 に記載のCMP用研磨液。

[請求項9] 前記研磨粒子、前記酸成分、前記トリアゾール系化合物及び前記第四級ホスホニウム塩を含む第一の液と、前記酸化剤を含む第二の液と、に分けて保管される、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のCMP用研磨液。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のCMP用研磨液を用いて、ルテニウム系金属を有する基体を研磨して、前記ルテニウム系金属の少なくとも一部を除去する研磨工程を備える、研磨方法。

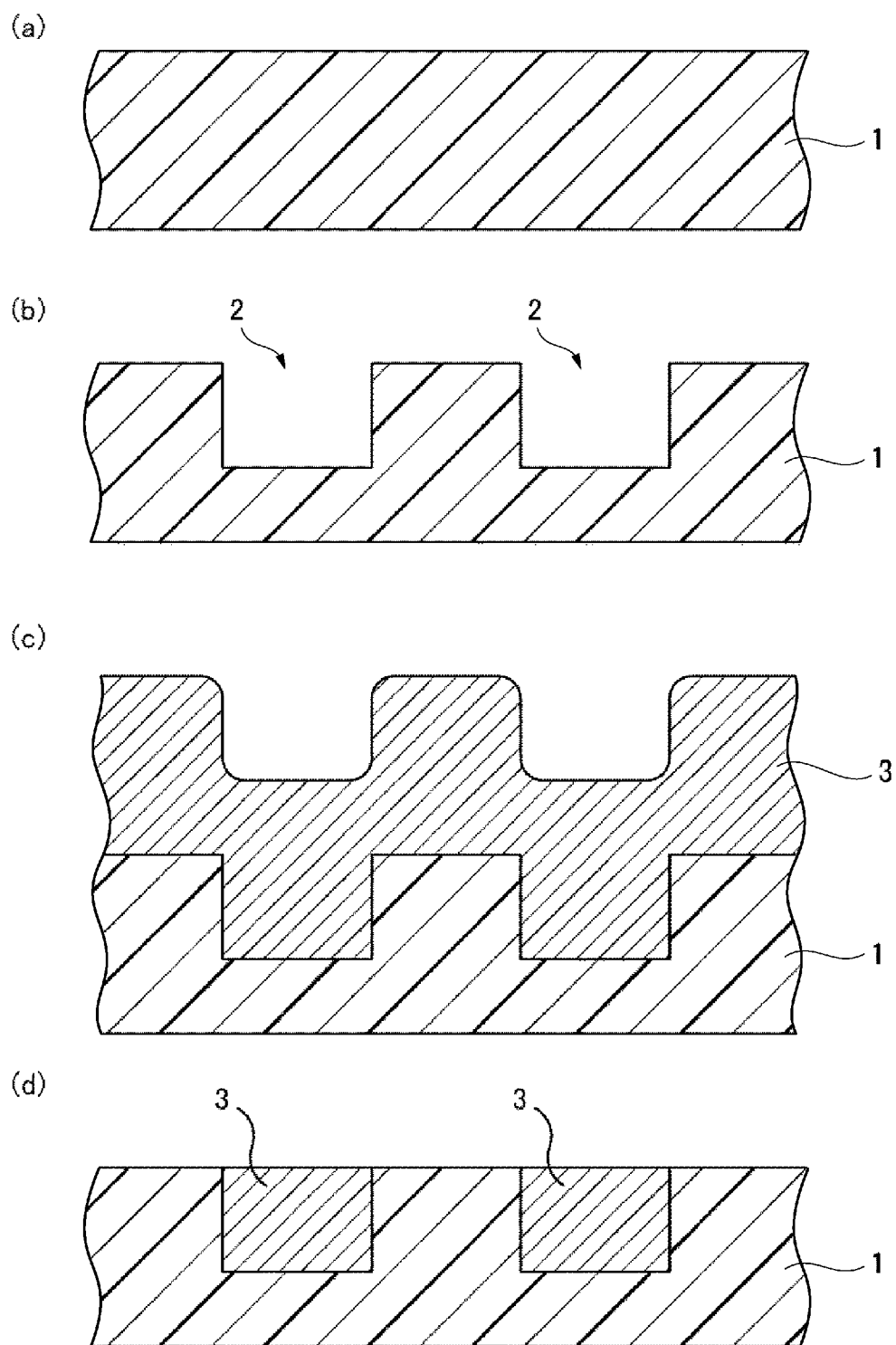
[請求項11] 前記基体が配線金属を更に有し、前記研磨工程において、前記ルテニウム系金属の少なくとも一部と、前記配線金属の少なくとも一部とを除去する、請求項 10 に記載の研磨方法。

[請求項12] 前記配線金属が銅系金属を含む、請求項 11 に記載の研磨方法。

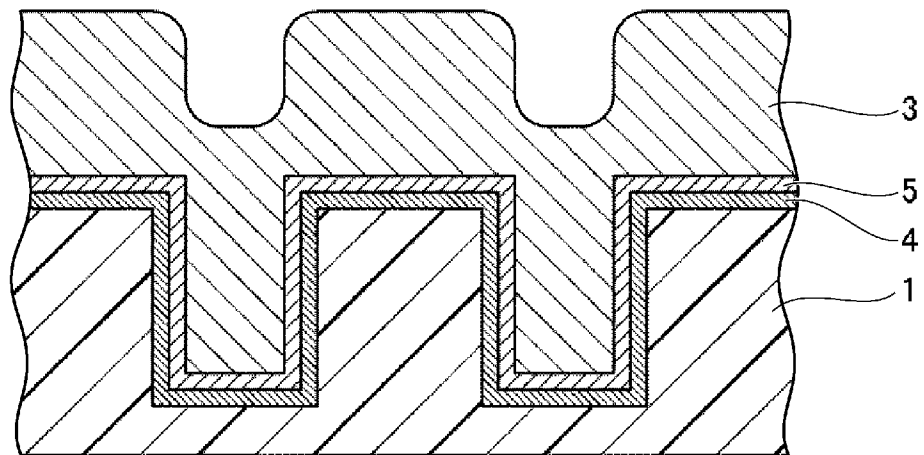
[請求項13] 物理気相成長法以外の形成方法でルテニウム系金属を基体上に形成して、ルテニウム系金属を有する基体を用意する工程を更に備える、請求項10～12のいずれか一項に記載の研磨方法。

[請求項14] 前記形成方法が、化学気相成長法及び原子層堆積法からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項13に記載の研磨方法。

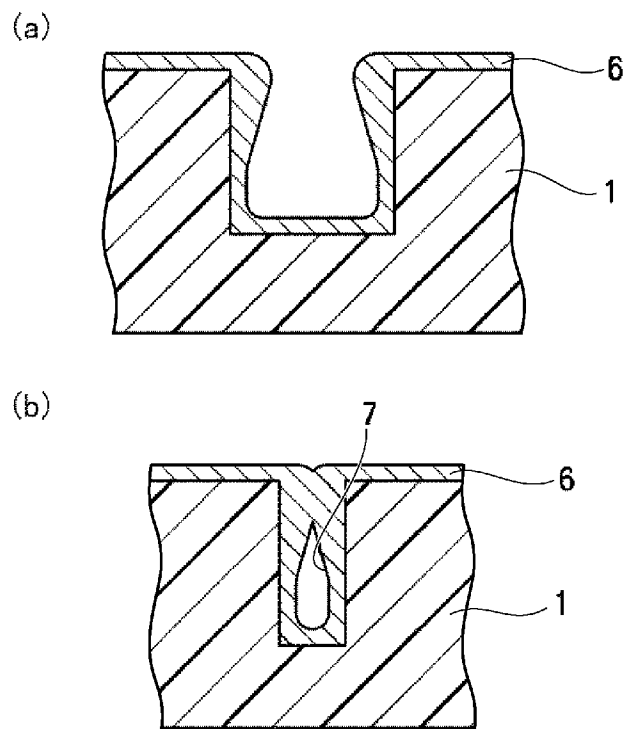
[図1]



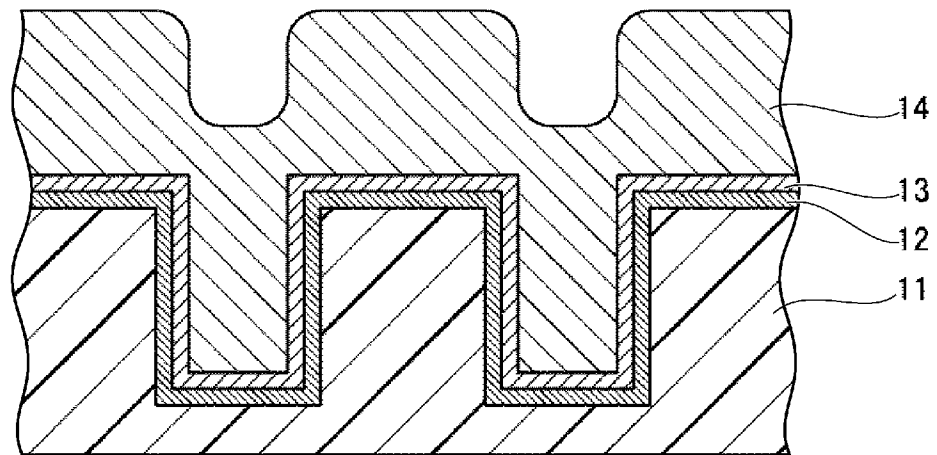
[図2]



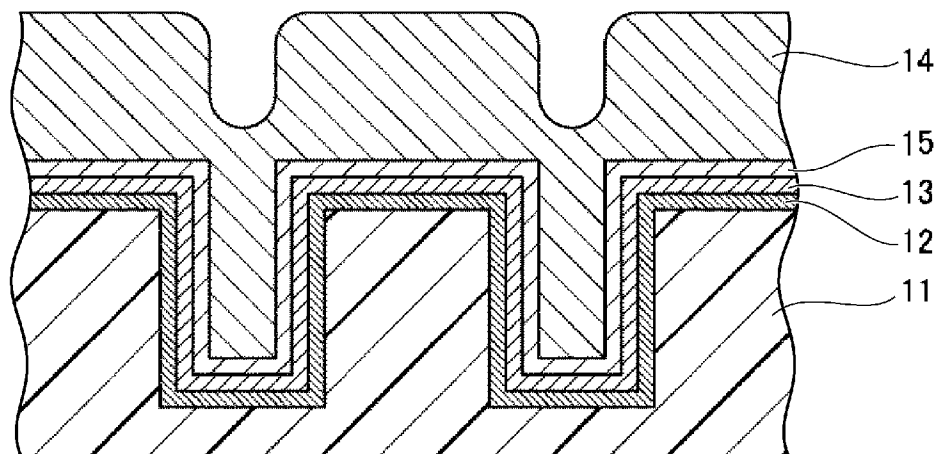
[図3]



[図4]

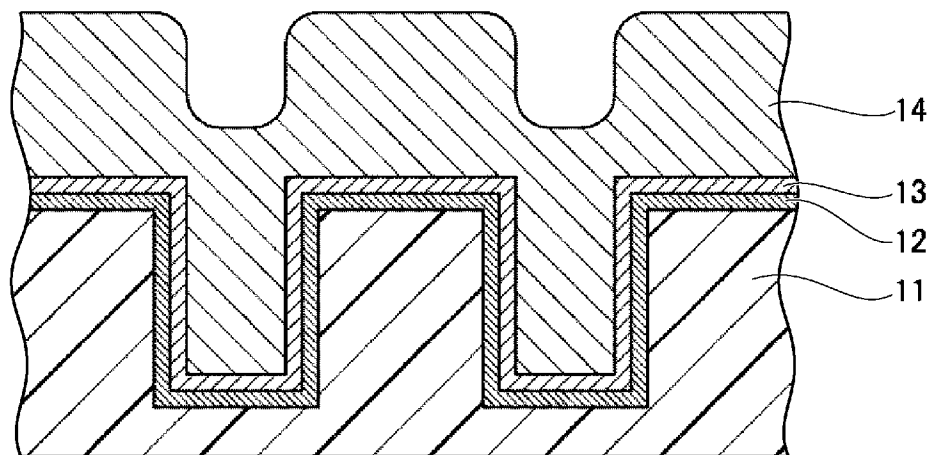


[図5]

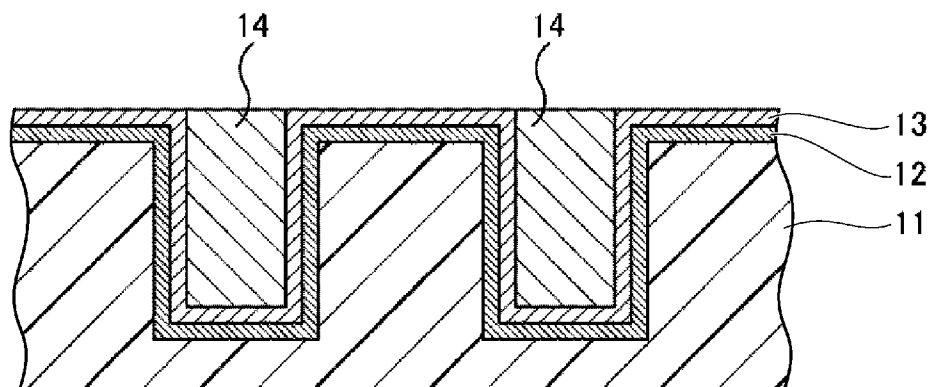


[図6]

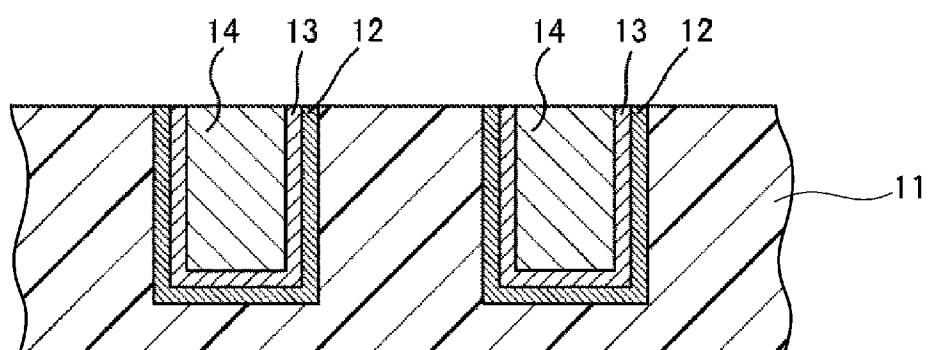
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2009-218555 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; paragraphs [0010], [0054], [0085] to [0094], [0103], [0113], [0115]; tables 1, 4 (Family: none)	1-14
Y	JP 2013-38237 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; paragraphs [0077] to [0086]; table 1 (Family: none)	1-14
Y	JP 2011-23448 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), claims; paragraphs [0040] to [0056] (Family: none)	1-14

☒ 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
15 July, 2014 (15.07.14)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2014 (29.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061599

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 2005-518091 A (Cabot Microelectronics Corp.), 16 June 2005 (16.06.2005), claims; paragraphs [0014], [0022] to [0025] & US 6776810 B1 & EP 1483349 A & WO 2003/068883 A1 & DE 60318301 D & CN 1630697 A & KR 10-2010-0084197 A	1-14

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(2012.01)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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2009-218555 A（日立化成工業株式会社）2009.09.24, 特許請求の範囲、【0010】、【0054】、【0085】－【0094】、【0103】、【0113】、【0115】、【表1】、【表4】（ファミリーなし）	1-14
Y	JP 2013-38237 A（日立化成工業株式会社）2013.02.21, 特許請求の範囲、【0077】－【0086】、【表1】（ファミリーなし）	1-14

☒ 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

1 5 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 4

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）

大光 太朗

3 P

5 2 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-23448 A (日立化成工業株式会社) 2011.02.03, 特許請求の範囲、【0040】－【0056】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2005-518091 A (キャボット マイクロエレクトロニクス コーポレーション) 2005.06.16, 特許請求の範囲、【0014】、【0022】－【0025】 & US 6776810 B1 & EP 1483349 A & W0 2003/068883 A1 & DE 60318301 D & CN 1630697 A & KR 10-2010-0084197 A	1-14