

(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  
2010年8月19日(19.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/092865 AI

- (51) 国際特許分類:  
HOIL 21/304 (2006.01) C09K3/14 (2006.01)  
B24B 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP20 10/050806
- (22) 国際出願日: 2010年1月22日(22.01.2010)
- (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 2009-032635 2009年2月16日(16.02.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小野 裕 (ONO Hiroshi) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目1番3号 日立化成工業株式会社内 厩araki (JP). 篠田 隆 (SHINODA Takashi) [JP/JP]; 〒3178555 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 厩araki (JP). 岡田 悠平 (OKADA Yuuhei) [JP/JP]; 〒3178555 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 厩araki (JP).

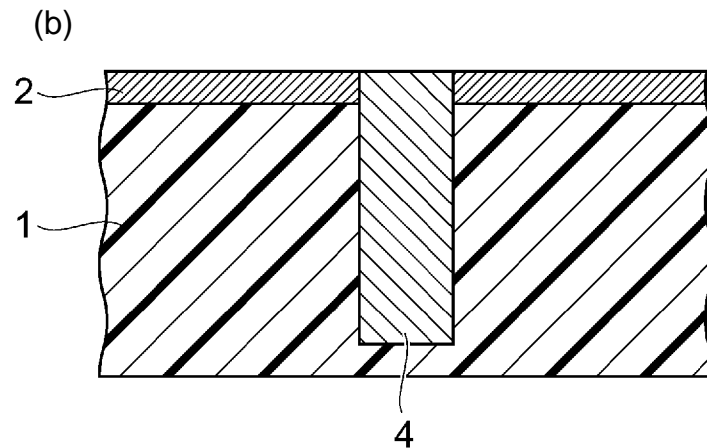
- (74) 代理人: 長谷 正 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiaki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目10番6号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DQ, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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), -L 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,

[続葉有]

(54) Title: ABRADING AGENT AND ABRADING METHOD

(54) 発明の名称: 研磨剤及び研磨方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is an abrading agent produced by adjusting the pH value of a composition comprising an inorganic acid, an amino acid, a protective film-forming agent, an abrasive grain, an oxidizing agent, an organic acid and water to 1.5 to 4, wherein the quantity of potassium hydroxide required for increasing the pH value of a composition obtained by removing the organic acid from the above-mentioned composition to 4 is 0.10 mol or more per 1 kg of the composition obtained by removing the organic acid from the above-mentioned composition, the organic acid contains two or more carboxyl groups, and the logarithm of the inverse of the first acid dissociation constant (pKa) is 3 or less.

(57) 要約: 無機酸、アミノ酸、保護膜形成剤、砥粒、酸化剤、有機酸及び水を含む組成物を、PHが1.5~4となるように調整してなる研磨剤であって、有機酸を除く組成物のpHを4まで増加させるために要する水酸化カリウムの量が、有機酸を除く組成物1kg当たり0.10mol以上であり、有機酸はカルボキシル基を2つ以上含み、かつ、第1酸解離定数の逆数の対数(pKa)が3以下である研磨剤

WO 2010/092865 AI

NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, 添付公開書類:  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, - 國際調查報告 (條約第 21 條(3))  
TD, TG).

## 明 細 書

発明の名称：研磨剤及び研磨方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、研磨剤、特に、ケミカル・メカニカル・ポリッシング（CMP）工程での使用に適する、高研磨速度の銅研磨用研磨剤及びそれを用いた研磨方法に関する。

### 背景技術

[0002] シェイプを高性能化するために、配線材料として従来のアルミニウム合金に替わって銅合金の利用が進んでいる。アルミニウム合金配線は、主としてドライエッチング法により微細加工されていたが、銅合金配線について同様の手法を適用することは困難である。

そこで、あらかじめ溝が形成された絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が、銅合金配線の微細加工に主として採用されている（特許文献「参照。」）。

[0003] 銅合金等の金属CMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン） $\mathcal{A}$ に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨剤で浸し、基板の金属膜が形成された面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下、「研磨圧力」という。）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨剤と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

[0004] CMPに用いられる研磨剤は、一般には酸化剤及び砥粒からなるものであり、必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。

[0005] このような研磨剤を用いたCMPにおいては、まず酸化剤によって金属膜表面が酸化され、その酸化層が砥粒によって削り取られることにより、金属膜が研磨されると考えられている。この際、凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基板表面は平坦化される（非特許

文献「参照。」。

[0006] 一般に「LSI」の製造においてダマシン法を適用する場合には、使用される銅合金の膜厚は「 $\mu\text{m}$ （「 $000\text{nm}$ ）程度であり、研磨速度が $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ （ $500\text{nm}/\text{min}$ ）程度となる研磨剤が使用されている（特許文献2参照。）。

[0007] 一方、近年では銅のCMP処理はパッケージ基板等の高性能・微細配線板の製造や新しい実装方法として注目されているシリコン貫通ビア（TSV：Through Silicon Via）形成にも適用されようとしている。しかし、TSVにおいては、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、場合によっては「 $0\mu\text{m}$ 以上の膜厚の金属（銅合金）を研磨する必要があるため、従来の「LSI」用の研磨剤では研磨速度が充分でないという問題があり、より高い速度で研磨可能な研磨剤が求められている。

[0008] これに対して、特許文献3には、従来よりも高い研磨速度（ $2.2\sim 2.9\mu\text{m}/\text{min}$ 程度）で銅合金膜を研磨することが可能な研磨剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平2-278822号公報

特許文献2：特開2003-「24「60号公報

特許文献3：特開2007-「50263号公報

**発明の概要**

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献3に記載の研磨剤はTSV用の研磨剤として適用し得るが、生産性の向上のために、さらに高い研磨速度で銅合金膜を研磨可能な研磨剤が求められている。

[0011] そこで本発明は、銅膜（「銅合金膜」を含む。以下、同様。）を高研磨速度でかつ平滑に研磨することができ、高性能配線板やTSV等の厚い金属膜

の研磨が必要とされる用途においても、短時間で研磨処理が可能で十分な生産性を確保することができる研磨剤及びこれ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

[0012] 本発明は、無機酸、アミノ酸、保護膜形成剤、砥粒、酸化剤、有機酸及び水を含む組成物を、pHが「. 5 ~4となるように調整してなる研磨剤であって、上記有機酸を除く上記組成物（該組成物がアンモニア水溶液等のpH調整剤を含む場合には該pH調整剤も除く）のpHを4まで増加させるために要する水酸化カリウムの量が、上記有機酸を除く上記組成物「kg当たり0.1 ~0.1以上であり、上記有機酸はカルボキシル基を2つ以上含み、かつ、第「酸解離定数の逆数の対数（pKa）」が3以下である研磨剤を提供する。

[0013] かかる研磨剤によれば、銅膜を高研磨速度でかつ平滑に研磨することができ、高性能配線板やTSV等の厚い金属膜の研磨が必要とされる用途においても、短時間で研磨処理が可能で十分な生産性を確保することができる。

[0014] なお、「pKa」の値については、化学便覧、基礎編11（改訂5版、丸善（株））を参照することができる。また、pHを「. 5 ~4に調整する際には、アンモニア等のpH調整剤を添加してもよく、組成物中の成分の含有率を調整してpHを「. 5 ~4としてもよい。

[0015] 上記有機酸は、研磨速度向上効果が大きい点で、シュウ酸、マレイン酸及びマロン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の有機酸であることが好ましい。

上記無機酸は、銅膜の表面粗さをさらに低減することができる点で、硫酸及びリン酸から選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、硫酸及びリン酸を含むことがより好ましく、硫酸及びリン酸からなることがさらに好ましい。

上記アミノ酸のpKaは、研磨剤のpHを「. 5 ~4に調整しやすい点で、2 ~3であることが好ましい。

[0016] **A**記保護膜形成剤は、研磨速度をさらに向上させることができる点で、ベンゾトリアゾール及びその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種の保護膜形成剤であることが好ましい。

上記砥粒は、特に研磨特性に優れることから、平均粒径「00nm以下のコロイダルシリカ及びノ又はコロイダルアルミナであることが好ましい。

上記酸化剤は、研磨促進作用が特に高いことから、過酸化水素、過硫酸及び過硫酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化剤であることが好ましい。

[0017] また、本発明は、基板上に、銅を含む金属膜を積層する積層ステップと、上記本発明の研磨剤を用いて銅を含む金属膜を研磨し、当該金属膜の一部を除去する研磨ステップとを有することを特徴とする研磨方法を提供する。かかる研磨方法によれば、上記本発明の研磨剤を用いているので、高い研磨速度及び平滑な研磨を両立できるため、生産性の向上と、製品歩留まりの向上を両立させることができる。

[0018] **A**記研磨方法では、高い研磨速度及び平滑な研磨を両立できるので、上記金属膜の最大厚みが5 $\mu$ m以上であるもの、特に「0 $\mu$ m以上であるものに好適に適用することができる。なお、「金属膜の最大厚み」とは、研磨すべき部分の金属膜の厚みのうち最大であるものをいい、金属膜が基板の凹部上に形成されている場合における凹部の金属膜の厚さは含まない。

[0019] さらに、上記研磨方法では、高い研磨速度及び平滑な研磨を両立できるので、研磨ステップにおける金属膜を研磨する際の研磨速度を5 $\mu$ m/min以上とすることができる。

[0020] なお、本明細書中、特に断りがない限り、「銅」とは、銅を含む金属（例えば銅合金）も含むものとし、「銅を含む金属膜」とは、銅からなる金属膜、銅を含む金属膜（例えば銅合金膜）、及びそれらの金属膜と他の金属との積層膜をいう。

#### 発明の効果

[0021] 本発明の研磨剤によれば、研磨後の表面の表面粗さを低く保ちつつ、銅に

対して、通常の研磨剤よりも格段に速い研磨速度を示す。特に、本発明の研磨剤によれば、銅に対する研磨速度が $4\mu\text{m}/\text{min}$ 以上となるような高い研磨特性が得られるため、高性能配線板用途、TSV用途等の、短時間で大量に銅を研磨する用途に最適である。

### 図面の簡単な説明

- [0022] [図1]本発明の研磨剤をV I A - J A S T に用いた場合の使用方法を示す第1の工程図である。
- [図2]本発明の研磨剤をV I A - J A S T に用いた場合の使用方法を示す第2の工程図である。
- [図3]本発明の研磨剤をV I A - J A S T に用いた場合の使用方法を示す第3の工程図である。

### 発明を実施するための形態

- [0023] 本発明の研磨剤は、無機酸、アミノ酸、保護膜形成剤、砥粒、酸化剤、有機酸及び水を含む組成物を、pHが1.5~4となるように調整してなる研磨剤である。以下、詳細に説明する。
- [0024] 無機酸及び有機酸は、それぞれ単独で研磨剤に添加しても、ある程度の研磨速度の向上が見られ、それぞれ添加する量を増加させることで研磨速度も増加する傾向を有している。しかしながら、無機酸と特定の有機酸とを組み合わせることで、より少ない添加量で高い研磨速度を得ることができるといえる。言い換えれば、添加した量に対する研磨速度向上効率が高くなるという点で、より効果的に研磨速度を向上させることができる。
- [0025] 無機酸に特定の有機酸をさらに加えることで上記効果を得ることができる理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは次のように考えている。すなわち、保護膜形成剤と無機酸との作用により、銅表面に、保護膜形成剤及び銅イオンを含む「反応層」が形成され、これが研磨されることにより研磨が進行する際に、添加した特定の有機酸が銅イオンにキレート化することで、反応層をより除去しやすい状態にして、研磨が促進されるものと考えられる。

[0026] 本発明における研磨剤のpHは、 $1.5 \sim 4$ となるように調整される。これによれば、銅のCMPによる研磨速度が大きく、かつ銅膜の腐食を防止することができる。研磨剤のpHは $2 \sim 3$ であるとより好ましい。pH $1.5$ 未満では銅膜の表面粗さが大きくなり、またpH $4$ を超えるとCMPによる研磨速度が遅く実用的な研磨剤とはなり得ない。研磨剤のpHは、無機酸、有機酸及びアミノ酸の添加量により調整することができ、また所望により後述するpH調整剤を添加して調整してもよい。

[0027] (pH調整剤)

本実施形態の研磨剤においては、pHを調整するために、アルカリ成分をpH調整剤として添加することができる。このようなアルカリ成分としては例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。もちろん、pH調整剤を添加せずとも研磨剤のpHが $1.5 \sim 4$ の範囲にある場合には、pH調整剤の添加は必須ではない。

[0028] 研磨剤のpHは、pHメータ（例えば、横河電機株式会社製の型番PH8「）で測定することができる。標準緩衝液（フタル酸塩pH緩衝液pH： $4.0$ （ $25^{\circ}\text{C}$ ）、中性りん酸塩pH緩衝液pH $6.86$ （ $25^{\circ}\text{C}$ ））を用いて、2点校正した後、電極を研磨剤に入れて、2分以上経過して安定した後の値を採用する。

[0029] (有機酸)

上記有機酸は、カルボキシル基を2つ以上含み、かつ、 $pK_a$ 「が3以下である有機酸である。このような有機酸は、上記のpH範囲において効率的に銅イオンとキレート化することにより、研磨速度向上に有効であると考えられる。

[0030] カルボキシル基を2つ以上含み、かつ、 $pK_a$ 「が3以下の有機酸としては、わずかでも水に溶解するものであれば特に制限はないが、具体的には例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸等が挙げられる。中でも、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸が、研磨速度向上効



果が大きいという点で好ましい。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0031] 有機酸の添加量は、研磨速度向上の効果が得られやすい点で、研磨剤全量に対して0.05質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましい。また、上限は特にはないが、ある程度の添加量を超えると研磨速度がそれ以上向上しない傾向がある。このような観点から、上限としては「0質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0032] (無機酸)

上記無機酸としては、公知のものを特に制限なく使用することができ、具体的には例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。中でも、CMPによる研磨速度向上効果が大きく、銅膜の表面粗さを低減できるという点で、硫酸、リン酸、又は硫酸とリン酸の混合物が好ましい。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0033] (アミノ酸)

上記アミノ酸は、pHを調整し、かつ銅を溶解させる目的で使用されるものである。このようなアミノ酸としては、わずかでも水に溶解するものであれば特に制限はなく、具体的には例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、システイン、シチニン、メチオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リシン、アルギニン、フェニルアラニン、チロシン、ヒスチジン、トリプトファン、プロリン、オキシプロリン等が挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0034] これらのアミノ酸の中でも、研磨剤のpHを1.5~4に調整しやすい点で、pKa1が2~3のアミノ酸を使用することが好ましい。上記の例示化合物の中では、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、メチオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、リシン、

アルギニン、トリプトファン等がこれに該当する。これらの中でも、研磨速度向上効果が高く、安価である点で、特にグリシンが好ましい。

[0035] アミノ酸の添加量は、pH調整効果をより効果的に発揮させるために、研磨剤全量に対して2.0質量%以上であることが好ましく、3.0質量%以上であることがより好ましい。また、上限は特にないが、ある程度の添加量を超えるとpH調整効果がそれ以上向上しない傾向がある。このような観点から、上限としては「5質量%以下であることが好ましく、「0質量%以下であることがより好ましい。

[0036] (保護膜形成剤)

上記保護膜形成剤とは、銅表面に対して保護膜を形成する作用を有する物質をいう。ただし、上述のように保護膜形成剤は、研磨進行時に除去される「反応層」を構成していると考えられ、必ずしも銅が研磨されるのを防ぐための「保護膜」を形成するわけではない。

[0037] 保護膜形成剤としては、その効果を発揮するために有効な量の水溶性を有していれば、従来公知の物質を特に制限なく使用することができ、具体的には例えば、キナルジン酸、アントニル酸、サリチルアルドキシム、トリアゾール化合物、イミダゾール化合物、ピラゾール化合物、テトラゾール化合物等の含窒素化合物が挙げられる。中でも含窒素複素環化合物が好ましく、トリアゾール化合物が特に好ましい。

[0038] トリアゾール化合物としては、例えば、「1,2,3-トリアゾール」、「1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-「H-」1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体；ベンゾトリアゾール、「1-ヒドロキシベンゾトリアゾール」、「1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキン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（-「H-」）ベンゾトリアゾール、4-カルボキシル（-「H-」）ベンゾトリアゾールメチルエステル、4-カルボキシル（-「H-」）ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル（-「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-「-メチル」[「, 2, 4-トリアゾリル-「-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[(「-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸、3-アミノトリアゾール等のベンゾトリアゾール誘導体などが挙げられる。中でもベンゾトリアゾール誘導体を使用することがより好ましい。

[0039] イミダゾール化合物としては、例えば、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。

[0040] ピラゾール化合物としては、例えば、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。

[0041] テトラゾール化合物としては、例えば「H-テトラゾール、5-アミノ-「H-テトラゾール、5-メチル-「H-テトラゾール、5-フェニル-「H-テトラゾール、「-(2-ジアミノエチル)-5-メルカプトテトラゾール等が挙げられる。

[0042] 保護膜形成剤の添加量は、金属の表面粗さをさらに小さくできる点で、研磨剤全量に対して、0.05質量%であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましい。また、研磨速度に優れる点で、「0質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0043] (砥粒)

上記砥粒としては、特に制限はなく、具体的には例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒を挙げることができる。中でも、研磨剤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)の発生数が少ない点で、シリカ及びアルミナが好ましく、粒径の制御が容易であり、研磨特性により優れる点で、コロイダルシリカ、コロイ

ダルアルミナがより好ましい。コロイダルシリカは、例えばシリコンアルコキシドの加水分解~~X~~は珪酸ナトリウムのイオン交換により製造することができ、コロイダルアルミナは、例えば硝酸アルミニウムの加水分解により製造することができる。

[0044] また、研磨速度と研磨後の表面粗さが低い点で、砥粒の平均粒径が「00nm以下であることが好ましく、平均粒径が「00nm以下であるコロイダルシリカ、コロイダルアルミナがより好ましい。なお、本明細書中、「平均粒径」とは、研磨剤をレーザー回折式粒度分布計で測定したときのD50の値（体積分布のメジアン径、累積中央値）をいう。上述の砥粒は単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0045] 砥粒の添加量は、物理的な研削作用が得られ研磨速度がより向上する点で、研磨剤全量に対して0.1質量%以上であることが好ましく、0.2質量%以上であることがより好ましい。また、大量に添加しても、研磨速度が飽和し、それ以上加えても研磨速度の増加は認められなくなる上、砥粒の凝集や研磨傷の増加につながる可能性があるため、上限としては「0質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0046] （酸化剤）

上記酸化剤としては、銅に対する酸化作用を有するものであれば特に制限なく使用することができ、具体的には例えば、過酸化水素（ $H_2O_2$ ）、過硫酸、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸カリウム等が挙げられ、その中でも過酸化水素、過硫酸、過硫酸塩が好ましい。これらの酸化剤は単独で又は二種類以上組み合わせて使用することができる。

[0047] 酸化剤の添加量は、良好な研磨速度が得られやすい点で、研磨剤全量に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、0.2質量%以上であることがより好ましい。また、過剰に添加しても研磨速度が向上しないか、又は、かえって低下する場合もあるため、上限としては20質量%以下とすることが好ましく、15質量%以下とすることがより好ましい。

## [0048] (無機酸の中和滴定等量)

本発明の研磨剤は、無機酸を含むpH緩衝溶液である。無機酸は一般に強酸であり、多量に添加するとpHが低下してしまいpH「. 5 ~4の範囲に調整するのは困難である。そこで無機酸にアミノ酸を添加することにより、研磨剤をpH「. 5 ~4のpH緩衝溶液とすることができる。

[0049] 本発明の研磨剤においては、無機酸、アミノ酸、保護膜形成剤、砥粒、酸化剤及び水を含む組成物（有機酸を除く組成物）のpHを4まで増加させるために要する水酸化カリウムの量（無機酸の水酸化カリウムによる中和滴定等量）が、有機酸を除く組成物「kg当たり0.「0mol以上となるように無機酸を添加する。

[0050] 本発明の研磨剤において、無機酸の水酸化カリウムによる中和滴定等量を規定する理由は次の通りである。すなわち、本発明の研磨剤により研磨される金属膜に含まれる銅は、研磨されると研磨剤中に陽イオンとして溶解する。ここで無機酸の添加量が少なく、pH緩衝作用を有さない研磨剤であると、銅の溶解により水素イオンが消費され研磨剤のpHが上昇してしまい、研磨速度が低下すると考えられる。一方、十分な量の無機酸を含有し、pH緩衝作用のある研磨剤を使用した場合は、銅イオン等の金属イオンが多量に溶解しても、pHの上昇は抑制され、安定した研磨が可能になる。

[0051] そのために必要な研磨剤中の無機酸の量は、研磨速度、研磨中における研磨剤流量によって多少のバラツキはあるものの、水酸化カリウムによる中和滴定等量で0.「0mol/kg以上に相当する量であればよく、0.「2mol/kg以上であるとより好ましく、0.「5mol/kg以上であるとさらに好ましく、0. 20mol/kg以上であると特に好ましい。

[0052] なお、研磨液の中和滴定等量は、次のようにして求めることができる。すなわち、研磨液の組成から、有機酸及びアンモニア水溶液（pH調整剤）を除いた組成の「中和滴定量測定用の試験液」を調製する。次に、「00ミリリットル程度のビーカーに試験液50ミリリットルを入れ、攪拌子により80rpmで攪拌しながら濃度20%水酸化カリウム水溶液を滴下し、pHの

値が4.0となったときの水酸化カリウム水溶液の添加量から中和滴定等量を算出することができる。

[0053] また、研磨液の組成が不明な場合は、測定精度「0.1g以上のイオンクロマトグラフィーによる分析で研磨液の組成と濃度を調べることができる。従って、その測定値から上記試験液を作成し、中和滴定量を測定することができる。

[0054] 上述の研磨剤であれば、例えば8インチ(20.3cm)の円盤状の基板を、研磨剤の流量を200ml/min付近と設定した場合に、高速で研磨できることが確認されている。なお、本発明の研磨剤において、「無機酸の水酸化カリウムによる中和滴定等量」は、研磨剤から上記有機酸及びpH調整剤を除いた成分である試験液「kgを別途用意し、この試験液のpH値を4まで増加するのに必要な水酸化カリウムのモル数として定義する。

[0055] (研磨方法)

本発明の研磨方法は、基板上に、銅を含む金属膜を積層する積層ステップと、上記本発明の研磨剤を用いて銅を含む金属膜を研磨し、当該金属膜の一部を除去する研磨ステップ、を有することを特徴とする。

[0056] 本発明の研磨剤を用いた研磨方法は、従来の研磨方法と比較して、銅を含む金属膜の研磨速度が極めて速いという特徴を有しており、例えば、「S1等パッケージ基板等に代表される高性能・微細配線板の製造工程における厚い金属膜を研磨するのに特に好適に使用することができ、より具体的には、研磨されるべき銅を含む金属膜の厚みが4μm以上である基板を研磨する場合に特に好適に使用することができる。

[0057] このように、非常に厚い金属膜を研磨する必要がある工程として、シリコン貫通ビア(TSV:Through Silicon Via)形成工程を挙げることができる。TSVの形成方法は様々な方法が提案されているが、具体例として、素子を形成した後にビアを形成するVIA-JASTといわれる方法がある。以下、図1~3の工程図(模式断面図)を参照しながら、本発明の研磨剤をVIA-JASTに用いた場合の使用方法について説明

する。

- [0058] 図「は、シリコン基板上に銅の膜を形成する工程を示す模式断面図である。図「(a)に示すように、シリコン基板「上の所定の位置に、素子2を形成する。次に、図「(b)に示すように、貫通ビアとするための凹部3をプラズマエッチング等の方法により形成する。次に、スパッタリングや電解メッキ等の方法により、凹部を埋め込むように銅を積層して銅層4を形成し、図「(c)に示すような構造の基板「00を得る。
- [0059] 図2は、このようにして作製した基板「00を研磨し、片面にバンプを形成する工程を示す模式断面図である。上記本発明の研磨剤を、図2(a)における銅層4の表面と、研磨パッド(図示せず)の間に供給しながら、素子2が露出するまで銅層4を研磨する。
- [0060] より具体的には、基板「00における銅層4と、研磨定盤上に貼付けられた研磨パッドの表面との間に上記本発明の研磨剤を供給しながら、押圧した状態で、研磨定盤と基板「00とを相対的に動かすことによって銅層4を研磨する。研磨パッドの代わりに、金属製又は樹脂製のブラシを使用してもよい。また、研磨剤を所定の圧力で吹きつけることで研磨しても良い。
- [0061] 研磨する装置としては、例えば研磨パッドにより研磨する場合、回転数が変更可能なモータ等に接続されていて研磨パッドを貼り付けることができる研磨定盤と、研磨される基板を保持できるホルダとを有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨パッドとしては、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、特に制限はない。
- [0062] 研磨条件には制限はないが、研磨定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200min<sup>-1</sup>以下の低回転が好ましい。被研磨面を有する基板の研磨パッドへの押し付け圧力(研磨圧力)は、「~「00kPaであることが好ましく、CMP速度の被研磨面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、5~50kPaであることがより好ましい。研磨している間、研磨パッドには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、研磨パッドの表面が常に研磨剤で覆われていることが好ましい。

- [0063] 研磨終了後の基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ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。研磨パッドの表面状態を常に同一にしてCMPを行うために、研磨の前に研磨パッドのコンディショニング工程を入れるのが好ましい。例えば、ダイヤモンド粒子のついたドレッサを用いて少なくとも水を含む液で研磨パッドのコンディショニングを行う。続いて本発明によるCMP研磨工程を実施し、さらに、基板洗浄工程を加えるのが好ましい。
- [0064] 続いて、図2(c)に示すように、露出した銅層4の部分に、電解メッキ等の方法によりバンプ5を形成し、片面にバンプを有する基板200を得る。バンプの材質としては、銅等を挙げることができる。
- [0065] 図3は、もう一方の面にバンプを形成する工程を示す模式断面図である。図3(a)に示す状態の基板200において、バンプ5の形成されていない面を、CMP等の方法により研磨し、銅層4を露出させる(図3(b))。次に上記と同様の方法により、バンプ6を形成し、TSVが形成された基板300を得る(図3(c))。

### 実施例

- [0066] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

- [0067] (研磨剤の作製)

#### 実施例「

濃度96%の硫酸「0g、濃度85%のリン酸「0g、グリシン50g、ベンゾトリアゾール(BTA)「0g、シュウ酸「0g、及びテトラエトキシシランのアンモニア溶液中での加水分解により作製した平均粒径70nmのコロイダルシリカ(固形分20%)50gを水550gに加えて、コロイダルシリカ以外の成分を溶解させた。さらに25%のアンモニア水溶液を添加して液のpHを2.6に調整した後、純水をさらに加えて全量を700gとした。これに、過酸化水素水(試薬特級、30%水溶液)300gを加えて、全量「000gの研磨剤「を得た。



## [0068] 実施例 2

シュウ酸の代わりにマロン酸を「0 g 添加した以外は実施例「と同様にして研磨剤 2 を作製した。

## 実施例 3

シュウ酸の代わりにマレイン酸を「0 g 添加した以外は実施例「と同様にして研磨剤 3 を作製した。

## 実施例 4

グリシンの代わりにアラニンを 5 0g 添加した以外は実施例「と同様にして研磨剤 4 を作製した。

## 実施例 5

グリシンの代わりにセリンを 5 0g 添加した以外は実施例「と同様にして研磨剤 5 を作製した。

## 実施例 6

添加する硫酸とリン酸の量をそれぞれ 5 g とした以外は実施例「と同様にして研磨剤 6 を作製した。

## [0069] 比較例「

シュウ酸を加えないこと以外は実施例「と同様にして研磨剤 X「を作製した。

## 比較例 2

硫酸及びリン酸を加えず、シュウ酸の量を 3 0g とした以外は実施例「と同様にして研磨剤 X 2 を作製した。

## 比較例 3

シュウ酸を加えないことに加えて、硫酸の量を 2 0g に増量した以外は実施例「と同様にして研磨剤 X 3 を作製した。

## 比較例 4

添加する硫酸の量を「g、リン酸の量を 5 g とした以外は実施例「と同様にして研磨剤 X 4 を作製した。

## 比較例 5

シュウ酸の代わりにリンゴ酸を添加したこと以外は実施例「と同様にして研磨剤 X 5 を作製した。

[0070] (中和滴定量測定)

有機酸及び25%のアンモニア水溶液を添加しないこと以外は実施例「～6及び比較例「～5と同様にして、中和滴定量測定用の試験液(試験液「～6及び試験液 X 「～X 5)を作成した。それぞれの試験液について、pHメータ(横河電機株式会社製 PH 8 「)を使用し、25°Cの恒温水槽中で、水酸化カリウムによる中和滴定等量を測定した。得られた値を表「及び表2に示す。なお比較例2については、シュウ酸及びアンモニア水を添加しない状態でのpHが4.0を超えていたため、中和滴定量を0(mol/kg)とした。

[0071] なお、上記中和滴定等量は、次のようにして求めた。すなわち、「00ミリリットルビーカーに試験液50ミリリットルを入れ、攪拌子により80rpmで攪拌しながら濃度20%水酸化カリウム水溶液を滴下し、pHの値が4.0となったときの水酸化カリウム水溶液の添加量から中和滴定等量を算出した。

[0072] (基板の研磨)

直径8インチ(20.3cm)(め)サイズのシリコン基板上に厚み20μmの銅膜を製膜した基板(アドバンテック社より購入)を用意した。この基板を使用し、上記研磨剤「～6及び研磨剤 X 「～X 5を、研磨装置の定盤に貼り付けた研磨パッドに滴下しながら、CMP研磨を行った。

[0073] なお、研磨条件は下記の通りである。

研磨装置：定盤寸法は直径600mm(め)、ロータリータイプ

研磨パッド：独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂(IC-「0「0、ロームアンドハース社製)

研磨圧力：32kPa

定盤ヘッド回転速度：93/87rpm

研磨剤流量：200ml/min

[0074] (評価項目及び評価方法)

上述のようにして研磨した基板について、CMPによる銅の研磨速度（以下単に研磨速度という）及び表面粗さを測定した。

研磨速度：基板のCMP前後での膜厚差をシート抵抗変化から換算して求めた。測定装置はナブソン社製抵抗率測定器Model RT-7を用いた。なお、抵抗値としては、ウエハの直径方向77点（エッジから5mm部分除外）の平均値を用いた。

表面粗さ（算術平均粗さRa）：研磨後の銅膜表面粗さをAFM（原子間力顕微鏡：SPA-400, エスアイアイナノテクノロジー社製）で測定した。測定は基板中央部から半径方向に50mm離れた箇所において、5μm x 5μmの面積範囲で行った。

[0075] 得られた結果を表1及び表2に示す。

[0076] [表1]

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6	
	名称	添加量 (wt%)	名称	添加量 (wt%)	名称	添加量 (wt%)	名称	添加量 (wt%)	名称	添加量 (wt%)	名称	添加量 (wt%)
無機酸1	硫酸	0.96	硫酸	0.96	硫酸	0.96	硫酸	0.96	硫酸	0.96	硫酸	0.48
無機酸2	リン酸	0.85	リン酸	0.85	リン酸	0.85	リン酸	0.85	リン酸	0.85	リン酸	0.43
有機酸	シュウ酸	1.0	マロン酸	1.0	マレイン酸	1.0	シュウ酸	1.0	シュウ酸	1.0	シュウ酸	1.0
有機酸 pKa1	1.04		2.65		1.75		1.04		1.04		1.04	
アミノ酸	グリシン	5.0	グリシン	5.0	グリシン	5.0	アラニン	5.0	セリン	5.0	グリシン	5.0
防食剤	BTA	1.0	BTA	1.0	BTA	1.0	BTA	1.0	BTA	1.0	BTA	1.0
砥粒	コロイダルシリカ	1.0	コロイダルシリカ	1.0	コロイダルシリカ	1.0	コロイダルシリカ	1.0	コロイダルシリカ	1.0	コロイダルシリカ	1.0
酸化剤	過酸化水素水	9.0	過酸化水素水	9.0	過酸化水素水	9.0	過酸化水素水	9.0	過酸化水素水	9.0	過酸化水素水	9.0
pH	2.6		2.6		2.6		2.6		2.6		2.6	
中和滴定量 (mol/kg)	0.28		0.28		0.28		0.28		0.28		0.14	
研磨速度 (μm/min)	6.0		5.4		5.8		5.4		6.1		4.0	
表面粗さRa (nm)	1.1		1.1		0.9		1.0		1.2		1.2	

BTA: ペンゾトリアソール

[0077]

[表2]

	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
	名称	添加量 (wt%)	名称	添加量 (wt%)	名称	添加量 (wt%)	名称	添加量 (wt%)	名称	添加量 (wt%)
無機酸1	硫酸	0.96	-	-	硫酸	1.9	硫酸	0.096	硫酸	0.96
無機酸2	リン酸	0.85	-	-	リン酸	1.7	リン酸	0.43	リン酸	0.85
有機酸	-	-	シュウ酸	3.0	-	-	シュウ酸	1.0	リンゴ酸	1.0
有機酸 pKa1	-		1.04		-		1.04		3.24	
アミノ酸	グリシン	5.0	グリシン	5.0	グリシン	5.0	グリシン	5.0	グリシン	5.0
防食剤	BTA	1.0	BTA	1.0	BTA	1.0	BTA	1.0	BTA	1.0
砥粒	コロイダル シリカ	1.0	コロイダル シリカ	1.0	コロイダル シリカ	1.0	コロイダル シリカ	1.0	コロイダル シリカ	1.0
酸化剤	過酸化水 素水	9.0	過酸化水 素水	9.0	過酸化水 素水	9.0	過酸化水 素水	9.0	過酸化水 素水	9.0
pH	2.6		2.6		2.6		2.6		2.6	
中和滴定量 (mol/kg)	0.28		0		0.50		0.07		0.28	
研磨速度 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	3.5		1.1		3.7		1.2		3.7	
表面粗さRa (nm)	1.1		1.4		2.4		1.3		1.2	

BTA ベンソトリアゾール

[0078] 表「及び表2に示す結果より下記のことがわかる。すなわち、実施例「～6におけるそれぞれの研磨剤は、良好な研磨速度及び表面粗さを示した。

実施例「の研磨剤からシュウ酸を除いた組成である比較例「の研磨剤X「は、実施例「と比較して表面粗さは維持したものの、研磨速度は低下した。

実施例「の研磨剤において硫酸及びリン酸をシュウ酸に置き換えた組成である比較例2の研磨剤X2は、実施例「と比較して、表面粗さは維持したものの、研磨速度は大幅に低下した。

実施例「の研磨剤において硫酸をシュウ酸に置き換えた組成である比較例3の研磨剤X3は、実施例「と比較して、表面粗さも研磨速度も低下した。また、比較例「と比較して、研磨速度は向上しているが $4\mu\text{m}/\text{min}$ を下回る程度の速度であった。

また、研磨速度に着目すると、比較例「に対して「wt%のシュウ酸を加えた系である実施例「の研磨剤が $6.0\mu\text{m}/\text{min}$ もの研磨速度を達成するのに対し、比較例「に対して「wt%の硫酸を追加した比較例3の研磨剤では、研磨速度が $3.7\mu\text{m}/\text{min}$ にとどまることから、無機酸と有機酸

を組み合わせることが研磨速度向上に有効であることが確認できる。

[0079] 実施例「の研磨剤」に対して、無機酸の量が少ないため中和滴定等量が0.1 g / kgを下回る比較例4の研磨剤X4は、実施例「と比較して研磨速度は大幅に低下した。

一方、無機酸の種類、無機酸と有機酸の量は実施例「と同じであるが、有機酸のpKaが3を上回る比較例5の研磨剤X5は、実施例「と比較して表面粗さは維持したものの、研磨速度は低下した。

[0080] 以上より、無機酸及び有機酸の量、組合せを最適化することによって、表面粗さを低く保ちつつ、銅に対して、通常の研磨剤よりも格段に速い研磨速度を示す研磨剤が得られることがわかる。特に、銅に対する研磨速度が4  $\mu$ m/min、より好適には5  $\mu$ m/minを超えるような研磨剤は、短時間で大量に銅を研磨する用途、例えばTSV形成用途に最適である。

#### 符号の説明

[0081] 「…シリコン基板、2…素子、4…銅層、5, 6…バンプ、100, 200, 300…基板。

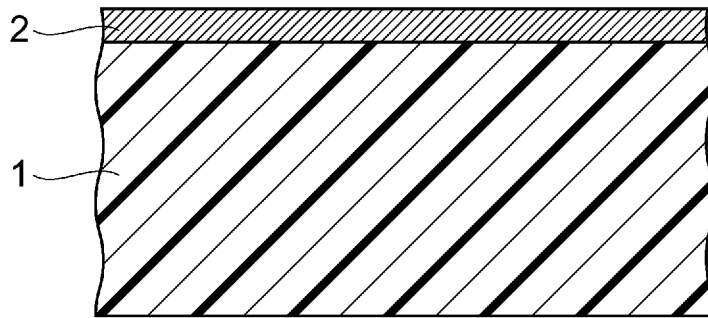
## 請求の範囲

- [請求項1] 無機酸、アミノ酸、保護膜形成剤、砥粒、酸化剤、有機酸及び水を含む組成物を、pHが1.5～4となるように調整してなる研磨剤であつて、
- 前記有機酸を除く前記組成物のpHを4まで増加させるために要する水酸化カリウムの量が、前記有機酸を除く前記組成物1kg当たり0.10mol以上であり、
- 前記有機酸はカルボキシル基を2つ以上含み、かつ、第「酸解離定数の逆数の対数（ $pK_{a1}$ ）が3以下である研磨剤。
- [請求項2] 前記有機酸はシュウ酸、マレイン酸及びマロン酸からなる群より選ばれる少なくとも「種の有機酸である、請求項「記載の研磨剤。
- [請求項3] 前記無機酸は硫酸及びリン酸から選択される少なくとも一種を含む、請求項「又は2記載の研磨剤。
- [請求項4] 前記無機酸は硫酸及びリン酸を含む、請求項「又は2記載の研磨剤。
- [請求項5] 前記無機酸は硫酸及びリン酸からなる、請求項「又は2記載の研磨剤。
- [請求項6] 前記アミノ酸の $pK_{a1}$ は2～3である、請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨剤。
- [請求項7] 前記保護膜形成剤が、ベンゾトリアゾール及びその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも「種の保護膜形成剤である、請求項1～6のいずれか一項に記載の研磨剤。
- [請求項8] 前記砥粒は、平均粒径「00nm以下のコロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナである、請求項1～7のいずれか一項に記載の研磨剤。
- [請求項9] 前記酸化剤は、過酸化水素、過硫酸及び過硫酸塩からなる群より選ばれる少なくとも「種の酸化剤である、請求項1～8のいずれか一項に記載の研磨剤。

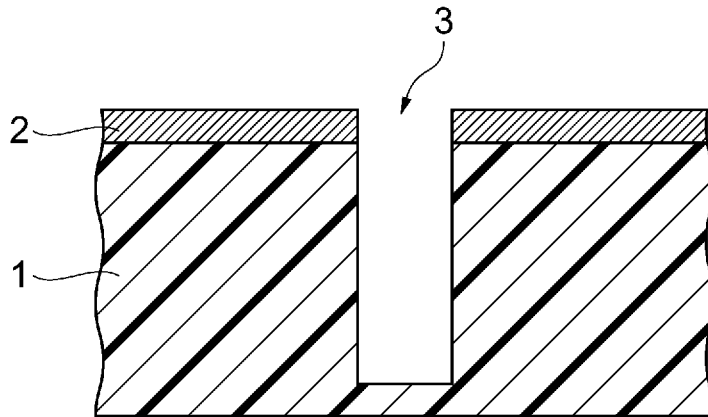
- [請求項10] 基板上に、銅を含む金属膜を積層する積層ステップと、請求項「7」のいずれか一項に記載の研磨剤を用いて銅を含む金属膜を研磨し、当該金属膜の一部を除去する研磨ステップと、を有することを特徴とする研磨方法。
- [請求項11] 前記金属膜の最大厚みが $5\mu\text{m}$ 以上である、請求項「10」記載の研磨方法。
- [請求項12] 前記金属膜の最大厚みが $10\mu\text{m}$ 以上である、請求項「10」記載の研磨方法。
- [請求項13] 前記研磨ステップにおける前記金属膜を研磨する際の研磨速度が $5\mu\text{m}/\text{min}$ 以上である、請求項「10」記載の研磨方法。

[図1]

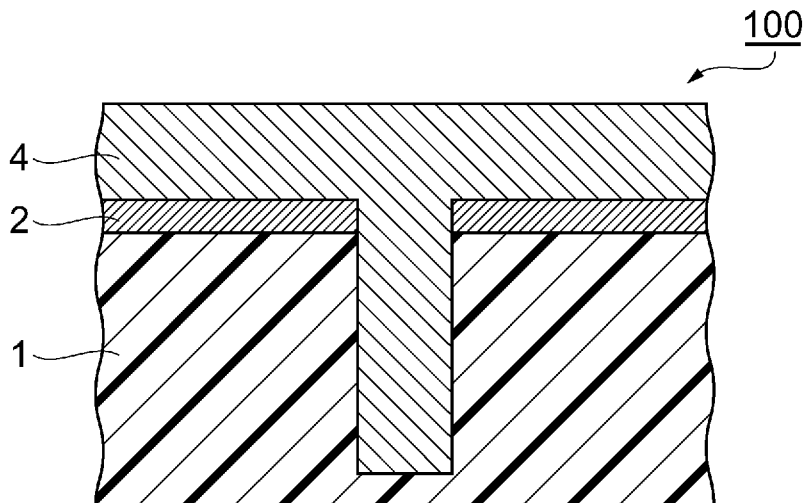
(a)



(b)



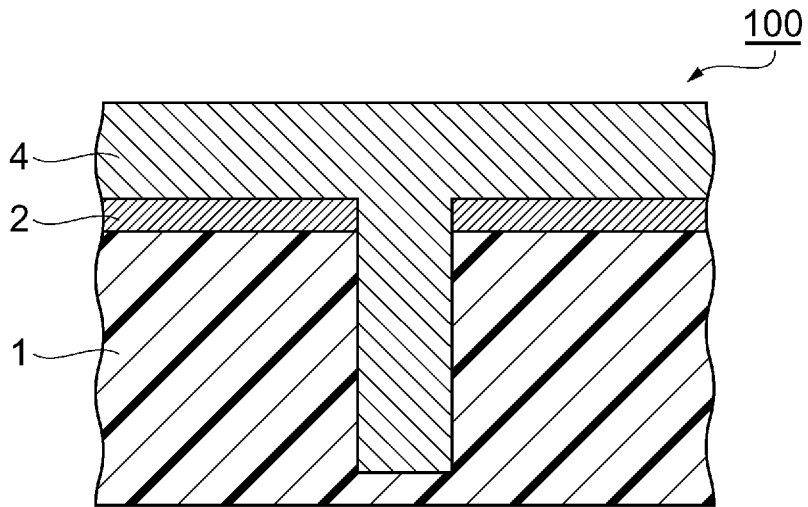
(c)



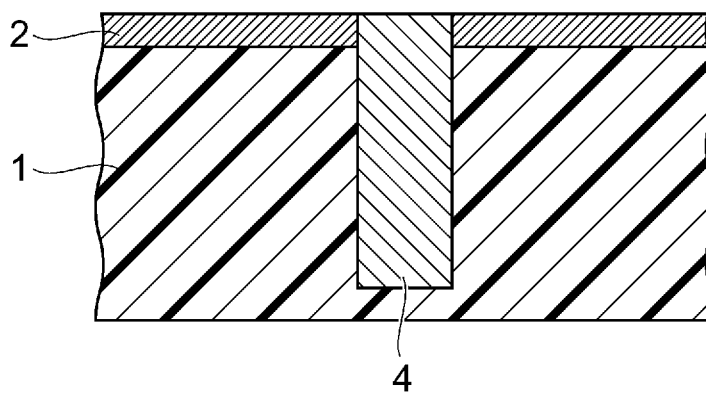


[図2]

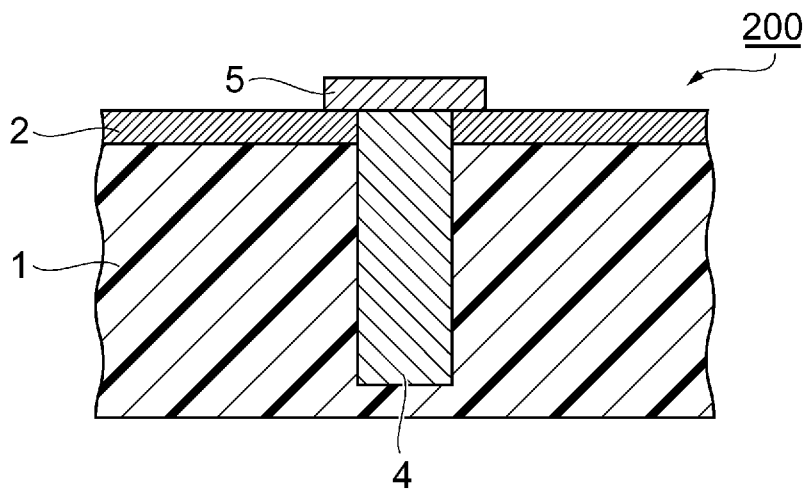
(a)



(b)

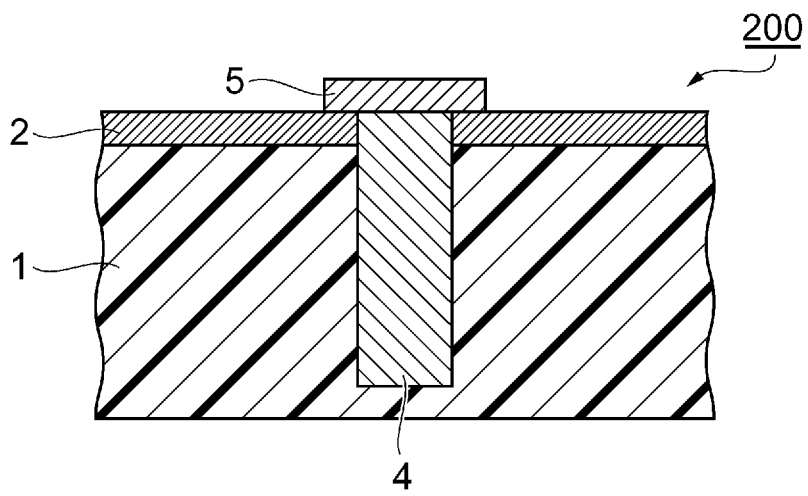


(c)

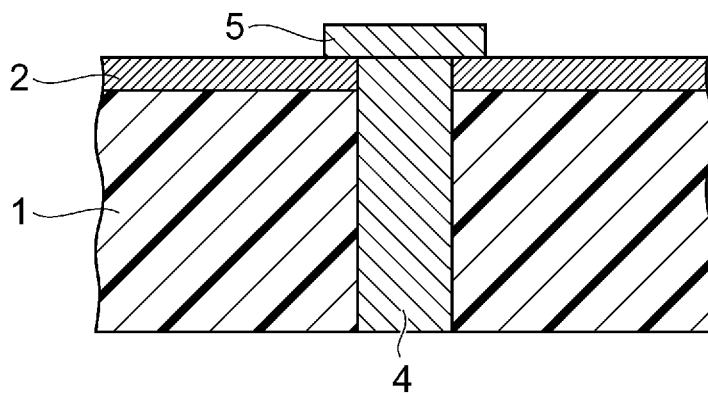


[図3]

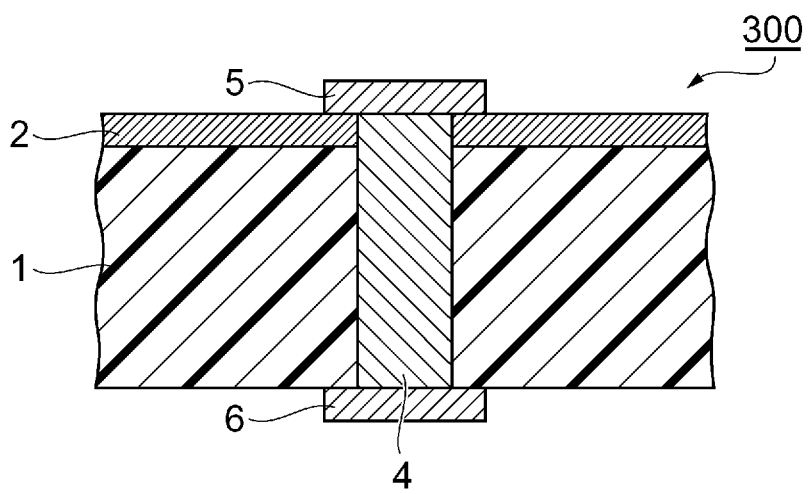
(a)



(b)



(c)



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2010/050806
--

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01L21/30 4(2006.01)i, B24B37/00(2006.01)i, C03K3/24(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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2008-270826 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), entire text (Family: none)	1-13
Y	JP 2006-302968 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), paragraph [0021] (Family: none)	1-13
Y	JP 2007-103485 A (Fuji film Corp.), 19 April 2007 (19.04.2007), paragraph [0032] (Family: none)	1-13

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  
13 April, 2010 (13.04.10)

Date of mailing of the international search report  
27 April, 2010 (27.04.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/050806

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-150264 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007) , paragraph [0018] (Family: none)	<b>3-5</b>

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int Cl H01L21/304 (2006. 01) i, B24B37/00(2006. 01) i, C09K3/14 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 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 1922--1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971--2010年  
 日本国実用新案登録公報 1996--2010年  
 日本国登録実用新案公報 1994--2010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 2008-270826 A (日立化成工業株式会社) 2008. 11. 06, 文献全体 (7ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2006-302968 A (日立化成工業株式会社) 2006. 11. 02, 段落 [0021] (7ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2007-103485 A (富士フイルム株式会社) 2007. 04. 19, 段落 [0032] (7ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2007-150264 A (日立化成工業株式会社) 2007. 06. 14, 段落 [0018] (7ファミリーなし)	3-5

ヴ C欄の続きにも文献が列挙されている。

ヴ パテントファミリーに関する別紙を参照。

ホ 引用文献のカテゴリー	の日の役に公表された文献
IA) 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	IT) 国際出願日又は優先日後に公表された文献であつ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
IE) 国際出願日前の出願または特許であるか、国際出願日以後に公表されたもの	IX) 特に関連のある文献であつて、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
IL) 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)	IY) 特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとつて自明である組合せによつて進歩性がないと考えられるもの
IO) 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	I&J) 同一パテントファミリー文献
rp) 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 13. 04. 2010	国際調査報告の発送日 27. 04. 2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 馬場 進吾 電話番号 03-3581-1101 内線 3364