

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年1 月26 日 (26.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/009160 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/013283
- (22) 国際出願日: 2005 年7 月20 日 (20.07.2005)
- (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2004-216039 2004 年7 月23 日 (23.07.2004) 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 CO., 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): 深沢 正人 (FUKA-SAWA, Masato). 小山 直之 (KOYAMA, Naoyuki). 倉田 靖 (KURATA, Yasushi). 芳賀 浩二 (HAGA, Kouji). 阿久津 利明 (AKUTSU, Toshiaki). 大槻 裕人 (OOT-SUKI, Yuuto).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2 番8 号 虎ノ門琴平タワー 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CMP POLISHING AGENT AND METHOD FOR POLISHING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: CMP 研磨剤及び基板の研磨方法

(57) Abstract: Disclosed is a CMP polishing agent containing cerium oxide particles, a dispersing agent, a water-soluble polymer and water wherein the water-soluble polymer is composed of a polymer which is obtained by polymerizing a monomer containing at least either of a carboxylic acid having an unsaturated double bond and a salt thereof while using at least either of a cationic azo compound and a salt thereof as a polymerization initiator. Such a polishing agent enables to perform polishing efficiently and uniformly at high speed without producing scratches in CMP processes for planarization of interlayer insulating films, BPSG films and insulating films for shallow trench isolation. In addition, this polishing agent makes the process control for polishing easier. Also disclosed is a polishing method.

(57) 要約: 本発明は、酸化セリウム粒子、分散剤、水溶性高分子及び水含有し、前記水溶性高分子が、カチオン性アゾ化合物及びその塩の少なくとも一方を重合開始剤として用い、不飽和二重結合を有するカルボン酸及びその塩の少なくとも一方を含む単量体が重合してなる重合体であるCMP研磨剤に関する。これにより、層間絶縁膜、BPSG膜、シャロートレンチ分離用絶縁膜を平坦化するCMP技術において、研磨を研磨傷なく、効率的、高速、均一にかつ研磨プロセス管理も容易に、行うことができる研磨剤及び研磨方法を提供する。

WO 2006/009160 A1

明 細 書

CMP研磨剤及び基板の研磨方法

技術分野

- [0001] 本発明は、半導体素子製造技術である、基板表面の平坦化工程、特に、層間絶縁膜、BPSG (ボロン、リンをドープした二酸化珪素膜) 膜の平坦化工程、シャロートレンチ分離の形成工程等において使用されるCMP研磨剤及びこのCMP研磨剤を使用した基板の研磨方法に関する。

背景技術

- [0002] 現在のULSI半導体素子製造工程では、高密度・微細化のための加工技術が研究開発されている。その一つであるCMP (ケミカルメカニカルポリッシング: 化学機械研磨) 技術は、半導体素子の製造工程において、層間絶縁膜の平坦化、シャロートレンチ素子分離形成、プラグ及び埋め込み金属配線形成等を行う際に必須の技術となってきた。
- [0003] 従来、半導体素子の製造工程において、プラズマ-CVD、低圧-CVD等の方法で酸化珪素絶縁膜等の無機絶縁膜層が形成される。この無機絶縁膜層を平坦化するための化学機械研磨剤としてフュームドシリカ系の研磨剤が一般的に検討されている。フュームドシリカ系の研磨剤は、四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長させ、pH調整を行って製造している。しかしながら、このような研磨剤は、研磨速度が低いという技術課題がある。
- [0004] また、デザインルール0.25 μ m以降の世代では、集積回路内の素子分離にシャロートレンチ分離が用いられている。シャロートレンチ分離では、基板上に成膜した余分の酸化珪素膜を除くためにCMPが使用され、研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に研磨速度の遅いストップ膜が形成される。ストップ膜には窒化珪素などが使用され、酸化珪素膜とストップ膜との研磨速度比が大きいことが望ましい。従来のコロイダルシリカ系の研磨剤は、上記の酸化珪素膜とストップ膜の研磨速度比が3程度と小さく、シャロートレンチ分離用としては実用に耐える特性を有していなかった。
- [0005] 一方、フォトマスクやレンズ等のガラス表面研磨剤として、酸化セリウム研磨剤が用

いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、したがって、研磨表面に傷が入りにくいことから、仕上げ鏡面研磨に有用である。また、シリカ研磨剤に比べ、研磨速度が速い利点がある。近年、高純度酸化セリウム砥粒を用いた半導体用CMP研磨剤が使用されている。例えば、その技術は日本国特開平10-106994号公報に開示されている。

- [0006] また、酸化セリウム研磨液の研磨速度を制御し、グローバルな平坦性を向上させるために添加剤を加えることが知られている。例えば、この技術は日本国特開平8-22970号公報に開示されている。

発明の開示

- [0007] しかしながら、上記のような酸化セリウムを用いた研磨剤は、研磨プロセスの管理と高速研磨との両立が容易でないという問題がある。本発明は、層間絶縁膜、BPSG膜、シャロートレンチ分離用絶縁膜を平坦化するCMP技術において、酸化珪素膜等の研磨を研磨傷なく、高速に、かつプロセス管理も容易に行うことができる研磨剤および研磨方法を提供するものである。
- [0008] 本発明は、(1)酸化セリウム粒子、分散剤、水溶性高分子および水を含有し、前記水溶性高分子が、カチオン性アゾ化合物およびその塩の少なくとも一方を重合開始剤として、不飽和二重結合を有するカルボン酸およびその塩の少なくとも一方を含む単量体が重合してなる重合体であるCMP研磨剤に関する。
- [0009] 本発明は、(2)前記水溶性高分子の配合量が、CMP研磨剤100重量部に対して0.01重量部以上5重量部以下である前記(1)記載のCMP研磨剤に関する。
- [0010] 本発明は、(3)前記水溶性高分子の重量平均分子量が200以上50,000以下である前記(1)又は(2)記載のCMP研磨剤に関する。
- [0011] 本発明は、(4)前記酸化セリウム粒子の平均粒径が1nm以上400nm以下である前記(1)～(3)のいずれか記載のCMP研磨剤に関する。
- [0012] 本発明は、(5)前記酸化セリウム粒子の配合量が、CMP研磨剤100重量部に対して0.1重量部以上5重量部以下である前記(1)～(4)のいずれか記載のCMP研磨剤に関する。
- [0013] 本発明は、(6)pHが4.5以上6.0以下である前記(1)～(5)のいずれか記載のC

MP研磨剤に関する。

[0014] 本発明は、(7)被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、前記(1)～(6)のいずれか記載のCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法に関するものである。

[0015] 本発明により、層間絶縁膜、BPSG膜、シャロートレンチ分離用絶縁膜等を平坦化するCMP技術において、酸化珪素膜等の研磨を研磨傷なく、高速に、均一に、かつプロセス管理も容易に行うことができる研磨剤および研磨方法を提供することができる。

[0016] 本願の開示は、2004年7月23日に出願された特願2004-216039号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、しょう酸塩のセリウム化合物を酸化することによって得られる。TEOS-CVD法等で形成される酸化珪素膜の研磨に使用する酸化セリウム研磨剤は、粒子の結晶子径が大きく、かつ結晶ひずみが少ないほど、すなわち結晶性が良いほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、その製造方法を限定するものではないが、酸化セリウム結晶子径は5nm以上300nm以下であることが好ましい。また、半導体素子の製造に係る研磨に使用することから、アルカリ金属及びハロゲン類の含有率は酸化セリウム粒子中10ppm以下に抑えることが好ましい。

[0018] 本発明において、酸化セリウム粉末を作製する方法として焼成または過酸化水素等による酸化法が使用できる。焼成温度は350℃以上900℃以下が好ましい。

[0019] 上記の方法により製造された酸化セリウム粒子は凝集しているため、機械的に粉碎することが好ましい。粉碎方法として、ジェットミル等による乾式粉碎や遊星ビーズミル等による湿式粉碎方法が好ましい。ジェットミルは、例えば化学工学論文集第6巻第5号(1980)527～532頁に説明されている。

[0020] このような酸化セリウム粒子を主な分散媒である水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他にホモジナイザ、超音波分散機、湿式ボールミル等

を用いることができる。

- [0021] 上記の方法により分散された酸化セリウムをさらに微粒子化する方法として、酸化セリウム分散液を長時間静置させて大粒子を沈降させ、上澄みをポンプで汲み取ることによる沈降分級法が用いられる。他に、分散媒中の酸化セリウム粒子同士を高圧力で衝突させる高圧ホモジナイザを使用する方法も使用される。
- [0022] こうして作製された、CMP研磨剤中の酸化セリウム粒子の平均粒径は、1～400nmであることが好ましい。より好ましくは1～300nmであり、さらに好ましくは1～200nmである。酸化セリウム粒子の平均粒径が1nm未満であると研磨速度が低くなる傾向が、400nmを超えると研磨する膜に傷がつきやすくなる傾向がある。本発明で、酸化セリウム粒子の平均粒径とは、レーザ回折式粒度分布計で測定したD50の値(体積分布のメジアン径、累積中央値)をいう。
- [0023] 本発明におけるCMP研磨剤は、例えば、上記の特徴を有する酸化セリウム粒子と分散剤と水を配合して粒子を分散させ、さらに水溶性高分子を添加することによって得られる。酸化セリウム粒子の濃度はCMP研磨剤100重量部当たり0.1重量部以上5重量部以下の範囲が好ましい。より好ましくは0.2重量部以上2重量部以下であり、さらに好ましくは0.5重量部以上1.5重量部以下である。濃度が低すぎると研磨速度が低くなる傾向が、高すぎると凝集する傾向があるためである。
- [0024] 分散剤として、例えば、水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性両性分散剤等が挙げられる。また、共重合成分としてアクリル酸アンモニウム塩を含む高分子分散剤が好ましい。例えば、ポリアクリル酸アンモニウム、アクリル酸アミドとアクリル酸アンモニウムの共重合体等が挙げられる。
- [0025] さらに、共重合成分としてアクリル酸アンモニウム塩を含む高分子分散剤の少なくとも1種類と、水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性両性分散剤から選ばれた少なくとも1種類とを含む2種類以上の分散剤を併用してもよい。半導体素子の製造に係る研磨に使用することから、分散剤中のナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属及びハロゲン、イオウの含有率は10ppm以下に抑えることが好ましい。
- [0026] 水溶性陰イオン性分散剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリ

ル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、特殊ポリカルボン酸型高分子分散剤等が挙げられる。

[0027] 水溶性非イオン性分散剤としては例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アルキルアルカノールアミド等が挙げられる。

[0028] 水溶性陽イオン性分散剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられる。

[0029] 水溶性両性分散剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

[0030] これらの分散剤添加量は、スラリー状の研磨剤中の粒子の分散性及び沈降防止、さらに研磨傷と分散剤添加量との関係から酸化セリウム粒子100重量部に対して、0.01重量部以上10重量部以下の範囲が好ましい。分散剤の分子量は、100～50,000が好ましく、1,000～10,000がより好ましい。分散剤の分子量が100未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られにくく、分散剤の分子量が50,000を超えた場合は、粘度が高くなり、CMP研磨剤の保存安定性が低下する場合があるからである。

[0031] また、本発明における水溶性高分子は、カチオン性アゾ化合物及びその塩の少な

くとも一方を重合性開始剤として用い、不飽和二重結合を有するカルボン酸およびその塩の少なくとも一方を含むモノマのラジカル重合によって得られる重合体であって、該重合体は共重合体であっても良い。

[0032] 不飽和二重結合を有するカルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、チグリック酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルコン酸等が挙げられ、これらは二種類以上を併用することもできる。またこれらカルボン酸の塩としてはアンモニウム塩、カリウム塩、アルキルアミン塩等が挙げられる。

[0033] また、前記重合体は、前記カルボン酸および／またはその塩が、 $C_1 \sim C_{18}$ のアクリル酸エステル、 $C_1 \sim C_{18}$ のメタクリル酸エステル、アクリルアミド、ビニルアルコール、アクリロニトリル、ビニルピロリドン、ビニルピリジン等のラジカル重合可能なモノマと共重合したものでもよい。

[0034] 本発明におけるカチオン性アゾ化合物及びその塩としては、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]硫酸塩水和物、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-アミノプロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミドオキシム)、等が挙げられる。これらは二種類以上を併用することも可能であり、また酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の有機酸塩やりん酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、ふっ化水素酸等の無機酸塩も使用できる。

[0035] 重合時の溶媒としては特に制限は無いが、水、メタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール等の C_1 から C_4 のアルコール等が好ましく、これらを併用してもよい。

[0036] こうして得られた前記水溶性高分子の重量平均分子量は、200以上50,000以下の範囲が好ましく、300以上20,000以下の範囲がより好ましく、500以上10,000以

下の範囲が最も好ましい。分子量が200未満の場合は、十分な平坦化特性が得られにくく、分子量が50,000を超えた場合は、酸化セリウム粒子の凝集が起こる場合があるからである。またメルカプトエタノール等のメルカプト化合物系分子量調節剤を使用してもよい。本発明における水溶性高分子の配合量は、CMP研磨剤100重量部に対して、0.01重量部以上5重量部以下の範囲が好ましく、0.05重量部以上3重量部以下の範囲がさらに好ましく、0.1重量部以上1重量部以下の範囲が最も好ましい。添加量が少なすぎると高平坦化特性が得られにくく、多すぎると酸化セリウム粒子の凝集が起こる傾向がある。

[0037] また、本発明の研磨剤は他の水溶性高分子を併用してもよい。他の水溶性高分子としては、特に制限はなく、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の多糖類；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；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のビニル系ポリマー等が挙げられる。これら水溶性高分子の重量平均分子量は500以上が好ましい。また、これらの配合量はCMP研磨剤100重量部に対して、0.01重量部以上5重量部以下の範囲が好ましい。

[0038] 本発明の研磨剤は、酸化セリウム粒子、分散剤、及び水からなる酸化セリウムスラリーと、水溶性高分子及び水を含む添加液とを分けた二液式CMP研磨剤として保存しても、また予め水溶性高分子が含まれた研磨剤として保存しても、安定した特性が得られる。酸化セリウムスラリーと添加液とを分けた二液式研磨剤として保存する場合、これら二液の配合を任意に変えられることにより平坦化特性と研磨速度の調整が可能となる。二液式研磨剤で研磨する場合、添加液は、酸化セリウムスラリーと別々の配管で送液し、これらの配管を合流させて供給配管出口の直前で混合して研磨定盤上に供給する方法か、研磨直前に酸化セリウムスラリーと混合する方法がとられる。

[0039] 本発明におけるCMP研磨剤は所望のpHに調整して研磨に供される。pH調整剤に制限はないが、半導体研磨に使用される場合にはアルカリ金属類よりも、アンモニア水、酸成分が好適に使用される。pH調整は予めアンモニアで部分的に中和され

た前記水溶性高分子のアンモニウム塩を使用することができる。CMP研磨剤のpHは4.5以上、pH6.0以下が好ましく、pH4.8以上、pH5.6以下がより好ましい。pHが低すぎると研磨速度が低下する傾向が、高すぎると平坦性が低下する傾向がある。

[0040] 本発明においてCMP研磨剤のpHは、pHメータ(例えば、横河電機株式会社製のModel PH81)で測定した。標準緩衝液(フタル酸塩pH緩衝液pH:4.21(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研磨剤に入れて、2分以上経過して安定した後の値を測定した。

[0041] 本発明の研磨方法は、被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押し当て加圧し、上記本発明のCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨することを特徴とする。

[0042] 基板として、半導体素子製造に係る基板、例えば回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に無機絶縁層が形成された基板が挙げられる。そして、被研磨膜は、前記無機絶縁層、例えば酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層及び酸化珪素膜層等が挙げられる。このような半導体基板上に形成された酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層を上記CMP研磨剤で研磨することによって、酸化珪素膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面とすることができる。また、シャロートレンチ分離にも使用できる。シャロートレンチ分離に使用するためには、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比、酸化珪素膜研磨速度／窒化珪素膜研磨速度が10以上であることが好ましい。この比が10未満では、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の差が小さく、シャロートレンチ分離をする際、所定の位置で研磨を停止しにくくなるためである。この比が10以上の場合は窒化珪素膜の研磨速度がさらに小さくなって研磨の停止が容易になり、シャロートレンチ分離により好適である。また、シャロートレンチ分離に使用するためには、研磨時に傷の発生が少ないことが好ましい。

[0043] 以下、無機絶縁層が形成された半導体基板の場合を例に挙げて研磨方法を説明する。

[0044] 本発明の研磨方法において、研磨する装置としては、半導体基板等の被研磨膜を

有する基板を保持するホルダーと、研磨布(パッド)を貼り付け可能で、回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある研磨定盤と、を有する一般的な研磨装置が使用できる。例えば、株式会社荏原製作所製研磨装置:型番EPO-111等が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはCMP研磨剤がたまるような溝加工を施すことが好ましい。研磨条件に制限はないが、定盤の回転速度は半導体基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましく、半導体基板にかかる圧力(加工荷重)は研磨後に傷が発生しないように100kPa以下が好ましい。研磨している間、研磨布にはCMP研磨剤をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常にCMP研磨剤で覆われていることが好ましい。

[0045] 研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落として乾燥させることが好ましい。このように被研磨膜である無機絶縁層を上記研磨剤で研磨することによって、表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面が得られる。このようにして平坦化されたシャロートレンチを形成したあと、酸化珪素絶縁膜層の上に、アルミニウム配線を形成し、その配線間及び配線上に再度上記方法により酸化珪素絶縁膜を形成後、上記CMP研磨剤を用いて同様に研磨して平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数を有する半導体基板を製造することができる。

[0046] 凹凸が存在する被研磨膜(酸化珪素膜)のグローバル平坦化を達成するには、凸部が選択的に研磨されることが必要である。本発明の水溶性高分子を含有する研磨剤を用いると、酸化セリウム粒子および被研磨膜の表面に保護膜を形成する。すなわち、実効研磨荷重の小さい凹部の被研磨膜は保護されるが、実効研磨荷重の大きい凸部の被研磨膜は水溶性高分子による保護膜が排除されることで選択的に研磨される。これにより、パターン依存性の少ないグローバル平坦化が達成可能である。本発明における水溶性高分子は重合開始剤であるカチオン性アゾ化合物が末端に導入されることで、弱酸性～中性域において負に帯電した酸化珪素膜に対し、静電的に吸着する。その結果、均一かつ効率よく被研磨膜の表面に保護膜を形成し、ウエハ面内を均一に研磨可能である。

[0047] 本発明のCMP研磨剤が使用される無機絶縁膜の作製方法として、低圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。低圧CVD法による酸化珪素膜形成は、Si源としてモノシラン： SiH_4 、酸素源として酸素： O_2 を用いる。この $\text{SiH}_4 - \text{O}_2$ 系酸化反応を 400°C 以下の低温で行わせることにより得られる。場合によっては、CVD後 1000°C またはそれ以下の温度で熱処理される。高温リフローによる表面平坦化を図るためにリン:Pをドーピングするときには、 $\text{SiH}_4 - \text{O}_2 - \text{PH}_3$ 系反応ガスを用いることが好ましい。プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、Si源として SiH_4 、酸素源として N_2O を用いた $\text{SiH}_4 - \text{N}_2\text{O}$ 系ガスとテトラエトキシシラン(TEOS)をSi源に用いた $\text{TEOS} - \text{O}$ 系ガス(TEOS-プラズマCVD法)が挙げられる。基板温度は $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、反応圧力は $67 \sim 400\text{Pa}$ の範囲が好ましい。このように、本発明における酸化珪素膜にはリン、ホウ素等の元素がドーピングされていても良い。同様に、低圧CVD法による窒化珪素膜形成は、Si源としてジクロルシラン： SiH_2Cl_2 、窒素源としてアンモニア： NH_3 を用いる。この $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 - \text{NH}_3$ 系酸化反応を 900°C の高温で行わせることにより得られる。プラズマCVD法は、反応ガスとしては、Si源として SiH_4 、窒素源として NH_3 を用いた $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3$ 系ガスが挙げられる。基板温度は $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ が好ましい。

[0048] 本発明のCMP研磨剤及び研磨方法は、半導体基板に形成された酸化珪素膜だけでなく、各種半導体装置の製造プロセス等にも適用することができる。例えば、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁膜、ポリシリコン、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、TaN等を主として含有する膜、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザLED用サファイヤ基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨することができる。

実施例

[0049] 実施例1

(水溶性高分子の合成)

脱イオン水960gを3リットルの合成用フラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら90℃に昇温後、アクリル酸497gと2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]53gとをメタノール500gに溶解させたものを2時間かけてフラスコ中に注入した。その後90℃で3時間保温後、冷却して取り出し水溶性高分子溶液を得た。その不揮発分を測定したところ、25重量%であった。さらに、示差屈折計(株式会社日立製作所製型番L-3300)を備えたHPLCポンプ(株式会社日立製作所製 型番L-7100)にGPCカラム(日立化成工業株式会社製型番W550)を接続し、0.3M NaClを移動相として用い、上記で得られたポリアクリル酸の分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は5,000(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0050] (酸化セリウム粒子の作製及びCMP研磨剤の作製)

炭酸セリウム水和物40kgをアルミナ製容器に入れ、830℃で2時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約20kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行なったところ酸化セリウムであること確認した。焼成粉末粒子径は30~100 μm であった。酸化セリウム粒子粉末15kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行なった。乾式粉碎後の多結晶体の比表面積をBET法により測定した結果、9 m^2/g であった。

[0051] この酸化セリウム粉末10kgと脱イオン水39.875kgを混合し、市販のポリアクリル酸アンモニウム水溶液(重量平均分子量8000)(40重量%)125gを添加し、攪拌しながら超音波分散を行なった。超音波周波数は、400kHzで、分散時間20分で行なった。その後、10リットル容器に5kgの酸化セリウム分散液を入れて静置し、沈降分級を行なった。分級時間200時間後、容器底からの高さ110mm以上の上澄みをポンプでくみ上げた。得られた上澄みの酸化セリウム分散液を、次いで固形分濃度が5重量%になるように、脱イオン水で希釈して酸化セリウムスラリーを得た。酸化セリウムスラリー中の平均粒径を測定するため適当な濃度に希釈し、レーザ回折式粒度分布計Master Sizer Microplus(Malvern社製商品名)を用い、屈折率1.93、吸収0として、測定したところ、D50の値は170nmであった。また、原子吸光光度計AA-670G(株式会社島津製作所製型番)を用いて測定した不純物イオン(Na、K、Fe、Al、Zr、

Cu、Si、Ti)は1ppm以下であった。

- [0052] 上記合成で得たポリアクリル酸水溶液(25重量%) 36gと脱イオン水2364gを混合し、アンモニア水(25重量%)にてpH4.8に調整した。さらに上記の酸化セリウムスラリー(固形分:5重量%) 600gを添加して酸化セリウム系CMP研磨剤(固形分:1.0重量%)を作製した。この研磨剤pHは5.0であった。また、研磨剤中の粒子の平均粒径をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、D50の値は170nmであった。

- [0053] (絶縁膜層の研磨)

浅素子分離(STI)絶縁膜CMP評価用試験ウエハとして、SEMATECH製864ウエハ(ϕ 200mm)を用いた(SiN膜厚150nm、SiO₂膜厚凸部610nm、凹部610nm)。研磨装置(Applied Materials社製商品名 Mirra)の、保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに上記試験ウエハをセットし、一方、 ϕ 480mmの研磨定盤にロデール社製多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッド型番IC-1000(K溝)を貼り付けた。該パッド上に絶縁膜面を下にして前記ホルダーを載せ、さらに加工荷重としてメンブレン、リテーナリング、インナチューブ圧力をそれぞれ3.0psi、3.5psi、3.0psi(20.6Pa、24.0Pa、20.6Pa)に設定した。定盤上に上記で調製したCMP研磨剤を200ミリリットル/分の速度で滴下しながら、定盤とウエハとをそれぞれ98rpm、78rpmで作動させてSTI絶縁膜CMP評価用試験ウエハを研磨した。研磨定盤トルク電流値をモニタすることで、研磨の終点検出を行った。研磨後のウエハを純水で良く洗浄後、乾燥した。その後、光干渉式膜厚装置(ナノメトリクス社製商品名、Nanospec AFT-5100)を用いて、凹部の絶縁膜の残膜厚、凸部の絶縁膜の残膜厚、あるいはSiN膜の残膜厚を測定した。さらにVeeco社製段差計Dektak型番V200-Siを用いて、研磨後の凸部と凹部の残段差を測定した。表1に得られた各測定結果を示す。

- [0054] 実施例2

(水溶性高分子の合成)

脱イオン水960gを3リットルの合成用フラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら90℃に昇温後、アクリル酸497gと2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2

ーイル)プロパン]二硫酸塩二水和物103gとを脱イオン水500gに溶解させたものを2時間かけてフラスコ中に注入した。その後90℃で3時間保温後、冷却して取り出し水溶性高分子溶液を得た。不揮発分を測定したところ、25重量%であった。実施例1と同様に、得られた水溶性高分子の分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は3,200(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0055] (研磨剤の作製)

上記で得られたポリアクリル酸水溶液(25重量%)48gと脱イオン水2352gを混合し、アンモニア水(25重量%)にてpH5.3に調整した。さらに上記の酸化セリウムスラリー(固形分:5重量%)600gを添加し、酸化セリウム系CMP研磨剤(固形分:1.0重量%)を作製した。研磨剤pHは5.5、また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。

[0056] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様に浅素子分離(STI)絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表1に示す結果を得た。

[0057] 実施例3

(水溶性高分子の合成)

脱イオン水960gを3リットルの合成用フラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下で撹拌しながら90℃に昇温後、メタクリル酸256g、アクリル酸255g及び2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]46gを、メタノール500gに溶解させたものを2時間かけてフラスコ中に注入した。その後90℃で3時間保温後、冷却して取り出し水溶性高分子溶液を得た。その不揮発分を測定したところ、25重量%であった。実施例1と同様に、得られた水溶性高分子の分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は4,200(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0058] (研磨剤の作製)

上記で得られたポリアクリル酸-メタクリル酸共重合体水溶液(25重量%)36gと脱イオン水2364gを混合し、アンモニア水(25重量%)にてpH4.9に調整した。さらに上記の酸化セリウムスラリー(固形分:5重量%)600gを添加し、酸化セリウム系CMP研

磨剤(固形分:1.0重量%)を作製した。研磨剤pHは5.1、また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。

[0059] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様に浅素子分離(STI)絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表1に示す結果を得た。

[0060] 実施例4

(水溶性高分子の合成)

脱イオン水960gを3リットルの合成用フラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら90℃に昇温後、メタクリル酸256g、アクリル酸255g及び2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物89gを、脱イオン水500gに溶解させたものを2時間かけてフラスコ中に注入した。その後90℃で3時間保温後、冷却して取り出し水溶性高分子溶液を得た。その不揮発分を測定したところ、25重量%であった。実施例1と同様に、得られた水溶性高分子の分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は7,500(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0061] (研磨剤の作製)

上記で得られたポリアクリル酸-メタクリル酸共重合体水溶液(25重量%)30gと脱イオン水2370gを混合し、アンモニア水(25重量%)にてpH4.6に調整した。さらに上記の酸化セリウムスラリー(固形分:5重量%)600gを添加し、酸化セリウム系CMP研磨剤(固形分:1.0重量%)を作製した。研磨剤pHは4.8、また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。

[0062] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様に浅素子分離(STI)絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行い、表1に示す結果を得た。

[0063] 以上のように実施例1~4で調製した各CMP研磨剤を用いて評価用ウエハを研磨した結果、凸部は表1に示すように研磨時間200秒以内に絶縁膜を削りきり、SiN膜が露出した。また、高密度部(凸部100%)と低密度部(凸部10%)の残膜厚の差は

14nm以内であり、均一に研磨が行われていた。さらに、研磨後の段差は2～10nmであり高平坦化が達成されていた。

[0064] また、光学顕微鏡を用いて研磨後の絶縁膜表面を観察したところ、いずれの実施例においても明確な研磨傷は観察されなかった。

[0065] 比較例

(水溶性高分子の合成)

イソプロパノール480g、脱イオン水480gを3リットルの合成用フラスコに投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら75℃に昇温後、アクリル酸560gと、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル40gとをイソプロパノール500gに溶解させたものを2時間かけてフラスコ中に注入した。その後75℃で3時間保温後、冷却して取り出し水溶性高分子溶液を得た。その不揮発分を測定したところ、25重量%であった。実施例1と同様に、得られた水溶性高分子の分子量測定を行ったところ、その重量平均分子量は25,000(ポリエチレングリコール換算値)であった。

[0066] (研磨剤の作製)

上記ポリアクリル酸水溶液(25重量%) 30gと脱イオン水2370gを混合し、アンモニア水(25重量%)にてpH6. 9に調整した。さらに上記の酸化セリウムスラリー(固形分:5重量%) 600gを添加し、酸化セリウム研磨剤(固形分:1. 0重量%)を作製した。研磨剤pHは7. 0、また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒径の平均値が170nmであった。

[0067] (絶縁膜層の研磨)

上記で作製した研磨剤を用いた以外は実施例1と同様に狭素子分離(STI)絶縁膜CMP評価用試験ウエハの研磨を行った。その結果、高密度部(凸部100%) SiN膜が露出するのに300秒を要し、研磨速度が低速であった。一方、低密度部(凸部10%)はSiN膜も削りきってしまい、パターン密度によって研磨が不均一に進行していた。

[表1]

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
酸化セリウム(重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水溶性高分子	ポリアクリル酸 0.3% Mw=5,000	ポリアクリル酸 0.4% Mw=3,200	ポリアクリル酸- メタクリル酸 共重合体 0.3% Mw=4,200	ポリアクリル酸- メタクリル酸 共重合体 0.25% Mw=7,500	ポリアクリル酸 0.25% Mw=25,000
重合開始剤	2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]	2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物	2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]	2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物	2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]
研磨剤pH	5.0	5.5	5.1	4.8	7.0
研磨時間(秒)	180	165	180	200	300
凸部 SiN残膜厚 (nm)	148	136	140	150	140
凸部 100%					
凸部 10%	138	122	128	138	0
凹部SiO ₂ 残膜厚 (nm)	452	440	430	460	170
段差(nm)	4	10	7	2	155

産業上の利用の可能性

[0068] 本発明により、層間絶縁膜、BPSG膜、シャロートレンチ分離用絶縁膜等を平坦化

するCMP技術において、酸化珪素膜等の研磨を研磨傷なく、高速に、均一に、かつプロセス管理も容易に行うことができる研磨剤および研磨方法を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 酸化セリウム粒子、分散剤、水溶性高分子および水を含有し、前記水溶性高分子が、カチオン性アゾ化合物およびその塩の少なくとも一方を重合開始剤として、不飽和二重結合を有するカルボン酸およびその塩の少なくとも一方を含む単量体が重合してなる重合体であるCMP研磨剤。
- [2] 前記水溶性高分子の配合量が、CMP研磨剤100重量部に対して0.01重量部以上5重量部以下である請求の範囲第1項記載のCMP研磨剤。
- [3] 前記水溶性高分子の重量平均分子量が200以上50,000以下である請求の範囲第1項又は第2項記載のCMP研磨剤。
- [4] 前記酸化セリウム粒子の平均粒径が1nm以上400nm以下である請求の範囲第1項～第3項のいずれか記載のCMP研磨剤。
- [5] 前記酸化セリウム粒子の配合量が、CMP研磨剤100重量部に対して0.1重量部以上5重量部以下である請求の範囲第1項～第4項のいずれか記載のCMP研磨剤。
- [6] pHが4.5以上6.0以下である請求の範囲第1項～第5項のいずれか記載のCMP研磨剤。
- [7] 被研磨膜を形成した基板を研磨定盤の研磨布に押しあて加圧し、請求の範囲第1項～第6項のいずれか記載のCMP研磨剤を被研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤とを相対的に動かして被研磨膜を研磨する基板の研磨方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304 (2006.01)

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 (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-315667 A (Kao Corp.), 14 November, 2000 (14.11.00), Claims; column 2, line 49 to column 3, line 7; column 5, lines 34 to 39 (Family: none)	1-7
X	JP 2000-323444 A (Kao Corp.), 24 November, 2000 (24.11.00), Claims; column 5, lines 10 to 17; column 8, lines 2 to 7 (Family: none)	1-7
X	JP 2003-303791 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 October, 2003 (24.10.03), Claims; column 3, lines 28 to 40; column 4, lines 26 to 31 (Family: none)	1-7



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
18 October, 2005 (18.10.05)Date of mailing of the international search report
01 November, 2005 (01.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-303792 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 October, 2003 (24.10.03), Claims; column 4, line 39 to column 5, line 1; column 5, lines 37 to 42 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/304 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/304 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X	JP 2000-315667 A (花王株式会社) 2000.11.14, 特許請求の範囲, 第2欄第49行~第3欄第7行, 第5欄第34-39行 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2000-323444 A (花王株式会社) 2000.11.24, 特許請求の範囲, 第5欄第10-17行, 第8欄第2-7行 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2003-303791 A (株式会社日本触媒) 2003.10.24, 特許請求の範囲, 第3欄第28-40行, 第4欄第26-31行 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

18.10.2005

国際調査報告の発送日

01.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野田 達志

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

3P

3117

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 請求の範囲の番号
X	JP 2003-303792 A (株式会社日本触媒) 2003.10.24, 特許請求の範囲, 第4欄第39行～第5欄第1行, 第5欄第37-42行 (ファミリーなし)	1-7