

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-181884  
(P2011-181884A)

(43) 公開日 平成23年9月15日(2011.9.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 21/304 (2006.01)</b>	H01L 21/304 622D	3C058
<b>B24B 37/00 (2006.01)</b>	B24B 37/00 H	5F057
<b>C09K 3/14 (2006.01)</b>	H01L 21/304 622X	
	C09K 3/14 550Z	
	C09K 3/14 550D	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2010-127909 (P2010-127909)  
 (22) 出願日 平成22年6月3日(2010.6.3)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-24086 (P2010-24086)  
 (32) 優先日 平成22年2月5日(2010.2.5)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 00004455  
 日立化成工業株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100160897  
 弁理士 古下 智也  
 (72) 発明者 岡田 悠平  
 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  
 (72) 発明者 南 久貴  
 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

最終頁に続く

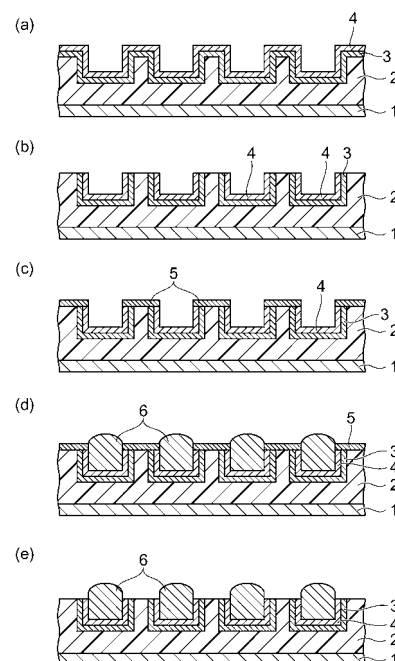
(54) 【発明の名称】 CMP研磨液及びこのCMP研磨液を用いた研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を向上させると共に、砥粒の凝集沈降を抑制することができるCMP研磨液及び研磨方法を提供する。

【解決手段】 本発明のCMP研磨液は、1, 2, 4 - トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、表面がアニオン改質されている第1の砥粒と、表面がアニオン改質されていない第2の砥粒とを含有し、第1の砥粒及び第2の砥粒の平均二次粒子径が30~100nmであり、第1の砥粒及び第2の砥粒の会合度が1.7~2.3であり、第1の砥粒の含有量及び第2の砥粒の含有量の合計に対する第1の砥粒の含有量の割合が5.0~70.0質量%であり、pHが7以下である。本発明の研磨方法は、基板と研磨布との間に本発明のCMP研磨液を供給しながら、基板を研磨布で研磨する研磨工程を備え、基板が、下地金属層3、及び、パラジウム層であるアンダーバリアメタル層4を有する基板である。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

1, 2, 4 - トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、表面がアニオン改質されている第 1 の砥粒と、表面がアニオン改質されていない第 2 の砥粒とを含有し、  
前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の平均二次粒子径が 30 ~ 100 nm であり、  
前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の会合度が 1.7 ~ 2.3 であり、  
前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の含有量の合計に対する前記第 1 の砥粒の含有量の割合が 5.0 ~ 70.0 質量% であり、  
pH が 7 以下である、CMP 研磨液。

**【請求項 2】**

1, 2, 4 - トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、表面がアニオン改質されていると共に平均二次粒子径が 30 ~ 100 nm かつ会合度が 1.7 ~ 2.3 である第 1 の砥粒と、表面がアニオン改質されていないと共に平均二次粒子径が 30 ~ 100 nm かつ会合度が 1.7 ~ 2.3 である第 2 の砥粒とを配合してなり、  
前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の含有量の合計に対する前記第 1 の砥粒の含有量の割合が 5.0 ~ 70.0 質量% であり、  
pH が 7 以下である、CMP 研磨液。

**【請求項 3】**

前記第 1 の砥粒がアルミン酸、スルホン酸、カルボン酸、硝酸、リン酸、炭酸及びヨウ素酸から選ばれる少なくとも一種によりアニオン改質されている、請求項 1 又は 2 に記載の CMP 研磨液。

**【請求項 4】**

前記第 1 の砥粒がアルミナ、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 研磨液。

**【請求項 5】**

前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の含有量の合計が CMP 研磨液の全質量基準で 0.1 ~ 10 質量% である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の CMP 研磨液。

**【請求項 6】**

前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の含有量の合計に対する前記第 1 の砥粒の含有量の割合が 20.0 ~ 60.0 質量% である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の CMP 研磨液。

**【請求項 7】**

前記 1, 2, 4 - トリアゾールと、前記リン酸類と、前記酸化剤と、前記第 1 の砥粒と、有機溶媒と、水とを含む混合物において前記第 1 の砥粒のゼータ電位 - 10 mV 以下を与えるものであり、前記 1, 2, 4 - トリアゾールと、前記リン酸類と、前記酸化剤と、前記第 2 の砥粒と、有機溶媒と、水とを含む混合物において前記第 2 の砥粒のゼータ電位 - 5 ~ 5 mV を与えるものである、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の CMP 研磨液。

**【請求項 8】**

前記酸化剤が過酸化水素、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩、過硫酸及び過硫酸塩から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の CMP 研磨液。

**【請求項 9】**

有機溶媒を更に含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の CMP 研磨液。

**【請求項 10】**

パラジウム研磨用である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の CMP 研磨液。

**【請求項 11】**

基板と研磨布との間に CMP 研磨液を供給しながら、前記基板を前記研磨布で研磨する研磨工程を備え、

前記基板が、パラジウム層及び下地金属層を有する基板であり、

前記 CMP 研磨液が、1, 2, 4 - トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、表面がア

10

20

30

40

50

ニオン改質されている第 1 の砥粒と、表面がアニオン改質されていない第 2 の砥粒とを含有し、

前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の平均二次粒子径が 30 ~ 100 nm であり、

前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の会合度が 1.7 ~ 2.3 であり、

前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の含有量の合計に対する前記第 1 の砥粒の含有量の割合が 5.0 ~ 70.0 質量%であり、

前記 CMP 研磨液の pH が 7 以下である、研磨方法。

【請求項 12】

1, 2, 4 - トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、表面がアニオン改質されていると共に平均二次粒子径が 30 ~ 100 nm かつ会合度が 1.7 ~ 2.3 である第 1 の砥粒と、表面がアニオン改質されていないと共に平均二次粒子径が 30 ~ 100 nm かつ会合度が 1.7 ~ 2.3 である第 2 の砥粒とを配合して CMP 研磨液を得る研磨液調製工程と

10

、基板と研磨布との間に前記 CMP 研磨液を供給しながら、前記基板を前記研磨布で研磨する研磨工程と、を備え、

前記基板が、パラジウム層及び下地金属層を有する基板であり、

前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の含有量の合計に対する前記第 1 の砥粒の含有量の割合が 5.0 ~ 70.0 質量%であり、

前記 CMP 研磨液の pH が 7 以下である、研磨方法。

【請求項 13】

20

前記第 1 の砥粒がアルミン酸、スルホン酸、カルボン酸、硝酸、リン酸、炭酸及びヨウ素酸から選ばれる少なくとも一種によりアニオン改質されている、請求項 11 又は 12 に記載の研磨方法。

【請求項 14】

前記第 1 の砥粒がアルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア及びセリアから選ばれる少なくとも一種を含む、請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の研磨方法。

【請求項 15】

前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の含有量の合計が CMP 研磨液の全質量基準で 0.1 ~ 10 質量%である、請求項 11 ~ 14 のいずれか一項に記載の研磨方法。

【請求項 16】

30

前記第 1 の砥粒及び前記第 2 の砥粒の含有量の合計に対する前記第 1 の砥粒の含有量の割合が 20.0 ~ 60.0 質量%である、請求項 11 ~ 15 のいずれか一項に記載の研磨方法。

【請求項 17】

前記 CMP 研磨液が、前記 1, 2, 4 - トリアゾールと、前記リン酸類と、前記酸化剤と、前記第 1 の砥粒と、有機溶媒と、水とを含む混合物において前記第 1 の砥粒のゼータ電位 - 10 mV 以下を与えるものであり、前記 1, 2, 4 - トリアゾールと、前記リン酸類と、前記酸化剤と、前記第 2 の砥粒と、有機溶媒と、水とを含む混合物において前記第 2 の砥粒のゼータ電位 - 5 ~ 5 mV を与えるものである、請求項 11 ~ 16 のいずれか一項に記載の研磨方法。

40

【請求項 18】

前記酸化剤が過酸化水素、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩、過硫酸及び過硫酸塩から選ばれる少なくとも一種である、請求項 11 ~ 17 のいずれか一項に記載の研磨方法。

【請求項 19】

前記 CMP 研磨液が有機溶媒を更に含有する、請求項 11 ~ 18 のいずれか一項に記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、CMP研磨液及びこのCMP研磨液を用いた研磨方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体集積回路(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、特許文献1参照)。

【0003】

CMPに用いられる金属用の研磨液は、一般に酸化剤及び固体砥粒を有しており、必要に応じて更に酸化金属溶解剤、保護膜形成剤(金属防食剤)が添加される。研磨は、先ず、酸化剤によって金属層表面を酸化して酸化層を形成し、その酸化層を固体砥粒によって削り取ることが基本的なメカニズムであると考えられている。

【0004】

溝(凹部)上に堆積した金属層表面の酸化層は、研磨布(研磨パッド)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、研磨布に触れる凸部上に堆積した金属層表面の酸化層では、削り取りが進む。従って、CMPの進行と共に、凸部上の金属層が除去されて基板表面は平坦化される(例えば、非特許文献1参照)。

【0005】

一方、半導体素子の高集積化に伴い多ピン化、狭ピッチ化、更に薄型実装化が要求されている。さらに、半導体素子と配線基板間での配線遅延やノイズ防止も重要な課題となっている。このために、半導体素子と配線基板との接続方式は、従来の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。

【0006】

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パンプ接続法が、広く使用されている。

【0007】

CMP研磨液としては、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ものとして、保護膜形成剤、有機酸を添加した研磨液が知られている(例えば、特許文献2参照)。

【0008】

また、銅からなる層にCMPを適用する試みは、例えば、2-キノリンカルボン酸を添加した研磨液を用いる方法が知られている(例えば、特許文献3参照)。また、ニッケル層にCMPを適用する試みは、例えばHDD磁気ヘッド用研磨液として砥粒、有機酸、酸化剤を添加した研磨液を用いる方法が知られている(例えば、特許文献4参照)。

【0009】

ところで、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。このような貴金属層にCMPを適用する試みは、例えば、硫黄化合物を添加した研磨液や、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いずれかを添加した研磨液、白金族系金属の酸化物を添加した研磨液を用いる方法が知られている(例えば、特許文献5、6、7参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第4944836号明細書

【特許文献2】特許第3780767号公報

【特許文献3】特許第3192968号公報

【特許文献4】特開2006-297501号公報

【特許文献5】国際公開第01/44396号パンフレット

【特許文献6】米国特許第6527622号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献7】特開平11-121411号公報

【非特許文献】

【0011】

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかし、これまでは貴金属の中でもパラジウムに主眼をおきCMPによって研磨する検討はなされていない。本発明者らの知見によれば、上記特許文献2、3、4の研磨液では、酸化されにくい上に硬度が高いパラジウムを研磨することができない。また、上記特許文献5、6、7の研磨液では、白金やルテニウムが研磨できるとされるが、パラジウムを同じ研磨液で研磨しても研磨が進行しないことが判明した。

10

【0013】

また、上記突起電極を形成する前工程では、表面に凹凸を有する基板の当該凹凸に追従するように、窒化タンタル等からなる下地金属層とパラジウム層とが基板の表面上にこの順序で積層される。そして、基板の凸部に位置する下地金属層が露出するまでパラジウム層を研磨し、さらに、基板の凸部が露出するまで下地金属層及びパラジウム層を同時に研磨する。この場合、パラジウム層及び下地金属層のいずれの研磨速度も十分に高くない。

20

【0014】

さらに、CMP研磨液に対しては、砥粒の凝集沈降が従来よりも更に生じないことが望まれている。

【0015】

そこで、本発明は、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を向上させると共に、砥粒の凝集沈降を抑制することができるCMP研磨液、及びこのCMP研磨液を用いた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】

【0016】

本発明は、1, 2, 4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、表面がアニオン改質されている第1の砥粒と、表面がアニオン改質されていない第2の砥粒とを含有し、第1の砥粒及び第2の砥粒の平均二次粒子径が30~100nmであり、第1の砥粒及び第2の砥粒の会合度が1.7~2.3であり、第1の砥粒及び第2の砥粒の含有量の合計に対する第1の砥粒の含有量の割合が5.0~70.0質量%であり、pHが7以下である、CMP研磨液を提供する。

30

【0017】

また、本発明は、1, 2, 4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、表面がアニオン改質されていると共に平均二次粒子径が30~100nmかつ会合度が1.7~2.3である第1の砥粒と、表面がアニオン改質されていないと共に平均二次粒子径が30~100nmかつ会合度が1.7~2.3である第2の砥粒と、を配合してなり、第1の砥粒及び第2の砥粒の含有量の合計に対する第1の砥粒の含有量の割合が5.0~70.0質量%であり、pHが7以下である、CMP研磨液を提供する。

40

【0018】

本発明のCMP研磨液では、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を向上させると共に、砥粒の凝集沈降を抑制することができる。

【0019】

第1の砥粒は、アルミン酸、スルホン酸、カルボン酸、硝酸、リン酸、炭酸及びヨウ素酸から選ばれる少なくとも一種によりアニオン改質されていることが好ましい。この場合、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研

50

磨速度を更に向上させると共に、砥粒の凝集沈降を更に抑制することができる。

【0020】

第1の砥粒は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア及びセリアから選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。この場合、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を更に向上させると共に、砥粒の凝集沈降を更に抑制することができる。

【0021】

第1の砥粒及び第2の砥粒の含有量の合計は、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。第1の砥粒及び第2の砥粒の含有量の合計に対する第1の砥粒の含有量の割合は、20.0~60.0質量%であることが好ましい。

10

【0022】

本発明のCMP研磨液は、1,2,4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、第1の砥粒と、有機溶媒と、水とを含む混合物において第1の砥粒のゼータ電位-10mV以下を与えるものであり、1,2,4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、第2の砥粒と、有機溶媒と、水とを含む混合物において第2の砥粒のゼータ電位-5~5mVを与えるものであることが好ましい。この場合、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を更に向上させると共に、砥粒の凝集沈降を更に抑制することができる。

【0023】

酸化剤は、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、過硫酸及び過硫酸塩から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。この場合、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を更に向上させると共に、砥粒の凝集沈降を更に抑制することができる。

20

【0024】

本発明のCMP研磨液は、有機溶媒を更に含有することが好ましい。

【0025】

本発明のCMP研磨液は、パラジウム研磨用のCMP研磨液として有用である。

【0026】

また、本発明は、基板と研磨布との間にCMP研磨液を供給しながら、基板を研磨布で研磨する研磨工程を備え、基板が、パラジウム層及び下地金属層を有する基板であり、CMP研磨液が、1,2,4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、表面がアニオン改質されている第1の砥粒と、表面がアニオン改質されていない第2の砥粒とを含有し、第1の砥粒及び第2の砥粒の平均二次粒子径が30~100nmであり、第1の砥粒及び第2の砥粒の会合度が1.7~2.3であり、第1の砥粒及び第2の砥粒の含有量の合計に対する第1の砥粒の含有量の割合が5.0~70.0質量%であり、CMP研磨液のpHが7以下である、研磨方法を提供する。

30

【0027】

また、本発明は、1,2,4-トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、表面がアニオン改質されていると共に平均二次粒子径が30~100nmかつ会合度が1.7~2.3である第1の砥粒と、表面がアニオン改質されていないと共に平均二次粒子径が30~100nmかつ会合度が1.7~2.3である第2の砥粒と、を配合してCMP研磨液を得る研磨液調製工程と、基板と研磨布との間にCMP研磨液を供給しながら、基板を研磨布で研磨する研磨工程と、を備え、基板が、パラジウム層及び下地金属層を有する基板であり、第1の砥粒及び第2の砥粒の含有量の合計に対する第1の砥粒の含有量の割合が5.0~70.0質量%であり、CMP研磨液のpHが7以下である、研磨方法を提供する。

40

【0028】

本発明の研磨方法では、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を向上させると共に、砥粒の凝集沈降を抑制することができる。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 2 9 】

本発明のCMP研磨液及び研磨方法によれば、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を向上させると共に、砥粒の凝集沈降を抑制することができる。また、本発明の研磨方法では、CMP研磨液を調製後、30で6ヶ月間保持した後に砥粒の凝集沈降が生じることを抑制することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 3 0 】

【 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2実施形態の具体例を示す断面図である。

10

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 3 1 】

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。

## 【 0 0 3 2 】

本実施形態のCMP研磨液（以下、単に「CMP研磨液」という場合がある。）は、1, 2, 4 - トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、砥粒とを少なくとも含有する。本実施形態のCMP研磨液は、主に、パラジウム研磨用のCMP研磨液として用いることができる。

## 【 0 0 3 3 】

（砥粒）

20

CMP研磨液は、砥粒として、表面がアニオン改質された砥粒（第1の砥粒）と、表面がアニオン改質されていない砥粒（第2の砥粒）とを含有する。

## 【 0 0 3 4 】

アニオン改質された砥粒は、通常の砥粒と異なり、アニオン処理されている必要がある。パラジウム層の表面に形成される反応層はカチオン性であるため、アニオン処理により砥粒の表面をアニオン性とすることで、砥粒とパラジウム層の表面との接触頻度が高まり、パラジウム層の研磨速度が向上する傾向がある。一方、窒化タンタル等の下地金属層の表面に形成される反応層はアニオン性であるため、アニオン改質された砥粒を用いると、砥粒と下地金属層の表面との接触頻度が低くなり、下地金属層の研磨速度が低下する傾向がある。そこで、CMP研磨液においては、アニオン改質された所定の砥粒と、アニオン改質していない所定の砥粒とを混合して用いることで、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を向上させることができる。

30

## 【 0 0 3 5 】

「アニオン処理」とは、酸性又は中性領域においてマイナスイオンを形成しやすい構造を、前記砥粒の表面に付与する処理を意味する。別の観点では、pHが7以下であるCMP研磨液において、砥粒のゼータ電位がマイナス方向へ変化するように、砥粒にアニオン種を付加する処理を意味する。

## 【 0 0 3 6 】

なお、「ゼータ電位」とは、CMP研磨液中に分散させた砥粒表面の表面電荷を意味する。ゼータ電位は、具体的には、Marvern Instruments社製のゼータ電位測定装置「Zeta sizer 3000 HSA（商品名）」を用いて測定することができる。

40

## 【 0 0 3 7 】

アニオン改質された砥粒のゼータ電位は、1, 2, 4 - トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、アニオン改質された砥粒と、後述する有機溶媒と、水とを含む混合物において、-10mV以下が好ましく、-15mV以下がより好ましい。なお、アニオン改質された砥粒のゼータ電位の下限值は、-50mV以上とすることができる。なお、砥粒のゼータ電位の測定において、混合物のpHは7以下が好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

アニオン改質されていない砥粒のゼータ電位は、1, 2, 4 - トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、アニオン改質されていない砥粒と、後述する有機溶媒と、水とを含む混

50

合物において、 $-5 \sim 5 \text{ mV}$ であることが好ましく、 $-3 \sim 3 \text{ mV}$ であることがより好ましい。なお、砥粒のゼータ電位の測定において、混合物のpHは7以下が好ましい。

【0039】

アニオン改質された砥粒としては、具体的には、アルミナ（ヒュームドアルミナ、遷移アルミナ、コロイダルアルミナ）、シリカ（ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ）、ジルコニア、チタニア、セリア等を挙げることができ、中でもヒュームドアルミナ、遷移アルミナ、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましく、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、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナが更に好ましい。アニオン改質されていない砥粒についても同様の砥粒を用いることができる。

10

【0040】

アニオン改質について、シリカを砥粒として使用する場合を例に更に説明する。シリカは、一般式では $\text{SiO}_2$ であるが、その末端（表面）にはいくつかのシラノール基（ $\text{Si-OH}$ 基）が存在している。このシラノール基における水素原子は、酸性領域においてほとんど解離しないため、通常のシリカの粒子は、酸性領域において、プラス又はゼロに近いゼータ電位を示す。ここで、前記シラノール基に、アニオン種を反応させることによって、表面に、シラノール基よりもマイナスイオンを生じやすい基が存在するシリカ粒子を得ることができる。

【0041】

このようなアニオン種としては、例えば、アルミン酸カリウム $[(\text{AlO}(\text{OH}))_2\text{K}]$ 等のアルミニウム化合物を挙げることができる。より具体的には、例えば、コロイダルシリカの液の中に上記アルミン酸カリウムを添加し、 $60^\circ\text{C}$ 以上で還流することで、シラノール基を、よりイオン化しやすい「 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_2$ 」にすることができる。

20

【0042】

アニオン処理に用いるアニオン種としては、具体的には、アルミン酸、スルホン酸、カルボン酸、硝酸、リン酸、炭酸及びヨウ素酸等を挙げることができ、中でもスルホン酸、アルミン酸、硝酸、カルボン酸が好ましく、研磨速度を更に高速にできる点で、スルホン酸、アルミン酸、硝酸がより好ましい。

【0043】

アニオン改質された砥粒、及び、アニオン改質されていない砥粒の含有量の合計は、CMP研磨液の全質量基準で $0.1 \sim 10$ 質量%であることが好ましく、 $0.2 \sim 8.0$ 質量%であることがより好ましい。この含有量が $0.1$ 質量%以上であると、物理的な削り取り作用を十分に得ることができ、CMPによる研磨速度が大きくなる傾向がある。また、含有量が $10$ 質量%以下であると、粒子が凝集沈降することを更に抑制することができる傾向がある。さらに、含有量が $10$ 質量%以下であると、含有量に見合った研磨速度の増加が得られる傾向がある。このような傾向は、パラジウム層の研磨速度により顕著にみられる。

30

【0044】

アニオン改質された砥粒、及び、アニオン改質されていない砥粒の含有量の合計に対するアニオン改質された砥粒の含有量の割合は、 $5.0 \sim 70.0$ 質量%である。これにより、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を向上させると共に、砥粒の凝集沈降を抑制することができるCMP研磨液を得ることができる。この観点で、アニオン改質された砥粒の含有量の上記割合は、 $10.0 \sim 70.0$ 質量%であることが好ましく、 $20.0 \sim 70.0$ 質量%であることがより好ましく、 $20.0 \sim 60.0$ 質量%であることが更に好ましい。

40

【0045】

アニオン改質された砥粒、及び、アニオン改質されていない砥粒の平均一次粒子径は、粒子が凝集沈降することを更に抑制し、かつ研磨後の被研磨面に残る傷の発生を抑制できる点で、 $60 \text{ nm}$ 以下であることが好ましく、 $55 \text{ nm}$ 以下であることがより好ましく、

50



50 nm以下であることが更に好ましい。また、平均一次粒子径の下限値としては、特に制限はないが、十分な物理的な削り取り作用を得ることができる点で、15 nm以上が好ましく、20 nm以上がより好ましい。

【0046】

ここで、砥粒の「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、下記式（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BET比表面積（単位：m<sup>2</sup>/g）を示す。

10

【0047】

より具体的には、先ず砥粒を真空凍結乾燥機で乾燥し、この残分を乳鉢（磁性、100 ml）で細かく砕いて測定用試料とし、これをユアサイオニクス株式会社製のBET比表面積測定装置（商品名：オートソープ6）を用いてBET比表面積Vを測定し、平均一次粒子径D1を算出する。

尚、粒子がコロイダルシリカである場合には粒子の密度 $\rho$ は、「 $\rho = 2200$ （kg/m<sup>3</sup>）」である。この場合、下記式（2）が得られ、式（2）にBET比表面積V（m<sup>2</sup>/g）を代入することにより、平均一次粒子径D1を求めることができる。

$$D1 = 2.727 \times 10^{-6} / V (m) = 2727 / V (nm) \quad \dots (2)$$

20

【0048】

アニオン改質された砥粒、及び、アニオン改質されていない砥粒の平均二次粒子径は、30～100 nmであり、40～90 nmであることが好ましい。砥粒の平均二次粒子径が30 nm以上であると、物理的な削り取り作用を維持することができるが、CMPによる研磨速度が低下することを抑制することができる傾向がある。また、砥粒の平均二次粒子径が100 nm以下であると、粒子の凝集沈降を抑制することができる傾向がある。

【0049】

ここで、砥粒の「平均二次粒子径」は、砥粒を水に分散させた水分散液の当該砥粒の粒子径を動的光散乱方式の粒度分布計を用いて測定することができる。なお、アニオン改質された砥粒、及び、アニオン改質されていない砥粒のそれぞれの平均二次粒子径は、一方の砥粒のみを含む分散液をそれぞれの砥粒について調製して測定する。平均二次粒子径は、具体的には以下に示す方法により得られる。先ず、砥粒を含む分散液（媒体：水）を砥粒濃度12質量%になるように調整したサンプルを調製し、サンプル4 gに0.3%クエン酸水溶液50 mlを加え、軽く振とうしたものを測定用試料とする。この試料を粒径測定装置（例えば、大塚電子株式会社製、商品名：ELS-8000）を用いて測定した値を平均二次粒子径とする。

30

【0050】

アニオン改質された砥粒、及び、アニオン改質されていない砥粒の会合度は、良好な研磨速度を得る点で、1.7～2.3である。ここで、「会合度」とは、前記平均二次粒子径を前記一次粒子径で除した値を意味する。砥粒の会合度が1.7以上であると、粒子1個当たりの自重が軽くなることが抑制され、被研磨面との接触が促進され、研磨速度が低下することを抑制できる傾向があり、下限値としては1.8以上が好ましい。また、砥粒の会合度が2.3以下であると、粒子数が少なくなることが抑制され、研磨速度が低下することを抑制できる傾向があり、上限値としては2.2以下が好ましい。

40

【0051】

（1, 2, 4 - トリアゾール）

CMP研磨液は、1, 2, 4 - トリアゾールを含有する。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。

【0052】

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

50

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、パラジウム層の研磨速度を向上させることができないことがわかっている。例えば、1, 2, 4 - トリアゾールと構造の類似する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。

【0053】

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%以上であると、CMPによるパラジウム層の研磨速度が更に大きくなる傾向があり、下限値としては、0.01質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上が更に好ましい。また、1, 2, 4 - トリアゾールの含有量が20質量%以下であると、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り、上限値としては、15質量%以下がより好ましく、12質量%以下が更に好ましく、10質量%以下が特に好ましい。

10

【0054】

(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膜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。

【0055】

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、パラジウムに対する良好な研磨速度を得ることは難しい。

20

【0056】

リン酸類とは、リン酸、亜リン酸及び次亜リン酸、並びにこれらの縮合体(塩を含む)を意味する。リン酸類としては、例えば、リン酸、次リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ピロ亜リン酸、トリメタリン酸、テトラメタリン酸、ヘキサメタリン酸、ポリリン酸、トリポリリン酸、その他の縮合リン酸、これらの塩等が挙げられる。これらのリン酸類は、1種類単独で又は2種類以上混合して用いてもよい。

【0057】

また、リン酸類の塩の例としては、リン酸類の陰イオンと、陽イオンとの塩が挙げられる。リン酸類の陰イオンの例としては、リン酸イオン、次リン酸イオン、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。陽イオンの例としては、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。

30

【0058】

これらの塩は、分子内に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。

40

【0059】

上記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。この含有量が0.001質量%以上であると、CMPによるパラジウム層の研磨速度が更に高くなる傾向があり、下限値としては、0.01質量%以上がより好ましく、0.02質量%以上が更に好ましい。また、リン酸類の含有量が20質量%以下であると、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り、上限値としては、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。また、後述するようなパラジウム層及び下地金属層の他に、ニッケル層等を有する基板を研磨する場合においても、上記含有量であることが好ましい。

50

## 【 0 0 6 0 】

## (酸化剤)

CMP研磨液は酸化剤を含有する。酸化剤は、層形成用等として基板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、過酸化水素( $H_2O_2$ )、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩、過硫酸、過硫酸塩等が挙げられ、その中でも過酸化水素が好ましい。これらは、1種類単独で又は2種類以上混合して用いることができる。

## 【 0 0 6 1 】

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く、0.1~15質量%であることがより好ましく、0.1~10質量%であることが更に好ましい。この含有量が0.05質量%以上であると、金属の酸化が充分となり、パラジウム層の研磨速度が更に高くなる傾向があり、20質量%以下であると、研磨面に荒れが生じにくくなる傾向がある。尚、過酸化水素は通常、過酸化水素水として入手可能である。従って、酸化剤として過酸化水素を使用する場合、実濃度に換算して、上記含有量になるようにする。また、後述するようなパラジウム層及び下地金属層の他に、ニッケル層等を有する基板を研磨する場合においても、上記含有量であることが好ましい。

10

## 【 0 0 6 2 】

## (有機溶媒)

CMP研磨液は有機溶媒を更に含有することが好ましい。有機溶媒は、研磨中に生成する難水溶性のパラジウム含有化合物を溶解し、この化合物が研磨布へ付着することを防ぐことから、パラジウム層の研磨速度の低下を抑制できると推定される。有機溶媒の中でも、還元力が低く、パラジウムイオンをパラジウム金属に還元しないものが好ましい。

20

## 【 0 0 6 3 】

有機溶媒としては、水と任意に混合できるものが好ましい。有機溶媒としては、炭酸エステル、ラクトン、グリコール、グリコール誘導体、エーテル、アルコール、ケトン、カルボン酸エステル等が挙げられる。

## 【 0 0 6 4 】

炭酸エステルとしては、例えば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が挙げられる。

ラクトンとしては、例えばブチロラクトン、プロピロラクトン等が挙げられる。

グリコールとしては、例えば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が挙げられる。

30

## 【 0 0 6 5 】

グリコール誘導体としては、例えば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や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や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や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；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や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

40

50

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や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や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等が挙げられる。

【0066】

エーテルとしては、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサソ、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が挙げられる。

アルコールとしては、例えばメタノール、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が挙げられる。

ケトンとしては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

カルボン酸エステルとしては、例えば酢酸エチル、乳酸エチル等が挙げられる。

【0067】

有機溶媒としては、その他にも、フェノール類、ジメチルホルムアミド、*n*-メチルピロリドン、スルホラン等が挙げられる。上記有機溶媒は、1種類単独で又は2種類以上混合して用いることができる。

【0068】

有機溶媒の含有量は、CMP研磨液の全質量基準で0.1~95質量%であることが好ましい。この含有量が0.1質量%以上であると、連続してパラジウム層を研磨したときのパラジウム層の研磨速度が徐々に低下することを抑制できる傾向がある。この点で、下限値としては、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。また、有機溶媒の含有量が95質量%以下であると、CMP研磨液成分の溶解性が向上したり、砥粒の凝集が更に抑制されたりする傾向がある。この点で、上限値としては、50質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましい。

【0069】

(金属防食剤)

CMP研磨液は、金属防食剤を更に含有してもよい。金属防食剤は、金属層のエッチングを抑制し、ディッシング特性を向上させる化合物である。

【0070】

金属防食剤としては、具体的には例えば、1,2,4-トリアゾール以外のイミン、アゾール、メルカプタン等を挙げることができ、上記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両立する観点から、含窒素環状化合物が好適である。これらは1種類単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0071】

イミンは、具体的には、ジチゾン、クプロイン(2,2'-ピキノリン)、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)及びキュペラゾン(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。

【0072】

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、ペ

10

20

30

40

50

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 - 1 H - ベンゾトリアゾール、4 - カルボキシル - 1 H - ベンゾトリアゾールメチルエステル、4 - カルボキシル - 1 H - ベンゾトリアゾールブチルエステル、4 - カルボキシル - 1 H - 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。

10

## 【 0 0 7 3 】

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

## 【 0 0 7 4 】

前記金属防食剤を添加する場合、その含有量は、1, 2, 4 - トリアゾールとリン酸類による研磨速度向上効果を損なわない範囲であることが好ましく、エッチング抑制機能と研磨速度との両立を図る点で、CMP研磨液の全質量基準で0.005 ~ 2.0質量%とすることが好ましい。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%以上がより好ましく、0.02質量%以上が更に好ましい。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%以下がより好ましく、0.5質量%以下が更に好ましい。

20

## 【 0 0 7 5 】

(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、水溶性ポリマを含有してもよい。上記の観点では、水溶性ポリマの重量平均分子量は、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。重量平均分子量が500以上であると、更に高い研磨速度が得られる傾向がある。重量平均分子量の上限値は、特に限定されるものではないが、溶解性の観点から、500万以下が好ましい。

30

## 【 0 0 7 6 】

尚、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。

(測定条件)

使用機器：日立L-6000型<株式会社日立製作所製、商品名>

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、商品名、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.

40

検出器：L-3300RI<株式会社日立製作所製、商品名>

## 【 0 0 7 7 】

重量平均分子量が500以上の水溶性ポリマとしては、研磨液の成分の溶解性が低下せず、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、ポリカルボン酸系化合物、ビニルポリマ、グリコール化合物等を挙げることができ、これらは1種類単独で又は2種類以上混合して用いることができる。

## 【 0 0 7 8 】

上記水溶性ポリマとして使用する多糖類の具体例としては、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、カドラン及びプルラン等を挙げることができる。

50

## 【 0 0 7 9 】

また、上記水溶性ポリマとして使用するポリカルボン酸系化合物の具体例としては、例えば、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、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、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。

## 【 0 0 8 0 】

さらに、上記水溶性ポリマとして使用するビニルポリマの具体例としては、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、グリコール化合物としてポリエチレングリコール等を使用することもできる。

## 【 0 0 8 1 】

上記水溶性ポリマの化合物を使用するときは、適用する基板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は望ましくないため、酸又はそのアンモニウム塩が望ましい。

## 【 0 0 8 2 】

上記水溶性ポリマの化合物の中でも、高平坦化が可能である点で、プルラン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

## 【 0 0 8 3 】

(水)

CMP研磨液は、水を含有してもよい。水としては、特に制限はないが、脱イオン水、超純水が好ましい。水の含有量は、他の含有成分の含有量の残部でよく、特に限定されない。

## 【 0 0 8 4 】

(pH)

CMP研磨液のpHは、パラジウム層のCMP研磨速度が大きくなる観点から、7以下である。所定のCMPによる研磨速度が確保できる傾向があり、実用的な研磨液となりうる観点から、pHは1以上、又は、7以下が好ましく、7未満がより好ましい。pHは、1～5が更に好ましく、1～4が特に好ましい。

## 【 0 0 8 5 】

CMP研磨液のpHは、pHメーター（例えば、株式会社堀場製作所製のF - 5 1（商品名））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pH6.86（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。

## 【 0 0 8 6 】

(研磨方法)

以上説明したCMP研磨液を用いることで、パラジウム層及び下地金属層を有する基板の研磨が可能となる。即ち、基板と研磨布との間に、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、基板を研磨布で研磨する研磨工程を備える、基板の研磨方法が提供される。研磨工程では、例えば、パラジウム層及び下地金属層が表面（被研磨面）に露出した基板の当該表面を研磨する。

## 【 0 0 8 7 】

本実施形態の研磨方法では、研磨工程の前に、1, 2, 4 - トリアゾールと、リン酸類と、酸化剤と、砥粒とを少なくとも配合してCMP研磨液を得る研磨液調製工程を備えていてもよい。研磨液調製工程では、有機溶媒を配合してCMP研磨液を得ることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0088】

この研磨方法を適用するに当たり、基板の被研磨面を研磨定盤の研磨布に押しあて、本実施形態のCMP研磨液を被研磨面と研磨布との間に供給しながら、基板の裏面（被研磨面と反対の面）に所定の圧力を加えた状態で、基板を研磨定盤に対して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。

## 【0089】

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られており、研磨布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。

10

## 【0090】

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。研磨布に押しあてた基板へ加える圧力（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、6～50kPaであることがより好ましい。本実施形態のCMP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。

## 【0091】

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好ましい。この供給量としては、研磨布の表面が常に研磨液で覆われている（湿潤状態にある）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。

20

## 【0092】

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（パラジウムを含有する層をいう）及び下地金属層を有する基板である。本実施形態のCMP研磨液は、シリコン等の半導体ウエハ上に、少なくとも絶縁膜層、下地金属層、ニッケル層（ニッケルを含有する層をいう）、パラジウム層がこの順に形成された基板に対しても好適である。

## 【0093】

パラジウム層を形成する材料としては、パラジウム、パラジウム合金、その他のパラジウム化合物から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

30

## 【0094】

ニッケル層を形成する材料としては、ニッケル、ニッケル合金、その他のニッケル化合物から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

## 【0095】

下地金属層は、層間絶縁膜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、主として窒化タンタル等のタンタル化合物が用いられるが、他の材料としてタンタル、タンタル合金等、チタン、チタン合金、窒化チタン等のチタン化合物、タンゲステン、窒化タンゲステン、タンゲステン合金等のタンゲステン化合物等が挙げられる。

40

## 【0096】

絶縁膜層は、SiO<sub>2</sub>膜、SiN膜等の無機絶縁膜、オルガノシリケートガラス、全芳香環系Low-k膜等のLow-k膜等が挙げられる。

## 【0097】

以下、図面を参照しながらCMP研磨液を用いる研磨方法を説明する。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上記研磨方法が適用される。

## 【0098】

図1(a)に示す基板は、シリコンウエハ1と、シリコンウエハ1上に形成されると共

50

に表面に凹凸を有する絶縁膜 2 と、絶縁膜 2 の表面に追従するように当該表面を被覆する下地金属層 3 と、下地金属層 3 上に形成されたアンダーバリアメタル層 4 と、を備えている。尚、このアンダーバリアメタル層 4 がパラジウム層に相当する。下地金属層 3 の形成は、シリコンウエハ 1 へのアンダーバリアメタル層 4 の成分の拡散抑制や、シリコンウエハ 1 とアンダーバリアメタル層 4 の密着性向上を目的として行なわれる。

【0099】

まず、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研磨液を用いてこのような基板のアンダーバリアメタル層 4 を研磨する。即ち、アンダーバリアメタル層 4 と研磨布の間に、上記CMP研磨液を供給しながら、基板を研磨布で研磨し、絶縁膜 2 の凸部上に形成されたアンダーバリアメタル層 4 を除去して、絶縁膜 2 の凸部上に位置する下地金属層 3、及び絶縁膜 2 の凹部の外周部を埋め込んでいるアンダーバリアメタル層 4 を表面に露出させる。

10

【0100】

次に、本実施形態のCMP研磨液を用いて、表面に露出した下地金属層 3 及びアンダーバリアメタル層 4 を研磨する。即ち、露出した基板の表面と研磨布の間に、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、基板を研磨布で研磨し、下地金属層 3 及びアンダーバリアメタル層 4 を除去して、絶縁膜 2 の凸部を露出させる。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。

20

【0101】

次に、絶縁膜 2 の凹部上に形成されたアンダーバリアメタル層 4 が露出するように、アンダーバリアメタル層 4 が除去された絶縁膜 2 の凸部上に、公知の方法でレジストパターン 5 を形成する。図 1 (c) は、レジストパターン 5 が形成された基板を示す断面図である。

30

【0102】

次に、電界メッキ法等の方法により、レジストパターン 5 が形成された基板における凹部に、突起電極 6 を形成し、絶縁膜 2 の表面から突出させる。図 1 (d) は、突起電極 6 が形成された基板を示す断面図である。

40

【0103】

最後に、レジストパターン 5 を除去することにより、シリコンウエハ 1 上に突起電極 6 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 6 を有する基板を示す断面図である。尚、突起電極 6 としては、一般的に金、銀、銅、ニッケルや半田等の材料が用いられる。

50

【0104】

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上記研磨方法が適用される。但し、図 2 においては、研磨方法適用前の基板 (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、先に図 1 を用いて説明した第 1 実施形態と同様に行なわれる。

60

【0105】

図 2 (a) に示す基板は、シリコンウエハ 1 と、シリコンウエハ 1 上に形成されると共に表面に凹凸を有する絶縁膜 2 と、絶縁膜 2 の表面に追従するように当該表面上に形成された下地金属層 3 と、下地金属層 3 上に形成された第 1 のアンダーバリアメタル層 4 a と、第 1 のアンダーバリアメタル層 4 a 上に形成された第 2 のアンダーバリアメタル層 4 b とを備えている。尚、この第 1 のアンダーバリアメタル層 4 a 又は第 2 のアンダーバリアメタル層 4 b がパラジウム層に相当する。

【0106】

このような基板の下地金属層 3、第 1 のアンダーバリアメタル層 4 a、及び第 2 のアンダーバリアメタル層 4 b を、本実施形態のCMP研磨液を用いて研磨する。即ち、第 2 の

70



アンダーバリアメタル層 4 b と研磨布の間に、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、基板を研磨布で研磨して、絶縁膜 2 の凸部を露出させる。このような研磨により、絶縁膜 2 の凸部上に形成された下地金属層 3、第 1 のアンダーバリアメタル層 4 a、及び第 2 のアンダーバリアメタル層 4 b が除去される。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、シリコンウエハ 1 上に突起電極 6 が形成された基板を得ることができる。

【0107】

図 2 における第 1 のアンダーバリアメタル層 4 a をニッケル層、第 2 のアンダーバリアメタル層 4 b 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 3 に示す。

10

【0108】

図 3 ( a ) に示す基板は、シリコン基板 1 1 上に設けられた絶縁膜 1 2 の凹凸部上に、下地金属層 1 3、ニッケル層 1 4 及びパラジウム層 1 5 がこの順に形成されてなるものである。本実施形態のCMP研磨液を用いて、下地金属層 1 3、ニッケル層 1 4 及びパラジウム層 1 5 を研磨し、図 3 ( b ) に示すように、絶縁膜 1 2 の凸部を露出させることができる。

【0109】

CMP研磨液を用いる研磨方法の他の例としては、絶縁膜 1 2 の凸部上に存在するパラジウム層 1 5 を研磨してニッケル層 1 4 を露出させる第 1 の研磨工程と、絶縁膜 1 2 の凸部上に存在する下地金属層 1 3、ニッケル層 1 4、及び絶縁膜 1 2 の凹部の外周部を埋め込んでいるパラジウム層 1 5 を研磨して、絶縁膜 1 2 の凸部を露出させる第 2 の研磨工程とを含む研磨方法であって、この 2 つの研磨工程のうち少なくとも一方の研磨工程で、CMP研磨液を用いる方法が挙げられる。

20

【実施例】

【0110】

以下、実施例により本発明を説明する。尚、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0111】

実施例 1、2 及び比較例 1 ~ 20 で用いるCMP研磨液は、CMP研磨液の全質量基準で、表 1 ~ 3 に示す砥粒を総量で 5 質量%、酸化剤として 30% 過酸化水素水を 10 質量%、酸化金属溶解剤としてリン酸を 5 質量%、有機溶媒としてプロピレングリコールを 5 質量%、錯化剤として 1, 2, 4 - トリアゾールを 0.5 質量%、残部に純水を含有するように調製した。

30

【0112】

尚、砥粒としては下記のものを用意した。

砥粒 A : 平均一次粒子径 35 nm、平均二次粒子径 67 nm のコロイダルシリカ

砥粒 B : 平均一次粒子径 55 nm、平均二次粒子径 114 nm のコロイダルシリカ

砥粒 C : 平均一次粒子径 19 nm、平均二次粒子径 29 nm のコロイダルシリカ

砥粒 D : 平均一次粒子径 35 nm、平均二次粒子径 55 nm のコロイダルシリカ

砥粒 E : 平均一次粒子径 12 nm、平均二次粒子径 23 nm のコロイダルシリカ

砥粒 F : 平均一次粒子径 15 nm、平均二次粒子径 39 nm のコロイダルシリカ

砥粒 G : 平均一次粒子径 24 nm、平均二次粒子径 64 nm のコロイダルシリカ

砥粒 H : 平均一次粒子径 31 nm、平均二次粒子径 87 nm のコロイダルシリカ

40

【0113】

また、前記砥粒 A ~ H のうちいくつかを用いて、スルホン酸によりアニオン改質された砥粒、アルミン酸によりアニオン改質された砥粒、アミノ基によりカチオン改質された砥粒を作製した。

【0114】

50

表面が改質された砥粒の平均一次粒子径及び平均二次粒子径を以下のようにして測定した。

(平均一次粒子径)

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し、これをユアサイオニクス株式会社製、BET比表面積測定装置(商品名:オートソープ6)を用いてBET比表面積を測定し、平均一次粒子径を算出した。

【0115】

(平均二次粒子径)

平均二次粒子径は、砥粒が水に分散した分散液をサンプルとして用いて以下のように測定した。具体的には、先ず、前記砥粒を含む分散液(媒体:水)を砥粒濃度12質量%になるように調整したサンプルを調製し、前記サンプル4gに0.3質量%クエン酸50mlを加え、軽く振とうしたものを測定用試料とした。この測定用試料を粒径測定装置(大塚電子株式会社製、商品名:ELS-8000)を用いて測定し、得られた平均粒子径の値を平均二次粒子径とした。

10

【0116】

(pH)

CMP研磨液の測定温度を $25 \pm 5$ とし、株式会社堀場製作所製、商品名:F-51を用いてpHを測定した。

【0117】

(ゼータ電位)

Marvern Instruments社製のゼータ電位測定装置「Zetasizer 3000 HSA(商品名)」を用いて砥粒のゼータ電位を測定した。なお、CMP研磨液が2種の砥粒を含有する場合は、一方の砥粒を5質量%、30%過酸化水素水を10質量%、リン酸を5質量%、プロピレングリコールを5質量%、1,2,4-トリアゾールを0.5質量%、残部に純水を含有する混合物を2種の砥粒のそれぞれについて調製し、その混合物中の砥粒のゼータ電位を測定した。

20

【0118】

上記で調製した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。

(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0.3 $\mu$ mのパラジウム層をスパッタ法で形成したシリコン基板、及び、厚さ0.2 $\mu$ mの窒化タンタル層をスパッタ法で形成したシリコン基板

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、商品名:IC1000)

研磨圧力:29.4kPa(4psi)

基板と研磨定盤との相対速度:68m/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。

30

【0119】

(研磨品評価項目)

研磨速度:研磨前後での被研磨膜の膜厚差を電気抵抗値から換算して、上記条件で研磨及び洗浄したパラジウム層及び窒化タンタル層の研磨速度を下記式より求めた。但し、比較例18,19については、パラジウム層の研磨速度のみ算出した。パラジウム研磨速度の目標値は70nm/min以上であり、窒化タンタル研磨速度の目標値は120nm/min以上である。

40

(PdRR) = (研磨前後でのパラジウム層の膜厚差) / (研磨時間(分))

(TaNR) = (研磨前後での窒化タンタル層の膜厚差) / (研磨時間(分))

【0120】

(凝集沈降の有無)

50

室温（30℃）で6ヶ月間保管した場合の凝集沈降の有無を調べる加速試験として、60℃に設定した恒温槽において、容器（外壁が透明なもの）に入れた研磨液を2週間静置した後の凝集沈降を目視により確認した。砥粒の凝集沈降が確認されない場合を好ましいものと評価した。

## 【0121】

実施例1、2及び比較例1～20におけるパラジウム研磨速度、窒化タンタル研磨速度、凝集沈降の有無等を表1～3に示す。尚、表1～3中、砥粒種の上付き記号は下記のものを示す。

0：表面改質をしていない砥粒

- 1：スルホン酸によりアニオン改質された砥粒

- 2：アルミン酸によりアニオン改質された砥粒

+：アミノ基によりカチオン改質された砥粒

## 【0122】

## 【表1】

No.	実施例1		実施例2		比較例1	比較例2		比較例3	比較例4
	A <sup>0</sup>	A <sup>-1</sup>	A <sup>0</sup>	A <sup>-1</sup>	A <sup>0</sup>	A <sup>0</sup>	A <sup>-1</sup>	A <sup>-1</sup>	A <sup>-2</sup>
砥粒種 (質量%)	3.75	1.25	2.50	2.50	5.00	1.25	3.75	5.00	5.00
アニオン改質された 砥粒の割合(質量%)	25		50		0	75		100	100
平均一次粒子径(nm)	35	34	35	34	35	35	34	34	35
平均二次粒子径(nm)	67	71	67	71	67	67	71	71	69
会合度(-)	1.9	2.1	1.9	2.1	1.9	1.9	2.1	2.1	2.0
改質方法	-	スルホン酸	-	スルホン酸	-	-	スルホン酸	スルホン酸	アルミン酸
研磨液中の単一砥粒の ゼータ電位(mV)	+2.0	-30.7	+2.0	-30.7	+2.0	+2.0	-30.7	-30.7	-4.0
研磨液中で混合した砥粒の ゼータ電位(mV)	-7.3		-11.1		+2.0	-20.4		-30.7	-4.0
pH	1.5		1.5		1.5	1.5		1.5	1.5
PdRR(nm/min)	73		76		71	86		88	81
TaNRR(nm/min)	165		125		170	106		106	140
凝集沈降の有無	無		無		有	無		無	有

## 【0123】

## 【表2】

No.	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
砥粒種 (質量%)	A <sup>+</sup> 5.00	B <sup>0</sup> 5.00	B <sup>-1</sup> 5.00	C <sup>0</sup> 5.00	D <sup>0</sup> 5.00	D <sup>-1</sup> 5.00	E <sup>0</sup> 5.00	F <sup>+</sup> 5.00
アニオン改質された 砥粒の割合(質量%)	0	0	100	0	0	100	0	0
平均一次粒子径(nm)	37	55	54	19	35	35	12	14
平均二次粒子径(nm)	68	114	115	29	55	56	23	36
会合度(-)	1.8	2.1	2.1	1.5	1.6	1.6	1.9	2.6
改質方法	アミノ基	-	スルホン酸	-	-	スルホン酸	-	アミノ基
研磨液中の単一砥粒の ゼータ電位(mV)	+18.8	+1.3	-28.9	0.0	+1.5	-27.9	-10.3	+8.4
研磨液中で混合した砥粒の ゼータ電位(mV)	+18.8	+1.3	-28.9	0.0	+1.5	-27.9	-10.3	+8.4
pH	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
PdRR(nm/min)	66	74	83	37	27	27	30	62
TaNRR(nm/min)	227	176	111	-	119	41	182	178
凝集沈降の有無	有	有	有	無	有	無	無	有

## 【0124】

10

20

30

40

【表 3】

No.	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
砥粒種 (質量%)	F <sup>0</sup> 5.00	F <sup>2</sup> 5.00	F <sup>1</sup> 5.00	G <sup>0</sup> 5.00	G <sup>2</sup> 5.00	H <sup>0</sup> 5.00	H <sup>2</sup> 5.00	H <sup>1</sup> 5.00
アニオン改質された 砥粒の割合(質量%)	0	100	100	0	100	0	100	100
平均一次粒子径(nm)	15	14	14	24	23	31	29	27
平均二次粒子径(nm)	39	35	34	64	62	87	80	77
会合度(-)	2.6	2.5	2.4	2.7	2.7	2.8	2.8	2.9
改質方法	-	アルミン酸	スルホン酸	-	アルミン酸	-	アルミン酸	スルホン酸
研磨液中の単一砥粒の ゼータ電位(mV)	+5.3	+1.4	-15.0	+0.5	-2.1	+0.7	-2.1	-28.5
研磨液中で混合した砥粒の ゼータ電位(mV)	+5.3	+1.4	-15.0	+0.5	-2.1	+0.7	-2.1	-28.5
pH	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
PdRR(nm/min)	66	69	70	60	64	32	43	70
TaRRR(nm/min)	151	141	45	146	130	-	-	115
凝集沈降の有無	無	無	無	有	有	有	有	無

10

## 【0125】

以下、表1～3に示す結果について詳しく説明する。実施例1、2では、比較例1～20と同一の酸化剤、酸化金属溶解剤、錯化剤を添加している。酸化剤として30%過酸化水素水を10質量%、酸化金属溶解剤としてリン酸を5質量%、更に錯化剤として1,2,4-トリアゾールを0.5質量%添加している。

## 【0126】

実施例1のCMP研磨液は、砥粒として、表面がアニオン改質されていない平均二次粒子径67nm、会合度1.9、pH1.5においてゼータ電位が2.0mVの砥粒A<sup>0</sup>と、表面がアニオン改質された平均二次粒子径71nm、会合度2.1、pH1.5においてゼータ電位が-30.7mVの砥粒A<sup>-1</sup>を用いて、砥粒A<sup>-1</sup>の含有量が砥粒全量に対し25%になるように、CMP研磨液の全質量基準で1.25質量%添加したものである。

20

## 【0127】

実施例1は、パラジウム研磨速度が、73nm/minと目標値である70nm/minを超え、窒化タンタル研磨速度が、165nm/minと目標値である120nm/minを越え、砥粒が凝集沈降しないことが確認された。

## 【0128】

実施例2のCMP研磨液は、砥粒として、表面がアニオン改質されていない平均二次粒子径67nm、会合度1.9、pH1.5においてゼータ電位が2.0mVの砥粒A<sup>0</sup>と、表面がアニオン改質された平均二次粒子径71nm、会合度2.1、pH1.5においてゼータ電位が-30.7mVの砥粒A<sup>-1</sup>を用いて、砥粒A<sup>-1</sup>の含有量が砥粒全量に対し50%になるように、CMP研磨液の全質量基準で2.5質量%添加したものである。

30

## 【0129】

実施例2は、パラジウム研磨速度が、76nm/minと目標値である70nm/minを超え、窒化タンタル研磨速度が、125nm/minと目標値である120nm/minを越え、砥粒が凝集沈降しないことが確認された。

40

## 【0130】

比較例1～20では、平均二次粒子径、会合度、pH1.5におけるゼータ電位が異なる砥粒A～Hを用いている。表1～3に示すように比較例1～20では、パラジウム研磨速度、窒化タンタル研磨速度、凝集沈降の有無のいずれか1つ以上が目標値を満たすことができなかった。

## 【0131】

本発明のCMP研磨液及びこのCMP研磨液を用いた研磨方法によれば、下地金属層の研磨速度を維持しつつ従来の研磨液を用いた場合よりもパラジウム層の研磨速度を向上させると共に、砥粒の凝集沈降を抑制することができるだけでなく、窒化タンタルの研磨速度を所望の研磨速度で研磨することができる。

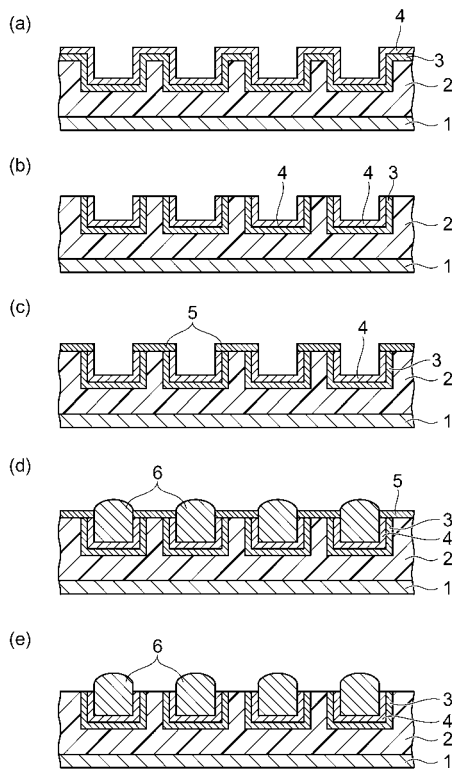
50

【符号の説明】

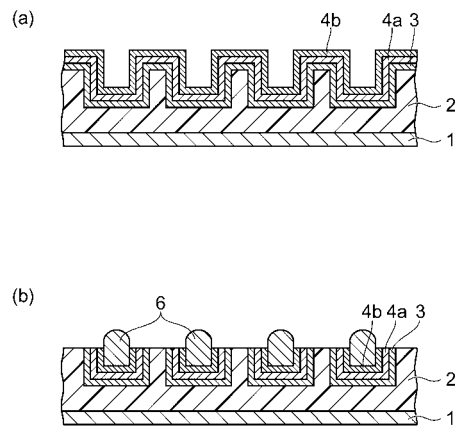
【0132】

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

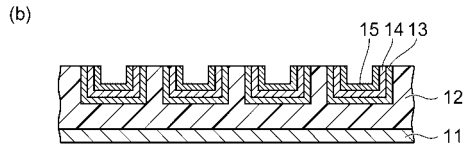
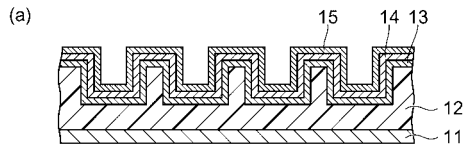
【図1】



【図2】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 安西 創

茨城県日立市東町四丁目1番1号 日立化成工業株式会社内

Fターム(参考) 3C058 AA07 CB03 CB10 DA02 DA12 DA17

5F057 AA14 AA28 BB31 DA03 EA01 EA06 EA07 EA08 EA09 EA17

EA22 EA23 EA24 EA25 EA29 EA32