

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6538701号
(P6538701)

(45) 発行日 令和1年7月3日 (2019. 7. 3)

(24) 登録日 令和1年6月14日 (2019. 6. 14)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/304 (2006. 01)	H O 1 L 21/304 6 2 2 X
B 2 4 B 37/00 (2012. 01)	H O 1 L 21/304 6 2 1 D
C O 9 K 3/14 (2006. 01)	H O 1 L 21/304 6 2 2 D
C O 9 G 1/02 (2006. 01)	B 2 4 B 37/00 H
	C O 9 K 3/14 5 5 O D
請求項の数 8 (全 18 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-550260 (P2016-550260)	(73) 特許権者	500397411
(86) (22) 出願日	平成27年2月6日 (2015. 2. 6)		キャボット マイクロエレクトロニクス
(65) 公表番号	特表2017-510977 (P2017-510977A)		コーポレーション
(43) 公表日	平成29年4月13日 (2017. 4. 13)		アメリカ合衆国, イリノイ 60504,
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/014815		オーロラ, ノース コモンズ ドライブ
(87) 国際公開番号	W02015/120269		870
(87) 国際公開日	平成27年8月13日 (2015. 8. 13)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成30年2月6日 (2018. 2. 6)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化チタン及びチタン／窒化チタン除去の抑制に関するCMP方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒化チタン (T i N) 又はチタン／窒化チタン (T i / T i N) バリア層上に堆積した金属を含む基材を研磨する化学機械研磨 (C M P) 方法であって、方法が、基材と、液体キャリア中に懸濁された粒状研削材を含む酸性C M P組成物とを接触させることを含み、該粒状研削材は、アルミナを含みかつ平均粒子サイズ10～150nmを有し、該液体キャリアは、界面活性剤を含み、該界面活性剤は、(C 1 0 - C 1 4) アルキルベンゼンスルホネートとエトキシ化 (C 6 - C 1 2) アルコールとの混合物を含み、該界面活性剤は、T i N及びT i / T i Nが研磨される速度を抑制し、該組成物のp Hは、2～5の範囲である、方法。

【請求項 2】

粒状研削材が、0. 001～10質量パーセント (質量%) の濃度にてC M P組成物中に存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

界面活性剤が、10～50000パーツ - パー - ミリオン (p p m) の範囲の濃度にてC M P組成物中に存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

C M P組成物が、酸化剤をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

酸化剤が、過酸化水素を含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

過酸化水素が、0.01～5質量%の範囲の濃度にてCMP組成物中に存在する、請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

摩耗させることが、CMP研磨装置における研磨パッドと連動して達成される、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

CMP組成物が、0.001～10質量%の研削材と、10～50000ppmのスルホネート界面活性剤と、0.01～5質量%の過酸化水素とを含む、請求項1に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学機械研磨（CMP）組成物及び方法に関する。より具体的には、本発明は、窒化チタン及びチタン／窒化チタンバリア層の除去を抑制するCMP方法、並びにそのためのCMP組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

先進半導体デバイス（メモリ及び論理の両方）の製造において、ある種の集積スキームは、バリア層に到達した際の除去の停止（一般的には「バリア上での停止」とよばれる）による、金属（例えばCu、CuMn、Ta、Ta₂N₅、Al、Al₂O₃、Co、CoMo、Ru、RuTa、RuTiN、Mn、TiN（セルフストップ）、W、Pt）又は誘電体（例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、シリコンカーバイド、ポリシリコン）又はポリマー（例えばPR、SOG型酸化物）の選択的除去を要求する。基板の表面の化学機械研磨（CMP）のための組成物及び方法は、当分野でよく知られている。（例えば、集積回路製造のための）半導体基板の表面のCMPのための研磨組成物（研磨スラリー、CMPスラリー、及びCMP組成物としても知られる）は、典型的には研削材、種々の添加化合物などを含む。典型的に、CMP組成物が、TiN又はTi/TiN層に対して、上にある金属層の除去に関して特に選択的でないため、窒化チタン（TiN）とチタン／窒化チタン（Ti/TiN）から形成されたバリア層の場合において、バリア上の停止プロセスは困難である可能性がある。

20

30

【0003】

バリア上の停止技術の1つの特定の用途は、タングステン（W）ゲート形成であり、それは、酸化物基板上のバリア層上に配されたW層のCMP除去を含む。酸化物基板におけるくぼみにバリア層の一部が並び、かつ、W金属で充填されている。研磨中に、W層は、バリア層の平らな部分に対する下向きのCMPにより除去される。くぼみ内のWの部分は、次いでエッチングにより除去されてゲート構造を形成する。バリア上の停止技術における1つの主要な困難性は、より低いゲート高さ又は他の問題をもたらす可能性がある、バリア層の平らな部分の望ましくない除去である。CMP組成物は、バリア層が露出したときに、確実に一貫して材料除去を停止するほど十分に選択的でないことが多い。

40

【0004】

TiN又はTi/TiNバリア上の金属除去で見られる困難性に鑑みると、Ti/TiNバリア除去を抑制しつつ、効果的な金属除去を達成するCMP組成物及び方法に対する継続した必要性がある。本開示に記載の方法及び組成物は、この必要性に対処する。

【発明の概要】

【0005】

TiN又はTi/TiNバリア層上に堆積した金属、誘電体又はポリマー層を除去する化学機械研磨（CMP）法が、本開示で記載される。方法は、金属（例えばCu、CuMn、Ta、Ta₂N₅、Al、Al₂O₃、Co、CoMo、Ru、RuTa、RuTiN、Mn、TiN（セルフストップ）、W、Pt）又は誘電体（例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ

50

素、シリコンカーバイド、ポリシリコン)又はポリマー(例えば、PR、SOG型酸化物)を(例えば、CMP研磨装置において研磨パッドと併用される)酸性CMP組成物により摩耗させることを含む。CMP組成物は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される界面活性剤を含む液体キャリア中に懸濁された粒状研削材(例えば、シリカ、アルミナ)を含む。方法は、TiN又はTi/TiNバリア層を含む基材の研磨のバリア上の停止に特に有用である。界面活性剤は、驚くべきことに、金属、誘電体、又はポリマー除去に干渉することなく、TiN及びTi/TiN除去の抑制に役立つ。

【0006】

幾つかの実施態様において、CMP組成物は、0.001~10質量パーセント(質量%)の粒状研削材を含む。粒状研削材の幾つかの例としては、平均粒子サイズが10~300であるコロイドシリカ、平均粒子サイズが10~300であるアルミナが挙げられる。CMP組成物のpHは、好ましくは2~7の範囲である。界面活性剤は、CMP組成物中に、例えば、10~50000パーツ-パー-ミリオン(ppm)の範囲の濃度にて存在することができる。

【0007】

幾つかの好ましい実施態様において、CMP組成物は、さらに酸化剤(例えば過酸化水素)、例えば、0~5質量%の過酸化水素を含む。

【0008】

幾つかの実施態様において、界面活性剤は、スルホネート界面活性剤、サルフェート界面活性剤、ホスホネート界面活性剤(例えばアルキルホスホネート)、及びホスフェート界面活性剤(例えば、アルキルホスフェートモノエステル又はジエステル又はエトキシ化アルキルホスフェート)等のアニオン性界面活性剤を含むことができる。代わりに、又は加えて、界面活性剤は、アルキンジオール界面活性剤等のノニオン性界面活性剤を含むことができる。幾つかの好ましいアニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルアールスルホネート(例えば、ドデシルベンゼンスルホネート等のアルキルベンゼンスルホネート)、モノアルキルスルホスクシネート、及びジアルキルスルホスクシネート等のアニオン性スルホネート界面活性剤が挙げられる。

【0009】

好ましい実施態様において、CMP組成物は、2~7の範囲のpHにおいて、水性キャリア中に0.001~10質量%のシリカ又はアルミナ研削材と、10~50000ppmのスルホネート界面活性剤と、0~5質量%の過酸化水素とを含む。スルホネート界面活性剤は、好ましくはドデシルベンゼンスルホネート等のアルキルベンゼンスルホネート界面活性剤及び/又はモノアルキル若しくはジアルキルスルホスクシネート界面活性剤を含む。

【0010】

別の好ましい実施態様において、CMP組成物は、2~7の範囲のpHにおいて、水性キャリア中に0.001~10質量%のシリカ又はアルミナ研削材と、10~50000ppmのノニオン性界面活性剤と、0~5質量%の過酸化水素とを含む。ノニオン性界面活性剤は、好ましくはアルキンジオール界面活性剤(例えば、アセチレン列ジオール、そのエトキシレート、そのエトキシレート-プロポキシレート、又は以下の2種若しくはそれより多くの組み合わせ)を含む。

【0011】

本開示に記載の組成物及び方法は、利点として、TiN及びTi/TiNに対して金属除去の優れた選択性を与える。特に、アニオン性及びノニオン性界面活性剤は、依然として受容可能な金属除去速度を可能としつつ、驚くべきことに、TiN及びTi/TiN除去の抑制に役立つ。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、種々のアニオン性及びノニオン性界面活性剤を含むCMP組成物により

10

20

30

40

50

T i Nブランケットウェハーを研磨したときに観察されたT i N除去速度（R R）抑制（％）のグラフを与える。

【図2】図2は、p Hが2．3であり、0．025質量パーセント（質量％）のコロイドシリカと、0．162質量％のマロン酸によりキレート化された750ppmの第二鉄イオンと、1000ppm（活性濃度）の種々の界面活性剤とを含むCMP組成物のT i N除去速度のグラフを与える。

【図3】図3は、種々のシリカ固体含有濃度（S C％）における、1000ppmのドデシルベンゼンスルホン酸界面活性剤を含む（w／）及び含まない（w／o）、コロイドシリカを含むCMP組成物によりT i Nブランケットウェハーを研磨したときに観察されたT i NRR及びT i NRR抑制（％）のグラフを与える。

10

【図4】図4は、種々の組成物p H値において、1000ppmのドデシルベンゼンスルホン酸界面活性剤を含む（w／）及び含まない（w／o）、0．025質量％のコロイドシリカを含むCMP組成物によりT i Nブランケットウェハーを研磨したときに観察されたT i NRR及びT i NRR抑制（％）のグラフを与える。

【図5】図5は、1000ppmのドデシルベンゼンスルホン酸界面活性剤を含む（w／）及び含まない（w／o）、0．025質量％の種々の研削材を含むCMP組成物によりT i Nブランケットウェハーを研磨したときに観察されたT i NRR及びT i NRR抑制（％）のグラフを与える。

【発明を実施するための形態】

【0013】

20

本開示に記載の方法において有用なCMP組成物は、水性キャリア中に粒状研削材と界面活性剤とを含む。組成物は、驚くべきことに、依然として金属（例えばCu、CuMn、Ta、Ta₂N₅、Al、Al₂O₃、Co、CoMo、Ru、RuTa、RuTiN、Mn、TiN（セルフストップ）、W、Pt）又は誘電体（例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、シリコンカーバイド、ポリシリコン）又はポリマー（例えば、PR、SPG型酸化物）の除去の受容可能な速度を与えつつ、TiN及びTi／TiN除去速度の抑制をもたらす。

【0014】

CMP組成物の界面活性剤成分は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、又はこれらの組み合わせを含むことができる。本開示に記載のように、組成物は、単一の界面活性剤、単一の界面活性剤クラス（又はサブクラス）からの複数の界面活性剤を含むことができ、又は任意選択的に、異なる界面活性剤クラス（又はサブクラス）から2種若しくはそれより多くの界面活性剤の組み合わせを含むことができる。界面活性剤は、少なくとも10ppm、例えば、少なくとも25ppm、少なくとも50ppm、少なくとも100ppm、少なくとも500ppm、少なくとも1000ppm、又は少なくとも2000ppmの濃度にて組成物中に存在してよい。加えて、界面活性剤は、5000ppm以下、例えば、4000ppm以下、3000ppm以下、2000ppm以下、1000ppm以下、又は500ppm以下の濃度にて組成物中に存在してよい。典型的には、界面活性剤は、10～5000ppm、好ましくは50～500ppmの範囲の濃度にてCMP組成物流に存在する。

30

40

【0015】

好ましくは、アニオン性界面活性剤は、ホスホネート界面活性剤、ホスフェート界面活性剤、スルホネート界面活性剤、及びサルフェート界面活性剤の一般的なクラスから選択される。本開示で用いられる「ホスホネート」、「ホスフェート」、「スルホネート」、及び「サルフェート」は、少なくとも1つのアニオン性酸素を含む界面活性剤のイオン化（アニオン）形態、及び少なくとも1つの酸性OH基を含む界面活性剤の酸形態を指す。当分野においてよく知られているように、多くの硫黄及びリンベースの界面活性剤の酸形態は、概して、高度に酸性であり、比較的低いp H値（例えば、p H2～3）においてさえイオン化される傾向にある。したがって、本発明のCMP組成物中のアニオン性界面活性剤は、該して、界面活性剤が、組成物に塩形態で添加されるか酸形態で添加されるか

50

にかかわらず、優先的にアニオン性形態で存在する。

【0016】

本開示に記載のCMP組成物において有用なスルホネート界面活性剤の制限されないサブクラスの例としては、アルキルアリールスルホネート（例えば、ドデシルベンゼンスルホネート等のアルキルベンゼンスルホネート）、アルキルスルホネート（例えば、アルファ-オレフィンスルホネート、アルキルグリセリドスルホネート、アルキルエーテルスルホネート及びアルキルスルホアセテート等のアルケニルスルホネート）、スルホスクシネート（例えば、モノアルキルスルホスクシネート、及びジアルキルスルホスクシネート）、アシルタウレート、及びアシルイセチオン酸が挙げられる。

【0017】

アルキルアリールスルホネートは、アニオン性界面活性剤の1つの好ましいクラスである。アルキル基は、スルホン酸基に対する任意の位置において、アリール（例えばベンゼン）部分に結合することができる。アルキル基は、該して6を超える炭素原子を含み、直鎖又は分岐であることができる。分岐アルキル基は、1級炭素（例えばメチレン基）、2級炭素、又は3級炭素を介してアリール部分に結合することができる。好ましいアルキルアリールスルホネートは、ドデシルベンゼンスルホネートであり、そのドデシル基は、全部で12個の炭素を有する任意のアルキル基であることができるため、直鎖又は分岐であることができる。分岐ドデシル基は、1級炭素（例えば、メチレン基）、2級炭素、又は3級炭素を介してベンゼン部分に結合することができる。好ましくは、ドデシル基は、2級炭素原子を介して（すなわち、鎖の一端においてではなく内部的にドデシル鎖に沿って）ベンゼン基に結合した直鎖ドデシル鎖を含む。

【0018】

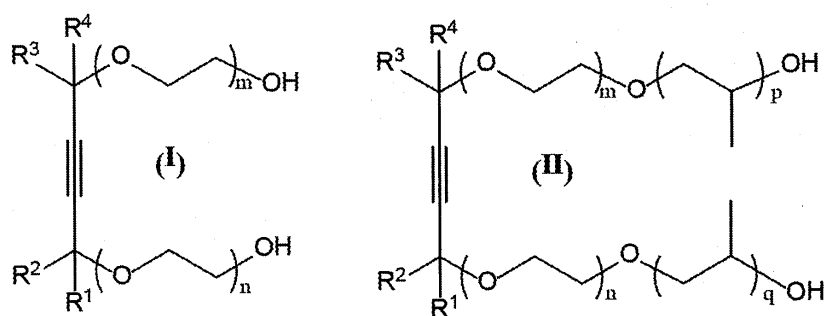
化学分野の当業者により容易に理解されるように、与えられたCMP組成物中の界面活性剤は、概してCMP組成物の保存pHにおいて安定であるように選択される。それ故に、好ましいアニオン性界面活性剤クラスは、界面活性剤の疎水性部分と親水性部分とのエステル結合のために、酸性pHにおける安定性の問題を有する傾向があるホスフェート及びサルフェートとは対照的である、ホスホネート及びスルホネート界面活性剤（すなわち、界面活性剤の疎水性部分が、C-S又はC-P結合により親水性S又はP基に結合している界面活性剤）である。加えて、好ましいスルホネート及びホスホネート界面活性剤は、疎水性部分が比較的酸に安定な結合（すなわち、C-C結合エーテル及びアミド、並びに幾つかの場合においてカルボン酸エステル基）を含む物質である。比較的酸に安定なスルホネートの幾つかの例としては、例えば、アルキルアリールスルホネート、アルケニルスルホネート、アルキルエーテルスルホネート、アシルタウレート、モノアルキルスルホスクシネート、及びジアルキルスルホスクシネートが挙げられる。

【0019】

好ましいノニオン性界面活性剤としては、アルキルアリールアルコール、アルキノール、及びアルキンジオール（一般的にアセチレン列ジオール界面活性剤ともよばれる）が挙げられ、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールなどのアルキンジオール物質及びエトキシ化アルキンジオール及びエトキシ化-プロポキシ化アルキンジオールを含む。例えば、アルキンジオール界面活性剤は、以下の式I及びIIにより表すことができる（式中、 R^1 及び R^4 は炭素数3~10の直鎖又は分岐アルキル鎖であり、 R^2 及び R^3 はH又は炭素数1~5のアルキル鎖であり、m、n、p及びqは、0~20の範囲における平均値の数である。係るアルキンジオール界面活性剤の例と、その製造は、例えば、米国特許第6641896号（Zhangら）に記載される。

【0020】

【化 1】



10

【0021】

粒状研削材は、CMP用途に用いるのに適した任意の研削材、例えば SiO_2 （シリカ）、 Al_2O_3 （アルミナ）、 CeO_2 （セリア）、 ZrO_2 （ジルコニア）、又は MnO_2 であることができる。研削材は、任意の適した平均粒子サイズ（すなわち、平均粒子直径）を有することができる。研削材の平均粒子サイズは、4 nm以上、10 nm以上、15 nm以上、20 nm以上、又は25 nm以上であることができる。代わりに、又は加えて、研削材の平均粒子サイズは、300 nm以下、150 nm以下、120 nm以下、110 nm以下、100 nm以下、90 nm以下、80 nm以下、70 nm以下、60 nm以下、50 nm以下、又は40 nm以下であることができる。したがって、研削材は、上記の端点の任意の2つにより区切られた平均粒子サイズを有することができる。非球状粒子に関して、粒子のサイズは粒子を取り囲む最小の球の直径である。幾つかの好ましい実施態様において、研削材はシリカ（例えばコロイドシリカ）及びアルミナから選択される。好ましくは、粒状研削材の平均粒子サイズは10～300 nmである。好ましいコロイドシリカ研削材の平均粒子サイズは、10～300 nm、好ましくは10～150 nmの範囲である。シリカ粒子は、ほぼ球形、楕円球形、ダンベル形状、又はコクーンであることができる。好ましいアルミナ研削材の平均粒子サイズは、10～300 nm、より好ましくは10～150 nmである。

20

30

【0022】

研磨組成物は、0.001質量%以上、0.1質量%以上、0.25質量%以上、又は0.5質量%以上の研削材を含むことができる。代わりに、又は加えて、研磨組成物は、10質量%以下、5質量%以下、4質量%以下、3質量%以下、又は2質量%以下の研削材を含むことができる。したがって、研磨組成物は、研削材に関して記載された上記の端点の任意の端点の2つにより区切られた量で研削材を含むことができる。研削材は、典型的には0.001～10質量%、好ましくは0.001～5質量%の範囲の濃度にてCMP組成物中に存在する。好ましくは、研削材は、0.001～10質量%（例えば、0.001～5質量%）の濃度にてCMP組成物中に存在する。本開示に記載の研磨方法中の使用の時点において、研削材は、好ましくは0.001～5質量%（例えば0.001～2質量%）の濃度にてCMP組成物中に存在する。

40

【0023】

望ましくは、シリカ研削材は、研磨組成物中で2.3のpHにて0 mVより大きいゼータ電位を有する。粒子のゼータ電位は、粒子を取り囲むイオンの電荷と、バルク溶液（例えば、液体キャリア及びその中に溶解した任意の他の成分）の電荷との間の差を指す。

【0024】

本発明の組成物は、酸性pH、すなわち7未満のpHを有する。幾つかの実施態様において、pHは、2～最大7の範囲、例えば2～6、例えば3～5であってよい。好ましくは、pHは2～5の範囲である。組成物のpHは、任意の無機又は有機酸を含むことができる酸性成分を含むバッファー材料の含有により達成し、及び／又は維持することができ

50

る。好ましくは、酸性 pH は、所望の pH を達成するのに適した量及び比で塩基性及び酸性成分を含む有機又は無機バッファーにより維持される。酸性バッファーは、化学分野の当業者によく知られている。

【0025】

幾つかの好ましい実施態様において、CMP 組成物は、さらに、例えば過酸化水素等の酸化剤（任意選択的に金属イオン（例えば第二鉄イオン）との組み合わせで）を含む。研磨組成物は、酸化剤の任意の適した量を含むことができる。研磨組成物は、0.05 質量%以上、0.1 質量%以上、又は 0.25 質量%以上の酸化剤を含むことができる。代わりに、又は加えて、研磨組成物は 5 質量%以下、2.5 質量%以下、1 質量%以下、0.8 質量%以下、又は 0.6 質量%以下の酸化剤を含むことができる。したがって、研磨組成物は、酸化剤に関して記載された上記の端点の任意の 2 つにより区切られた量で酸化剤を含むことができる。幾つかの実施態様において、CMP 組成物は、使用の時点において 0～5 質量%の過酸化水素を含む。

10

【0026】

従来の CMP 技術において、基材キャリア又は研磨ヘッドは、キャリアアセンブリに取り付けられ、かつ、CMP 装置における研磨パッドと接触して配置される。キャリアアセンブリは、基材に制御可能な圧力を与え、基材を研磨パッドに押し付ける。パッド及びキャリアは、その取り付けられた基材と共に、互いに対して移動する。パッドと基材の相対的な動きは、基材の表面を摩耗させて、基材表面から材料の一部を除去する働きをし、これによって基材を研磨する。基材表面の研磨は、典型的には研磨組成物（例えば、酸化剤、酸、塩基、又は CMP 組成物中に存在する他の添加剤）の化学的活性及び／又は研磨組成物中に懸濁された粒状研削材の機械的活性によりさらに助けられる。

20

【0027】

本発明の研磨組成物は、任意選択的に、金属錯化剤、分散剤、安定剤、防蝕剤、粘度変性剤、バイオサイド、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、無機塩などの研磨組成物中に一般的に含まれる 1 種又はそれより多くの他の添加剤材料の適した量を含むこともできる。例えば、組成物は、KATHON（登録商標）又は NEOLONE（登録商標）バイオサイド等のバイオサイド、酢酸、ヒスチジン、リシン、グリシン、ピコリン酸、酒石酸、イミノ二酢酸、アラニン、安息香酸、ニトリロトリ酢酸（NTA）、グルタミン酸、グルタル酸、ベータ-アラニン、アスパラギン酸、オルニチン、又はプロリン等の錯化剤、ベンゾトリアゾール（BTA）、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール（すなわち 5-アミノテトラゾール）、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸等の防蝕剤などを含むことができる。幾つかの実施態様において、CMP 組成物は、水溶性塩、例えばプロファイル制御及び伝導率に関するアンモニウムニトレートを含むことができる。例えば、組成物は、50～2000 ppm の水溶性塩を含むことができる。CMP 組成物は、窒化ケイ素に対して酸化ケイ素に選択的に結合して、窒化ケイ素除去選択性をさらに助けることができるカチオン性界面活性剤を含むこともできる。

30

【0028】

水性キャリアは、任意の水溶性溶媒、例えば、水、水性メタノール、水性エタノール、これらの組み合わせなどであることができる。好ましくは、水性キャリアは、水、より好ましくは脱イオン水を含み、本質的にこれからなり、又はこれからなる。

40

【0029】

本開示に記載の方法において用いられる研磨組成物は、その多くが当業者に知られている任意の適した技術により調製することができる。研磨組成物は、バッチ式又は連続プロセスで調製することができる。概して、研磨組成物は、任意の順番でこれらの成分を組み合わせることにより調製することができる。本開示で用いられる「成分」は、個々の材料（例えば、研削材、ポリマー、キレート剤、バッファーなど）、及び材料の任意の組み合わせを含む。例えば、セリア研削材を水中に分散し、ポリマー成分と組み合わせ、研磨組成物中に成分を組み入れることができる任意の方法により混合することができる。典型的

50

に、酸化剤が使用される場合、CMPプロセスでの使用に関して組成物が準備されるまで、酸化剤は研磨組成物に添加されない。例えば、酸化剤を研磨の開始の直前に添加することができる。必要に応じて、酸又は塩基の添加により、任意の適した時間にて、pHをさらに調節することができる。

【0030】

本発明の研磨組成物を、使用の前に水性溶媒（例えば水）の適切な量により希釈されることが意図される濃縮物として与えることもできる。係る実施態様において、研磨組成物濃縮物は、研磨組成物の各成分が、水性溶媒の適切な量により濃縮物を希釈した際に使用の適切な範囲内の量で研磨組成物中に存在するような量で、水性溶媒に分散し、又は溶解した種々の成分を含むことができる。

10

【0031】

本発明のCMP方法は、好ましくは化学機械研磨装置を用いて達成される。典型的に、CMP装置は、使用の際に動いており、環状、直線状及び／又は円状の運動から生じる角速度を有するプラテンと、動いている際にプラテンと接触し、かつ、プラテンに対して動く研磨パッドと、研磨パッドの表面に対して接触させ、かつ、動かすことによって研磨されるように基材を保持するキャリアとを含む。基材の研磨は、本発明の研磨パッド及び研磨組成物と接触して基材を配置することと、次いで基材の少なくとも一部を摩耗させて基材を研磨するように、基材に対して研磨パッドが動くことにより起こる。

【0032】

以下の例は本発明のある側面をさらに説明するが、もちろん、その範囲を何ら制限するように構成されるものではない。本開示、及び以下の例及び特許請求の範囲でパーセント・ミリオン（ppm）又は質量パーセント（質量％）として報告された濃度は、組成物の質量により除された正味の活性成分の質量に基づく。

20

【0033】

以下の非制限的な例は、本開示に記載の組成物及び方法のある側面及び特徴をさらに説明するために与えられる。

【0034】

例1

本例は、TiN除去速度抑制に対する異なる界面活性剤の効果を示す。

【0035】

本例および以下の例で用いられる研削材は、表1にまとめられる。

30

【0036】

【表 1】

表 1.

研削材	研削材種類	形状	pH2.3における ゼータ電位	平均粒子サイズ
A	アルミナ	球状	-15.1	100nm
B	コロイドシリカ	コクーン	4.83	25nm
C	コロイドシリカ	コクーン	3.82	35nm
D	コロイドシリカ	コクーン	6.4	50nm
E	コロイドシリカ	コクーン	12.1	70nm
F	コロイドシリカ	球状	1.19	50nm
G	コロイドシリカ	球状	5.1	70nm
H	コロイドシリカ	コクーン	7.35	50nm
I	コロイドシリカ	コクーン	38.4	35nm
J	コロイドシリカ	コクーン	50.9	50nm

【0037】

pHが2.3であり、0.025質量パーセント（質量％）のコロイドシリカ（表1の研削剤J、Fuso Chemical Co. Ltd.）と、0.5質量％の過酸化水素と、1000ppm（活性濃度）の表1に列記された種々の界面活性剤とを含み、残りが水である水性CMP組成物が調製された。TiNブランケットウェハーは、種々の組成物によりFujibo H7000研磨パッドを用いて60秒間、以下の研磨パラメータにより研磨された：111rpmのキャリア速度、113rpmのプラテン速度1.5psiの下向きの力、及び150mLのスラリー流速。各組成物により観察されたTiN除去の量は、試験組成物と同様の基本配合であるが、任意の添加された界面活性剤を含まない比較CMP組成物（コントロール）を有するTiNブランケットウェハーの研磨の際に観察されたTiN除去の量と比較された。TiN除去速度（RR）抑制は、コントロールの除去速度から試験組成物の除去速度を引き、コントロールのパーセンテージとして差を表すことにより算出された。

【0038】

図1は、種々のアニオン性及びノニオン性界面活性剤の観察されたTiNRR抑制（％）のグラフを与える。界面活性剤阻害剤及び種々の非界面活性剤添加剤（例えばアミノ酸及びトリアゾール）の評価は、非界面活性剤添加剤が、TiNRRの所望の抑制を与えることに関して適していないことを示した。幾つかの例、特にサルフェート、スルホネート、ホスフェート、アルキルアリアルアルコール、アミド、及びアルキンジオール界面活性剤において、80％を超えるTiNRR抑制が観察された（例えば、図1のSINONATE1105SF（5）、SINONATE290MH（6）、ZETASPERSE2300（7）、DBS（16）、OLFINE WE-001（18）、OLFINE WE-003（19）、SURFYNOL604（23）、SURFYNOL707P（24）、SINOPOL9620P（25）、ポリ（アクリルアミド）（34）、及びRHODAFAC RS710（26）に関する結果を参照）。

【 0 0 3 9 】

【 表 2 - 1 】

表 2.

処理 番号	活性成分	商品名 (CAS*)	種類	
1	(アンモニウム P. O. E スチレン化アリールエーテルサルフェート)	SINONATE® 707SF (104042-66-2)	アニオン性	10
2	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩	SINONATE® 960SF (9051-57-4)	アニオン性	
3	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩	SINONATE® 962SF (9051-57-4)	アニオン性	
4	ナトリウム 2-エチルヘキシルサルフェート	SINONATE® EHS (126-92-1)	アニオン性	
5	アンモニウムラウリルポリオキシエチレンエーテルサルフェート	SINONATE® 1105SF (9004-82-4)	アニオン性	20
6	ナトリウムジアルキルスルホスクシネート	SINONATE® 290MH (36409-57-1)	アニオン性	
7	(C 1 0 ~ C 1 4) アルキルベンゼンスルホネートとエトキシ化 (C 6 ~ C 1 2) アルコールとの混合物	ZETASPERSE ® 2300	アニオン性	
8	α -スルホ- ω -(1-((4-ノニルフェノキシ)メチル)-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ)-ポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル)、アンモニウム塩	RES-10A (403983-53-9)	アニオン性	
9	ポリ(オキシ-1, 2-エタンジイル)、アルファ-スルホ-オメガ-[1-ヒドロキシメチル)-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ]-、C 1 1-高級 C 1 0 ~ 1 4-分岐アルキルエーテル、アンモニウム塩	ADEKA REASOAP SR-10 (905843-50-7 及び 403983-53-9)	アニオン性	30
10	ベンゼンスルホン酸、デシル(スルホフェノキシ)-、二ナトリウム塩	DOWFAX® C6L (147732-60-3)	アニオン性	
11	ベンゼンスルホン酸、デシル(スルホフェノキシ)-二ナトリウム塩	DOWFAX® C10L (36445-71-3)	アニオン性	

【表 2 - 2】

表 2 (続き)

処理 番号	活性成分	商品名(CAS*)	種類
12	ベンゼンスルホン酸、デシル(スルホフェノキシ)-、 ナトリウム塩(1 : 2)]	DOWFAX® 3B2 (36445-71-3)	アニオン性
13	ベンゼン、1, 1' -オキシビス-, テトラプロピレン 誘導体、スルホン化、ナトリウム塩	DOWFAX® 2A1 (119345-04-9)	アニオン性
14	二ナトリウムヘキサデシルジフェニルオキシドジス ルホネート	DOWFAX® 8390 TSF-20 (65143-89-7)	アニオン性
15	ポリ(スチレンスルホン酸)、M. W. 7 5 0 0 0	PSS 75K (28210-41-5)	アニオン性
16	(C 1 0 ~ C 1 6)アルキルベンゼンスルホン酸、D B S	(68584-22-5)	アニオン性
17	ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンス ルホン酸)	ALCOSPERSER® 510	アニオン性
18	2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール	OLFINE WE-001	アニオン性
19	2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール	OLFINE® WE-003	アニオン性
20	3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール	SURFYNOL® S61	ノニオン性
21	2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-ドデシン-4, 7-ジオ ール(ジオールのモル当たり 3. 5 モルのEOにより エトキシル化)	SURFYNOL® 440	ノニオン性
22	2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオ ール(ジオールのモル当たり 3 0 モルのEOによりエ トキシル化)	SURFYNOL® 485	ノニオン性
23	2, 5, 8, 1 1-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジ オール(ジオールのモル当たり 4 モルのEOによりエ トキシル化)	SURFYNOL® 604	ノニオン性

10

20

30

【表 2 - 3】

表 2 (続き)

処理 番号	活性成分	商品名(CAS*)	種類	
24	P. O. エステレン化アリールエーテルホスフェート	SINONATE® 707P	アニオン性	
25	2-(2-ノニルフェノキシ)エタノール-リン酸(1 : 1)	SINOPOL® 9620P	ノニオン性	
26	ポリオキシエチレントリデシルエーテルホスフェート	RHODAFAC® RS710 (9046-01-9)	アニオン性	10
27	ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボキシレート	SINONATE® 1307CA	アニオン性	
28	(1-ドデシルピリジニウムクロライドヒドレート)		カチオン性	
29	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド		カチオン性	
30	Alco4773 (35.52%)		カチオン性	
31	ポリ-(ジアリルジメチルアンモニウムクロライド)、 35%、平均 Mw < 100000		カチオン性	
32	ポリ(ジメチルアミン-コ-エピクロロヒドリン-コ- エチレンジアミン(PDEE)、50%、平均 Mw 約 75000		カチオン性	20
33	ポリ(アクリルアミド-コ-ジアリルジメチルアンモニウム クロライド) (PAAM-DADMAC)、10%		カチオン性	
34	ポリ(アクリルアミド) (PAM)		カチオン性	
35	セチルトリメチルアンモニウムクロライド(平均 Mw 約 10000)		カチオン性	

* 表 2 中の CAS は、活性成分の化学情報検索サービス機関の番号である。

30

【0040】

SURFYNOL 及び ZETASPERSE ブランド界面活性剤は、Air Products and Chemicals, Inc. から入手可能であり、SINOPOL 及び SINONATE ブランド界面活性剤は、Sino-Japan Chemical Co., Ltd. から入手可能であり、OLFINE ブランド界面活性剤は、Shin-Etsu Chemical Co. から入手可能であり、RHODAFAC ブランド界面活性剤は、Rhodia から入手可能であり、ADEKA ブランド界面活性剤は、Adeka Corp. から入手可能であり、DOWFAX ブランド界面活性剤は、Dow Chemical Co. から入手可能であり、ALCOSPERSERSE ブランド界面活性剤は、AkzoNobel Surface Chemistry, LLC. から入手可能である。

40

【0041】

例 2

本例は、種々の界面活性剤を含む CMP 組成物の TiN RR に対する酸化剤としての第二鉄イオンの効果を示す。

【0042】

pH が 2.3 であり、0.025 質量パーセント (質量%) のコロイドシリカ (表 1 の研削剤 J、Fuso Chemical Co. Ltd.) と、750 ppm の硝酸第二鉄と、0.162 質量% のマロン酸とを含み、加えて、1000 ppm (活性濃度基準) にて種々の界面活性剤を含む水性 CMP 組成物が調製された。TiN ブランケットウェハ

50

ーは、研磨パッド（F u j i b o）とCMP組成物を用いて、60秒間、以下の研磨パラメータにより研磨された。111rpmのキャリア速度、113rpmのプラテン速度、1.5psiの下向きの力、及び150mLのスラリー流速。図2は、界面活性剤阻害剤を含まない類似の組成物と比較した、種々の組成物のTiN除去速度のグラフを与える。

【0043】

図2の結果は、最低のTiN除去速度、すなわち、最高のTiN RR抑制が、ドデシルベンゼンスルホン酸（DBS）、及びその両方がアルキルベンゼンスルホネート界面活性剤である、（C10-C14）アルキルベンゼンスルホネートとエトキシ化（C6～C12）アルコール（ZETASPERSE 2300）との混合物により得られた。

【0044】

10

例3

本例は、ドデシルベンゼンスルホン酸（DBS）界面活性剤を含む、及び含まないコロイドシリカ研削材を含むCMP組成物のTiN RR抑制に対する研削材固体濃度の効果を示す。

【0045】

pH2.3において、コロイドシリカ研削材（表1の研削剤J、Fuso Chemical Co.）と0.5質量%の過酸化水素とを含み、かつ、1000ppmのDBSを含む水性研磨スラリー、及び含まない水性研磨スラリーを種々の研削材固体濃度（SC%）にて調製し、TiNブランケットウェハーをFujibo H7000研磨パッドを用いて、60秒間以下の研磨パラメータにより研磨することで評価した：111rpmのキャリア速度、113rpmのプラテン速度、1.5psiの下向きの力、及び150mLのスラリー流速。研磨結果は、図3に図示される。

20

【0046】

図3のデータは、本評価で用いられる研磨条件下において、TiN RRが最大2.5質量%の固体濃度まで50Å/分未満を維持することとともに、TiN RR抑制が、0.025質量%～10質量%の範囲の固体濃度に亘って、38%～100%の範囲で幾らか可変的に分散したことを示す。加えて、結果は、より高い研磨速度をもたらした高い固体濃度（10%）においてさえ、TiN RR抑制が依然として高かった（71%）ことを示す。

【0047】

30

例4

本例は、ドデシルベンゼンスルホン酸（DBS）界面活性剤を含む、及び含まないコロイドシリカ研削材を含むCMP組成物のTiN RR抑制に対するpHの効果を示す。

【0048】

pH2.3において、コロイドシリカ研削材（表1の研削剤J、Fuso Chemical Co. Ltd.）と0.5質量%の過酸化水素とを含み、1000ppmのDBSを含む水性研磨スラリー、及び含まない水性研磨スラリーが、2～7の全体のpH値にて調製された。CMP組成物は、TiNブランケットウェハーを以下の研磨パラメータにより60秒間研磨することで評価された：Fujibo H7000研磨パッド、111rpmのキャリア速度、113rpmのプラテン速度、1.5psiの下向きの力、及び150mLのスラリー流速。研磨結果は、図4に図示される。

40

【0049】

図4の結果は、最高のTiN RR抑制水準が、pH2～3にて達成されたことを示す。

【0050】

例5

本例は、ドデシルベンゼンスルホン酸（DBS）界面活性剤を含むCMP組成物、及び含まないCMP組成物のTiN RR抑制に対する異なる研削材料の効果を示す。

【0051】

pH2.3において、0.025質量%の表1に列記された研削材と、0.5質量%の

50

過酸化水素とを含み、1000ppmのDBSを含む水性研磨スラリー、及び含まない水性研磨スラリーが調製された。CMP組成物は、TiN及びWブランケットウェハーを、60秒間以下の研磨パラメータにより研磨することで評価された：Fujibo H7000研磨パッド、111rpmのキャリア速度、113rpmのプラテン速度、1.5psiの下向きの力、及び150mLのスラリー流速。TiN研磨結果は、図5に図示される。

【0052】

図5の結果は、試験された研削材の全てが、界面活性剤を有する処理に関して、評価条件下において、20Å/分未満の実際のTiNRR値と共に、非常に高いTiNRR抑制を示したことを示す。結果は、界面活性剤を有しない処理に関するTiNRRが、例えば500～63Å/分で幅広く変化したことも示す。

10

【0053】

本開示で引用された、刊行物を含む全ての参考文献、特許出願、及び特許は、各参考文献が個々に、また特に、参照により組み入れられるように示された場合、及びその全体が本開示に記載された場合と同程度に、参照により本開示に組み入れられる。

【0054】

不定冠詞、定冠詞、及び類似の指示物の使用は、本発明の記載の文脈において（特に以下の特許請求の範囲の文脈において）、本開示で別段の示唆がなく、又は文脈により明確に否定されない限り、単数及び複数の両方を網羅すると解釈される。「含む（comprising）」、「有する（having）」、「含む（including）」、及び「含む（containing）」は、別段の注釈がない限り、オープンエンドの用語（すなわち、「含むが、それに限定されないこと」を意味する）であると解釈される。「からなる（consisting of）」及び「からなる（consisting of）」は、与えられた特許請求の範囲又は明細書の一部に列記された任意の組成物又は方法を、各々特定された成分又は工程に限定するクローズの用語であると解釈される。加えて、そのオープンの性質のために、「含む」は、与えられた特許請求の範囲又は明細書の一部に列記されたものをを超える他の成分又は工程を含む組成物及び方法に加えて、「本質的にからなる」又は「からなる」が成分又は工程を特定した組成物及び方法を広く包含する。本開示の値の範囲の列挙は、本開示で別段の示唆がない限り、範囲内にある各別個の値を個々に指す簡単な方法として機能することが意図されるに過ぎず、各別個の値は、それが本開示に個々に記載されたように明細書に組み入れられる。測定（例えば、質量、濃度、物理的寸法、除去速度、流速等）により得られた全ての数値は、完全に正確な数字と解釈されるべきではなく、「約」が明確に示されているか否かにかかわらず、当分野で一般的に用いられる測定技術の知られた限定内の値を包含すると考えるべきである。本開示に記載された全ての方法は、本開示で別段の示唆がなく、又は文脈により明確に否定されない限り、任意の好適な順序で実施することができる。本開示に与えられた任意の及び全ての例、又は例示的な語句（例えば「等」）の使用は、本発明のある種の側面をより容易に理解させることを意図するにすぎず、別段の主張がない限り、本発明の範囲の制限をもたらさない。明細書中のどの語句も、本発明の実行に必須として、任意の特許請求の範囲に記載されていない要素を指すと解釈すべきでない。

20

30

40

【0055】

本発明の好ましい実施態様は、本開示に記載され、本発明を実施するために本発明者に知られたベストモードを含む。これらの好ましい実施態様の変形は、前記の記載を読んだ当業者に明らかとなるであろう。本発明者らは、当業者がこのような変形を必要に応じて用いることを予期し、本発明者らは、本発明が具体的に本開示に記載されたものと異なって実行されることを意図する。したがって、本発明は、適用可能な法律により許容された添付の特許請求の範囲に記載の内容の全ての改変及び均等を含む。さらに、これらの全ての可能な変形における上記の要素の任意の組み合わせは、本開示で別段の示唆がなく、又は文脈により明確に否定されない限り、本発明に包含される。

本開示は以下も包含する。

50

[1] 窒化チタン (TiN) 又はチタン／窒化チタン (Ti/TiN) バリア層を含む基材を研磨する化学機械研磨 (CMP) 方法であって、方法が、基材と、液体キャリア中に懸濁された粒状研削材を含む酸性 CMP 組成物とを接触させることを含み、液体キャリアが、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される界面活性剤を含む、方法。

[2] 粒状研削材が、コロイドシリカを含む、上記態様 1 に記載の方法。

[3] 粒状研削材が、アルミナを含む、上記態様 1 に記載の方法。

[4] 粒状研削材が、コロイドシリカとアルミナとの組み合わせを含む、上記態様 1 に記載の方法。

[5] 粒状研削材が、0.001～10 質量パーセント (質量%) の濃度にて CMP 組成物中に存在する、上記態様 1 に記載の方法。

[6] 界面活性剤が、10～50000 パーツ - パー - ミリオン (ppm) の範囲の濃度にて CMP 組成物中に存在する、上記態様 1 に記載の方法。

[7] 界面活性剤が、アルキンジオールノニオン性界面活性剤を含む、上記態様 1 に記載の方法。

[8] 界面活性剤が、スルホネートアニオン性界面活性剤を含む、上記態様 1 に記載の方法。

[9] アニオン性界面活性剤が、アルキルアリアルスルホネートを含む、上記態様 8 に記載の方法。

[10] アルキルアリアルスルホネートが、アルキルベンゼンスルホネートを含む、上記態様 9 に記載の方法。

[11] アルキルベンゼンスルホネートが、ドデシルベンゼンスルホネートを含む、上記態様 10 に記載の方法。

[12] アニオン性界面活性剤が、モノアルキルスルホスクシネート、ジアルキルスルホスクシネート、又はこれらの組み合わせを含む、上記態様 8 に記載の方法。

[13] 界面活性剤が、スルホネート界面活性剤、サルフェート界面活性剤、ホスホネート界面活性剤、及びホスフェート界面活性剤からなる群から選択される少なくとも 1 種のアニオン性界面活性剤を含む、上記態様 1 に記載の方法。

[14] CMP 組成物の pH が、2～7 の範囲である、上記態様 1 に記載の方法。

[15] CMP 組成物が、酸化剤をさらに含む、上記態様 1 に記載の方法。

[16] 酸化剤が、過酸化水素を含む、上記態様 15 に記載の方法。

[17] 過酸化水素が、0.01～5 質量% の範囲の濃度にて CMP 組成物中に存在する、上記態様 16 に記載の方法。

[18] 摩耗させることが、CMP 研磨装置における研磨パッドと連動して達成される、上記態様 1 に記載の方法。

[19] CMP 組成物が、2～7 の範囲の pH において、水性キャリア中に 0.001～10 質量% の研削材と、10～50000 ppm のスルホネート界面活性剤と、0.01～5 質量% の過酸化水素とを含む、上記態様 1 に記載の方法。

[20] スルホネート界面活性剤が、アルキルベンゼンスルホネートを含む、上記態様 19 に記載の方法。

[21] アルキルベンゼンスルホネートが、ドデシルベンゼンスルホネートを含む、上記態様 20 に記載の方法。

[22] スルホネート界面活性剤が、モノアルキルスルホスクシネート、ジアルキルスルホスクシネート、又はこれらの組み合わせを含む、上記態様 19 に記載の方法。

[23] CMP 組成物が、2～7 の範囲の pH において、水性キャリア中に 0.001～10 質量% の研削材と、10～50000 ppm のノニオン性界面活性剤と、0～5 質量% の過酸化水素とを含む、上記態様 1 に記載の方法。

[24] ノニオン性界面活性剤が、アルキンジオールを含む、上記態様 23 に記載の方法。

10

20

30

40

【図 1】

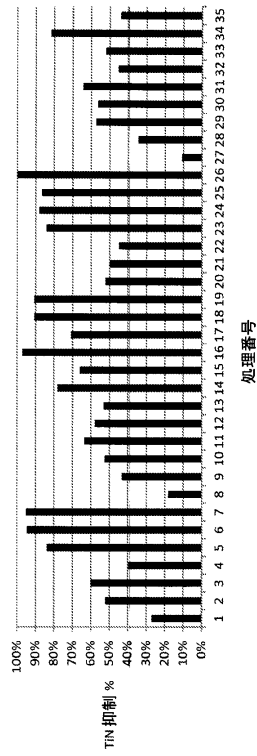


FIG. 1

【図 2】

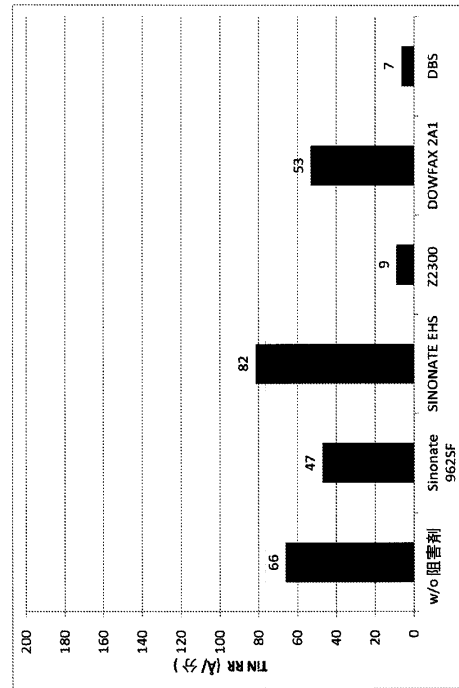


FIG. 2

【図 3】

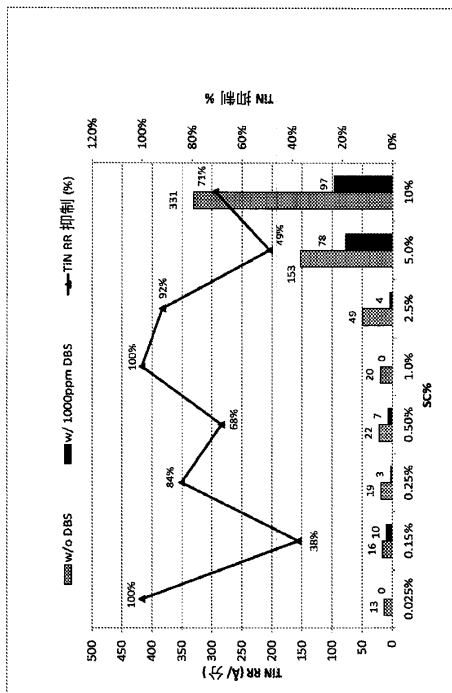


FIG. 3

【図 4】

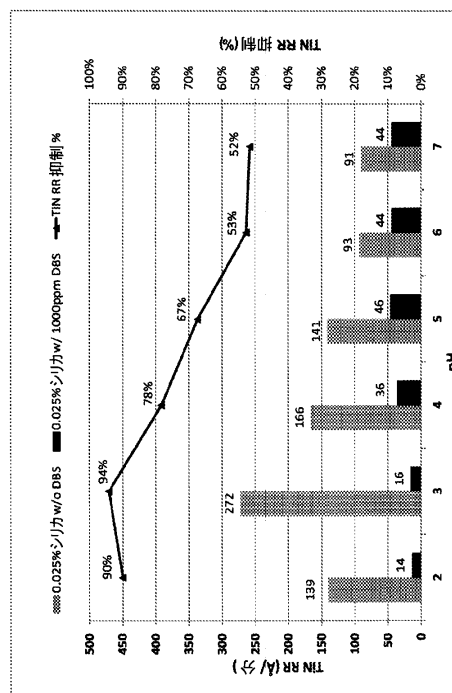


FIG. 4

【図 5】

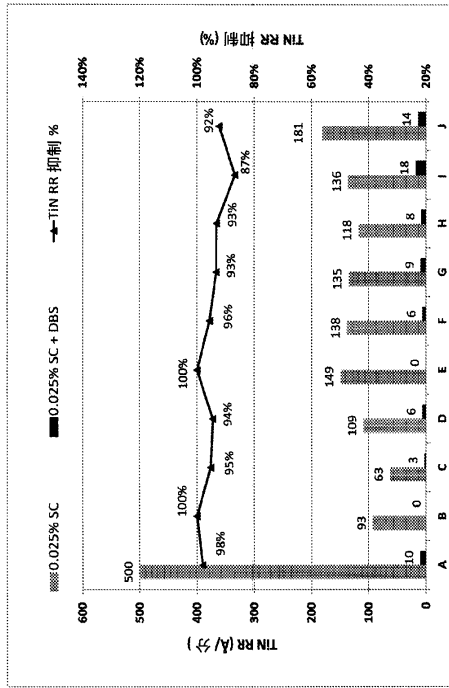


FIG. 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z
C 0 9 G 1/02

(74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知

(74)代理人 100195213
弁理士 木村 健治

(72)発明者 ホウイーファン ホウ
アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 5 0 4, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 8 7 0, シー
／オー リーガル デパートメント

(72)発明者 ウィリアム ワード
アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 5 0 4, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 8 7 0, シー
／オー リーガル デパートメント

(72)発明者 ミーンーチャー イエー
アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 5 0 4, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 8 7 0, シー
／オー リーガル デパートメント

(72)発明者 チューピン ツァイ
アメリカ合衆国, イリノイ 6 0 5 0 4, オーロラ, ノース コモンズ ドライブ 8 7 0, シー
／オー リーガル デパートメント

審査官 宮久保 博幸

(56)参考文献 米国特許出願公開第2005/0090109 (US, A1)
特開2009-064881 (JP, A)
特表2007-530749 (JP, A)
特表2012-531063 (JP, A)
特表2010-519779 (JP, A)
特表2002-537440 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 2 1 / 3 0 4
B 2 4 B 3 7 / 0 0
C 0 9 G 1 / 0 2
C 0 9 K 3 / 1 4