

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5367930号
(P5367930)

(45) 発行日 平成25年12月11日 (2013. 12. 11)

(24) 登録日 平成25年9月20日 (2013. 9. 20)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 5 D 7/12 (2006. 01)	C 2 5 D 7/12
C 2 3 F 1/00 (2006. 01)	C 2 3 F 1/00 1 0 3
C 2 3 F 1/02 (2006. 01)	C 2 3 F 1/02
C 2 5 D 17/06 (2006. 01)	C 2 5 D 17/06 C
C 2 5 F 3/00 (2006. 01)	C 2 5 F 3/00 A
請求項の数 13 外国語出願 (全 17 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2000-393798 (P2000-393798)	(73) 特許権者	390040660
(22) 出願日	平成12年11月20日 (2000. 11. 20)		アプライド マテリアルズ インコーポレ
(65) 公開番号	特開2001-240997 (P2001-240997A)		イテッド
(43) 公開日	平成13年9月4日 (2001. 9. 4)		APPLIED MATERIALS, I
審査請求日	平成19年11月15日 (2007. 11. 15)		NCORPORATED
審判番号	不服2011-10592 (P2011-10592/J1)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5
審判請求日	平成23年5月20日 (2011. 5. 20)		0 5 4 サンタ クララ パウアーズ ア
(31) 優先権主張番号	09/443832		ベニュー 3 0 5 0
(32) 優先日	平成11年11月19日 (1999. 11. 19)	(74) 代理人	100059959
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 中村 稔
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 種層の生産性を向上させると共に半導体ウェーハの銅被覆処理用の 3 mm の縁部排除を達成するためのハードウェア設計、システム構成及び処理手順

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板に金属層を形成する方法であって、

a) 前記基板上に全範囲の種層を堆積し、前記全範囲の種層は、前記基板のデバイス面、前記基板の周縁部及び前記基板の後面の周縁部分の上に延びており、

b) 縁部排除領域を除く前記基板のデバイス面上の前記全範囲の種層上に金属層を電気化学的に堆積し、

c) 前記基板の環状の縁部から露出した種層を除去し、前記環状の縁部は、前記縁部排除領域、前記基板の前記周縁部及び前記基板の前記後面の前記周縁部分を含み、

前記露出した種層の除去は、

i) めっき除去セルに前記基板を配置し、

ii) 前記基板の近傍にめっき除去カソード接点部材を配置し、

iii) 前記めっき除去カソード接点部材に順方向めっきバイアスをかける、

ことを含み、

前記めっき除去カソード接点部材は、前記基板の環状の周縁部分近傍に配置された環状の接触表面を備え、

前記種層上に金属層を電気化学的に堆積するステップは、

i) 前記基板の端部から 3 mm 以下の前記基板の周縁部分で、カソード接点部材を前記種層と電氣的に接触させ、

ii) 電気めっきセルの電気めっき溶液に前記基板を配置することを含む

10

20

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記全範囲の種層は、物理気相成長チャンバーを利用して堆積される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記めっき除去カソード接点部材は、前記基板の縁部から放射状内側 6 mm 以下に配置されている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記めっき除去カソード接点部材は、前記基板の表面から 2 mm 以下に配置されている請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 5】

前記種層上に金属層を電気化学的に堆積するステップは、
iii) 前記基板の後面の周縁部分に堆積された膨張可能な囊を有する基板ホルダに前記基板を固定し、
iv) 前記基板の後面の前記周縁部分に対して前記囊を膨張させる、
ことをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記露出した種層の除去は、
i) 前記膨張可能な囊を収縮させ、
ii) 前記基板から 0 mm と 2 mm の間に前記カソード接点部材を配置し、
iii) 前記カソード接点部材に順方向めっきバイアスをかける、
ことを含む請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記露出した種層を除去するステップは、
i) ウェットエッチングセルに前記基板を配置し、
ii) 前記露出した種層をエッチング溶液と接触させる、
ことを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

基板に金属層を形成するための装置であって、
a) カソード接点部材を有し、前記基板の縁部から 3 mm 以下の基板の周縁部分に接触するようになっている電気化学的堆積セルであって、基板支持表面の回りに配置され、基板の後面の周縁部分に固定されるように構成された環状の囊を更に含んでいる前記電気化学的堆積セルと、
b) 前記基板の周縁部分の露出した種層を除去するようになっている処理セルであって、めっき除去セルに前記基板を配置し、前記基板の近傍にめっき除去カソード接点部材を配置し、前記めっき除去カソード接点部材に順方向めっきバイアスをかけるようになっているおり、前記めっき除去カソード接点部材は、前記基板の環状の周縁部分近傍に配置された環状の接触表面を備えた処理セルと、
c) 前記電気化学的堆積セルと前記処理セルの間に基板を搬送し、露出した種層を除去するようになっているロボットを有する搬送チャンバーと、
を備えていることを特徴とする装置。

30

40

【請求項 9】

前記電気化学的堆積セルは、
i) 真空チャックを有する基板ホルダ及び前記真空チャックの回りに配置されたシールと、
ii) 開口部を有し、前記基板を受け入れるようになっている電解質容器と、
iii) 前記電解質容器に配置されたアノードと、
を備えている請求項 8 に記載の装置。

【請求項 10】

前記カソード接点部材は、環状のコンプライアント部材を含み、前記基板の環状の周縁

50

部分に密閉して固定されるようになっている請求項9に記載の装置。

【請求項 1 1】

前記処理セルは、

i) 前記基板を保持すると共に前記基板の周縁部分を露出させるようになっている基板支持部材と、

ii) 開口部を有し、前記基板を受け入れるようになっている溶液の容器と、
を備えている請求項8に記載の装置。

【請求項 1 2】

前記処理セルは、

iii) 前記化学溶液の容器に配置されたアノードと、

iv) 前記基板の周縁部分近傍に配置されためっき除去接点部材と、
をさらに備えている請求項1 1に記載の装置。

【請求項 1 3】

前記処理セルは、ウェットエッチングセルを備えている請求項8に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、基板に金属層を形成するための装置及び方法に関する。より詳細には、本発明は、全範囲の種層及び電気化学的堆積を利用して基板に金属層を堆積する装置及び方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

銅及びその合金はアルミニウムより低い抵抗を有し、アルミニウムと比較して著しく高い電子移動抵抗を有しているため、次世代の超大規模集積（ULSI）のため回路密度が増加するにつれて、銅は基板にミクロン以下で高アスペクト比の相互接続の外形を充填するために選択される金属になってきている。これらの特性は、高水準の集積及び増加するデバイス速度で体験される高電流密度を支持するために重要である。

【0 0 0 3】

半導体デバイスの製造のために銅を使用する要望にも拘らず、通常の化学気相成長処理及び物理気相成長処理は、高スループット、低い欠陥率、及び首尾一貫した均一性のような、商業上の製造要求のために不完全な結果を供給するので、非常に高アスペクト比の外形に銅を堆積するための製造方法の選択は限定される。その上さらに、これらの処理は高価である。その結果として、電気めっき又は電気化学的堆積は、半導体デバイスの相互接続の外形の銅被覆のための許容される方法となっている。

【0 0 0 4】

一般に、基板に相互接続の外形を形成するための銅被覆計画は、外形表面上に障壁層を物理気相成長させ、伝導金属種層、好ましくは、銅を障壁層上に物理気相成長させ、その後、電導金属、好ましくは、銅を種層上に電気めっきし、相互接続の外形を充填することを含んでいる。堆積層及び誘電層はその後、化学機械研磨（CMP）又はエッチング等により平坦化され、伝導の相互接続の外形を規定する。

【0 0 0 5】

一般に、金属電気めっきは周知技術であり、各種技術により達成可能である。基板に金属を電気めっきするための現在のセル設計は、通常、ファウンテンプラター（fountain plater）の外形に基づいている。図 1 は、通常ファウンテンプラター 1 0 0 の断面図である、ファウンテンプラターの外形において、基板 1 0 は円筒状の電解質容器 1 0 2 上に配置された基板ホルダ 2 6 に固定され、めっき表面は円筒状の電解質容器の開口部に面している。電解質（すなわち、めっき溶液）は電解質入口 3 0 を通ってセルに汲み上げられ、上方へ流れ、基板めっき表面と接触する。電源 3 1 はカソード接点部材 2 2 及びシステムのアノード 3 2 に接続されている。めっきシステムのカソード接点部材 2 2 は、基板 1 0 に形成された種層を通して電流（すなわち、順方向めっき電流）を送り、電解質の金属

10

20

30

40

50

イオンを誘導し、基板の露出伝導表面に堆積する。アノード 32 は、通常、電解質に堆積され、電氣的にバイアスされ、電解質の金属イオンの負に荷電された片方を引き寄せる。

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、多くの障害が、高スループット及び低い縁部排除のような商業上の標準を満たす半導体デバイス上の相互接続の外形の商業的に許容可能な銅被覆を傷つける。電気化学的堆積を使用する現在行われている銅被覆により遭遇する 1 つの問題は、堆積処理の縁部排除が約 3 mm 以下の商業的に許容可能な標準より非常に大きいことである。通常、縁部排除、すなわち、処理システムの制限のために無用となる基板の周縁部分は、約 6 mm より大きくなり、基板に形成可能なデバイス数は、大きい縁部排除のために減少される。電気化学的堆積を使用する現在行われている銅被覆の計画において、基板の縁部及後面への堆積は基板を剥離させたり、剥がしたりし、化学機械研磨 (CMP) 処理のような次の処理の間、汚染粒子を形成し、潜在的にデバイスに欠陥を形成させるので、種層は PVD チャンバーに堆積され、基板の周縁部分を堆積から保護するシャドー又はカバーリングを有している。基板のはず縁及び後面から望ましくない堆積を除去するために現在商業的に許容可能な方法はないので、基板の縁部及び後面への堆積を防ぐためにはシャドーリングが使用されなければならない。

10

【0007】

図 2 A は、種層を堆積するために使用される通常の PVD システムにおいて基板上に配置された基板 10 の縁部分及びシャドーリング 20 の断面図である。通常、シャドーリング 20 は基板の縁部から約 3 mm の基板の環状周縁部分 12 への堆積を防ぐ。シャドーリング 20 はまた基板の縁部 14 及び後面 16 への望ましくない堆積を防ぐ。図 2 A に示されているように、距離 d_1 により示された周縁部分は種層の堆積を受け入れることをシャドーリングにより遮られる。その結果として生じた種層 18 は、距離 d_1 により示されているように、通常、基板の縁部から約 3 mm の縁部排除を有している。

20

【0008】

図 2 B は、基板ホルダ 26 に配置された基板の縁部及び電気めっきシステムのカソード接点部材 22 の断面図である。種層 18 は約 3 mm の縁部排除を有しているので、電気めっきシステムのカソード接点部材 22 は種層の縁部の放射状内側に配置されなければならない。それに良好な電気接触を供給する。その結果として、カソード接点部材 22 は、通常、基板の縁部から約 3 ~ 6 mm の間で基板に接触し、それにより、距離 d_2 により示されているように、基板の縁部と基板の縁部から放射状内側に約 6 mm の間の基板の周縁部分に金属層 24 が電気機械的に堆積するのを防ぐ。この大きい縁部排除は、基板に形成されるデバイス数を著しく減少させ、それにより、基板に形成されたデバイス当りのコストを増加させる。

30

【0009】

その上さらに、シャドーリングは PVD チャンバーのハードウェア設計を面倒にし、シャドーリングに関して高精度の同心性を有しチャンバーの基板支持部材へに基板の搬送を要求することにより種層を堆積する。基板の積層は基板堆積表面で実質的に同心に堆積されなければならない。電気めっき処理の間、電気めっきシステムの接触リングと種層の間で適切な接触を促進する。シャドー又はシャドーリングへの堆積ビルドアップが許容可能な限界を超えている時にシャドーリングは除去されるので、シャドーリングの仕様はまたチャンバーの処理キットの寿命を短くする。その上さらに、シャドーリングへの種層材料のビルドアップは剥離させ、基板へ汚染及び欠陥を形成させることがある。シャドーリングにより現れたこれらの問題は製造コストを増加させ、装置の使用可能時間を減少させると共に生産性を減少させる。

40

【0010】

そのため、3 mm 以下の縁部排除を達成する基板への金属層の電気化学的堆積のための装置及び方法の必要性がある。種層の形成のためシャドーリングの必要性を排除するのが望ましいであろう。

50

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、一般に、基板の金属層の電気化学的堆積のための装置及び方法を提供し、高スループット及び最小の縁部排除を達成する。本発明の1つの特徴は、基板に金属層を形成する方法を提供し、その方法は、基板上に全範囲の種層を堆積し、種層上に金属層を電気化学的に堆積し、基板の環状縁部から露出した種層を除去することを含んでいる。

【0012】

1つの特徴では、積層上に金属層を電気化学的に堆積するステップは、基板の縁部から約3mm以下の基板の周縁部分でカソード接点部材を種層と電気的に接触させ、電気めっきのセルの電気めっき溶液に基板を配置することを含んでいる。露出した種層を除去するステップは、めっき除去セルに基板を配置し、基板の近傍にめっき除去カソード接点部材を配置し、カソード接点部材に順方向めっきバイアスをかけることを含んでいる。

10

【0013】

本発明の別の特徴は、ウェットエッチングセル及び基板の周縁部分から露出した種層を除去する方法を提供する。露出した種層を除去する方法は、ウェットエッチングセルに基板を配置し、露出した種層をエッチング溶液に接触させる。

【0014】

本発明の別の特徴は、全範囲の種層上に金属層を電気化学的に堆積し、金属層が電気化学的に堆積された後に露出した種層を除去する方法を提供する。金属層を電気化学的に堆積するステップは、基板の縁部から約3mm以下の基板の周縁部分で、カソード接点部材を全範囲の種層と電気的に接触させ、電気めっきセルの電気めっき溶液に基板を配置し、基板の後面の周縁部分に配置された膨張式の囊を有する基板ホルダに基板を固定し、基板の後面乃周縁部分に対して囊を膨張させることを含んでいる。露出した種層を除去するステップは、膨張式囊を収縮させ、基板から約0mmと約2mmの間にカソード接点部材を配置し、カソード接点部材に順方向のめっきバイアスをかけることを含んでいる。

20

【0015】

本発明の別の特徴は、基板に金属層を形成するための装置を提供し、その装置は、基板の縁部から約3mm以下の基板の周縁部分に接触するようになっているカソード接点部材を有する電気化学的堆積セルと、基板の周縁部分の露出した種層を除去するようになっている処理セルと、露出した種層を除去するために電気化学的堆積セルと処理セルの間に基板を搬送するようになっているロボットを有する搬送チャンバーとを備えている。装置はさらに、基板に全範囲の種層を堆積するようになっている物理気相成長チャンバーを備えている。

30

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の上述した特徴、利点及び目的が達成され、詳細に理解できるように、上記に概説した本発明のより詳細は説明は、添付図面に示されたその実施例を参照することによりなされる。

【0017】

しかし、添付図面はこの発明の典型的な実施例のみを示しており、そのため、その範囲を制限するものと考えべきでなく、本発明にとって、他の同等の有効な実施例を可能にする。図面に示された構成の相対的な寸法は特定の構成の詳細を示すために誇張されていることに注目すべきである。

40

【0018】

本発明は、一般に、基板への電気化学的堆積を使用して金属層を形成する装置及び方法を提供し、そこに形成された誘電層及び誘電層に形成されたバイア、接点及びラインのような複数の相互接続の外形を有している。本発明は、システムの高スループット及び基板の最小縁部排除のような多くの商業上の目標を達成する。図3は、本発明の1つの特徴により金属層を形成するための方法を示す流れ図である。例えば、誘電層及び誘電層に形成された充填されていない／エッチングされた相互接続の外形構造（例えば、バイア、接点

50

及び2つのダマスク構造)を有する基板は物理気相成長チャンバーに導入され、基板に全範囲の種層を堆積するようになっている。全範囲の種層は基板に堆積され、基板の周縁部分及びそこに相互接続の外形の表面を含んでいる(ステップ254)。種層の堆積の前に、全範囲の障壁層は基板に堆積され、基板の誘電層に次に堆積される種層材料の拡散に対して保護する(ステップ252)全範囲の種層が形成された後、それから、基板は電気化学的堆積セルに搬送され、約3mm以下の縁部排除を有する金属層の電気化学堆積を供給するようになっており、金属層は基板に電気化学的に堆積され、バイア、接点及びラインのような相互接続の外形を充填するようになっている(ステップ256)。その後、基板は処理セルに搬送され、基板のはず縁及び後面を含めて、基板の周縁部分の残りの露出した種層を除去するようになっている(ステップ258)。種層を除去するための処理セルは、好ましくは、めっき除去セル、又は、代わりにエッチングセルを含んでいる。代わりに、電気化学的堆積セルはめっき除去処理を実行するようになっていてもよい。種層が基板の周縁部分から除去された後、基板は平坦化及びさらなる処理のような他の処理のために準備し、デバイスの形成を完了する。

【0019】

全範囲のPVDチャンバー

図4Aは、本発明により全範囲の層を形成するために有用な高/中密度プラズマの物理気相成長チャンバーの断面図である。図示されたPVDチャンバーは、イオン化金属プラズマ物理気相成長チャンバー又はIMP-PVDチャンバーとして公知である。商業的に入手可能なPVDチャンバーの例は、カリフォルニア州のサンタクララのApplied Materials社から入手可能なIMP(登録商標)のPVDチャンバーである。本発明はIMP-PVDチャンバーに関して説明されているが、障壁層及び種層は他のPVDチャンバーを使用して堆積可能であることが分かるだろう。

【0020】

図4A及び4Bを参照すると、IMP-PVD堆積チャンバー600は、通常、チャンバー室602、基板支持部材604、ターゲット606、シールド608及びコイル610を含んでいる。ターゲット606はスパッタ可能な材料を含み、基板支持部材604の反対に配置される。ターゲット606はDC電源に電氣的に接続され、DC電源612に加えて又はその代わりにRF電源(図示せず)によりバイアスされることができる。シールド608は、一般に、ターゲット606と基板支持部材604の間の領域を取囲み、通常は接地されている。シールド608は、基板支持部材604が基板処理位置まで移動しない時にシールドリング624を支持する上に向いた内壁609を備えている。コイル610はシールド608の内部に配置され、RF電源614に接続されている。室602を通して配置されたガス入口616は処理の間にチャンバーに1以上の処理ガスを導入する。真空システム628は、1以上の真空ポンプ、ターボ分子ポンプ、ラフィングポンプ又はクライオポンプを備えている。好ましくは、電源632は基板支持部材604に電氣的に接続され、処理の間、基板に電気バイアスを供給する。電源632は、DC電源、RF電源、又はDC及びRF電源の組合せとすることができる。

【0021】

基板支持部材は、好ましくは、静電チャック又は真空チャックを含み、室602の底部を通して配置される移動可能なシャフト618に取付けられる。移動可能なシャフト618はアクチュエータ620に接続され、基板処理位置及び基板搬送位置を含むチャンバー内の各種位置への基板支持部材604の動作を容易にする。室602の側壁に配置されたスリットバルブ626はチャンバー内外への基板の搬送を容易にし、それは通常、ロボット及びロボットブレード(図示せず)を使用して行われる。基板昇降装置622は基板支持部材604上への及びそこから基板の配置を容易にし、基板搬送の間にロボットブレードと協働する。基板搬送の間、基板支持部材604は、ほぼスリットバルブ626のレベルの基板搬送位置までアクチュエータ620により降下される。チャンバーから基板を搬送するため、基板昇降装置622は基板を基板支持部材604上方に上昇させ、ロボットブレードは開放したスリットバルブ626を通して基板下方に位置まで伸ばされる。そ

の後、基板昇降装置 6 2 2 は基板をロボットブレード上に降下させ、ロボットブレードはその基板と共にチャンバーから引っ込められる。基板をチャンバーに搬送するため、ロボットブレードはチャンバーに伸び、基板支持部材 6 0 4 上方に基板を配置し、基板昇降装置 6 2 2 はロボットブレードから基板を持上げ、ブレードが引っ込められるようになっている。ロボットブレードがチャンバーから引っ込められた後、基板昇降装置 6 2 2 は基板支持部材 6 0 4 上に基板を降下させる。

【0 0 2 2】

図 4 A 及び 4 B に示されているように、基板支持部材 6 0 4 は上昇され、基板処理位置に基板を配置する。この位置では、処理領域は、ターゲット 6 0 6、シールド 6 0 8 及び基板支持部材 6 0 4 上の基板 4 0 の露出表面により規定される。基板支持部材 6 0 4 は基板支持部材 6 0 4 の周縁部に配置された堆積リング 6 4 2 を含んでいる。処理の間、アクチュエータ 6 2 0 は基板支持部材 6 0 4 を基板処理位置まで上昇させ、堆積リング 6 4 2 はシールドリング 6 2 4 の底部に固定され、シールドの上に向いた内壁からシールドリング 6 2 4 を持上げる。シールドリング 6 2 4 の内側部分は堆積リング 6 4 2 の外側部分上に延びている。シールドリング 6 2 4 は基板の周縁部 4 2 上に延びず、基板 4 0 上の全範囲の堆積を可能にする。従って、基板は全体の基板堆積表面及び基板縁部上で全堆積範囲を受け入れる。図 4 A 及び 4 B に示された構成において、基板はまた基板支持から外側に延びる後面 4 4 の周縁部分への部分堆積を受け入れる。全範囲の堆積処理は、実質上すべての基板表面上に延びる整合種層 4 6 を供給し、電気めっきシステムのカソード接点部材の接点は接続されることができる。基板の縁部の外側に接点を移動させることにより、3 mm 以下の縁部排除は後述のように達成可能である。

【0 0 2 3】

通常、基板は、そこに形成された誘電層を有する半導体ウェーハを備え、ライン、パイア、接点等の複数の相互接続の外形はエッチング処理により誘電層に形成可能である。誘電層の堆積及び誘電層の相互接続の外形のエッチングは、一般に当分野では公知であり、各種処理を使用して実行可能である。好ましくは、種層の堆積の前に、全範囲の障壁層が基板上に堆積され、基板の誘電層へ次に堆積される材料の拡散に対して保護し、又は、外形はシリコンと接触し、シリコン及び導体の内部拡散を防止する。銅の種層及び銅被覆のため、障壁層材料は、好ましくは、タンタル (Ta)、窒化タンタル (Ta_Nx)、タングステン (W)、窒化タングステン (W_Tx)、チタン (Ni)、窒化チタン (Ti_Nx) 及びそれらの組合せから選択された 1 以上の材料を含んでいる。好ましくは、障壁層及び種層はここに説明するように全範囲の PVD チャンバーを使用して堆積される。

【0 0 2 4】

IMP-PVD 処理の幾つかのパラメータは、所望の障壁層および種層堆積の外形を達成するために調整可能であり、高アスペクト比の相互接続の外形に許容可能な側壁および底部範囲を有している。処理圧力、コイルへの RF バイアス、ターゲットへの DC 又は RF バイアス、及び基板への DC 又は RF バイアスのような IMP-PVD 処理パラメータは、外形の側壁部分から外形の基礎部分へ再スパッタ堆積するために調整される。特に、堆積中の基板バイアスは増加され、外形の側壁部分に堆積された材料からの増加した再スパッタ率及び外形の底部で増加した堆積率を実現する。通常、IMP-PVD 処理のパラメータは、約 2 : 3 までの堆積率に対する側壁の再スパッタ率の割合を達成するために調整される。好ましくは、外形の表面に結果として生じた堆積の外形は、約 1 : 1 と 1 : 3 の間の基礎堆積厚に対する側壁堆積厚の割合を有している。チャンバー処理圧力は、好ましくは、約 10 ミリトルと約 100 ミリトルの間に維持され、IMP-PVD コイルへの RF 電源電力は約 1000 W と約 5000 W の間、ターゲット DC バイアスは約 500 W と約 3000 W の間、そして、基板の DC バイアスは約 100 W と約 500 W の間に維持されている。

【0 0 2 5】

種層は、好ましくは、基板の範囲上で約 1500 Å と約 2500 Å の間、外形の基礎表面上で約 150 Å と約 300 Å の間で約 100 Å 以下、さらに好ましくは、約 50 Å 以下

の厚さを有し、外形の側壁部分に堆積されている。全範囲の種層が基板上に堆積された後、基板は電気化学的堆積セルに搬送され、金属層を形成すると共に相互接続の外形を充填する。

【0026】

電気めっきセル及びカソード接点部材

図5Aは、本発明により3mm以下の縁部排除を達成するようになっている電気化学的堆積セルの断面図である。図5Bは、本発明により基板ホルダ及びカソード接点部材に配置された基板の縁部の断面詳細図である。本発明は電気化学的堆積セルの1つの設計を使用して説明されているが、本発明は本発明により適用される他の電気化学的堆積セルの設計を使用して考えられ、約3mm以下の縁部排除を達成する。電気化学的堆積セルの例はカリフォルニア州のサンタクララ市のApplied Materials社から入手可能なElectra（登録商標）ECPシステムを含み、1999年4月8日に出願された「電気化学的堆積システム（Electrochemical Deposition System）」という表題で、共同譲渡され、係属中の米国特許出願No.09/289,074に説明された電気化学的堆積システムであり、それはここに完全にインコーポレイテッドバイリファレンスされている。全範囲の種層が、相互接続の外形の表面を含み、基板表面上に堆積された後、基板は電気化学的堆積セルに搬送され、銅のような金属層を電気めっきし、相互接続の外形を充填又は被覆する。

【0027】

図5A及び5Bを参照すると、電気化学的堆積セル200は、通常、電解質容器202、アノード204、基板ホルダ206、及びカソード接点部材208を備えている。電解質容器202は頂部開口を有し、基板ホルダ及びカソード接点部材に配置された基板を受け入れるようになっている。電解質容器202は電解質容器202に配置され、電源216に電氣的に接続されている。基板ホルダ206は、好ましくは、真空チャック218と真空チャック218を取囲む環状の囊220を備えている。真空チャック218は基板ホルダ206の基板支持表面224を横切って配置された複数の真空孔又はチャンネルを備え、基板を支持するために真空が供給される。環状の囊220は基板支持表面回りに配置され、基板の後面の周縁部分に固定されるようになっている。好ましくは、環状の囊220は膨張式囊を備え、基板の後面縁部の回りにシールを供給し、基板に圧力を働かせ、基板とカソード接点部材の間の接触を増加させる。囊及びカソード接点部材の代わりの実施例は、共同譲渡され、1998年11月30日に出願された「膨張式コンプライアント囊体（Inflatable Compliant Bladder Assembly）」という表題で、係属中の米国特許出願No.09/201,796、及び1998年11月30日に出願された「電気化学的堆積のためのカソード接点リング（Cathode Contact Ring For Electrochemical Deposition）」という表題の米国特許出願No.09/201,486に説明され、それはここに完全にインコーポレイテッドバイリファレンスされている。

【0028】

図6は、本発明によるカソード接点部材208の外皮切断斜視図である。図5A、5B及び6を参照すると、カソード接点部材208は、好ましくは、環状体226を備え、処理される基板の直径より僅かに小さい内径（すなわち、約3mm以下）を有している。コンプライアント（compliant）電気接触リング228は、好ましくは、プラチナのような電解質で溶解しない材料を含み、環状体226の内側周縁部分の上面から延出している。コンプライアント電気接触リング228は内側コンプライアント密閉リング232と外側コンプライアント密閉リング234の間に配置された複数の短いワイヤ230を備えている。短いワイヤ230は基板とのコンプライアント接触を促進するように接触させる基板への角度で配置されている。コンプライアント電気接触リングに対する代わりとして、カソード接点部材は、個々の湾曲した又は半球形状の接点のような他の電気接点の設計を含んでいてもよい。

【0029】

カソード接点部材208は電源216に電氣的に接続され、コンプライアント電気接触リング228は基板堆積表面の周縁部分に固定され、基板堆積表面のカソード接点部材2

08と種層46の間に電気接触を供給する。コンプライアント電気接触リング208はまた基板とのシールを供給し、電解質が基板堆積表面の周縁部、基板のはず縁及び基板の後面に達するのを防止する。好ましくは、コンプライアント電気接触リング228は、 d_4 により示されているように、基板の縁部42から内側放射状に約3mm以下、さらにもっと好ましくは、基板の縁部42から内側放射状にたった約2mmの基板堆積表面で種層46に物理的に接触する。縁部排除の寸法は、主に、基板の縁部から内側放射状に延びるコンプライアント電気接触リングの範囲により決められる。例えば、基板の縁部から内側放射状に約2mmで基板堆積表面と物理的に接触するコンプライアント電気接触リング228は、電気化学的堆積から約2mmの縁部排除を達成する。

【0030】

電気めっき処理の間、基板40の種層はカソード接点部材208との物理的接触で配置され、環状の囊220は基板の後面に対して圧力を供給するために固定され、カソード接点部材208のコンプライアント電気接触リング228に対して種層46の表面を押し付ける。電源216はカソード接点部材208に負の電圧及び基板めっき面の種層46を横切る順方向のめっき電流密度を与え、基板めっき面に電解質の金属イオンの電気化学的堆積を実現させる。電源216はまたアノード204に正の電圧を与え、溶解可能なアノード204からの金属イオンの開放を実現させる。基板めっき面に与えられた電力（すなわち、電圧及び電流）は使用される電気めっき溶液及び所望の堆積率及び特性により調整される。例えば、溶解可能な銅のアノード及び銅硫酸塩を含む電気めっき溶液を使用して200mm基板に銅層を堆積するため、カソード接点部材は、好ましくは、約10mA/cm²と約80mA/cm²の間で基板めっき面を横切る順方向のめっき電流密度を供給するためにバイアスされる。銅電気めっき溶液（すなわち、電解質）は、抑制剤及び光沢剤／促進剤等の銅電解質及び混合剤を含む多くの成分を備えている。電気めっきの化学作用の詳細な説明、特に、電解質及び混合剤の成分は、共同譲渡され、1999年2月5日に出願された「開口の改善した充填のための電気堆積の化学作用（Electrodeposition Chemistry for Improved Filling of Apertures）」という表題で、係属中の米国特許出願No.09/245,780で説明され、それはここに完全にインコーポレイテッドバイリファレンスされている。

【0031】

金属層50が基板に形成された後、好ましくは、基板はめっき除去セルに搬送され、基板堆積表面の周縁部分、基板のはず縁、及び基板の後面の周縁部分を含み、基板の周縁部分の金属を除去する。好ましくは、めっき除去セルは電解質又はエッチング溶液を使用し、種層材料（例えば、銅）を選択的に溶解するが、障壁材料又は基板を著しく溶解又は作用しない。

【0032】

めっき除去セル及びめっき除去接点部材

図7A及び7Bは、本発明の1つの特徴によるめっき除去基板ホルダ306及びめっき除去カソード接点部材308を有するめっき除去セル300を示す断面図である。めっき除去セル300はめっきセルから分離し、汚染を減少させ、めっき除去処理はめっき除去カソード接点部材308を使用して行われる。また、分離しためっき除去セル300は、変更したり、或いは、電気めっき処理のために使用されるカソード接点部材の接点表面の品質を落とすことなく、めっき除去カソード接点部材308に集中された金属の除去を容易にする。代わりに、図5A及び5Bに示されているセルのような電気めっきセルは、めっき除去処理での使用に適用することもできる。

【0033】

通常、めっき除去セル300は、電解質容器302、電解質容器に配置されたアノード304、めっき除去基板ホルダ306及びめっき除去カソード接点部材308を備えている。電解質容器302は頂部開口を有し、めっき除去基板ホルダ306及びめっき除去カソード接点部材308に配置された基板40を受け入れるようになっている。電解質容器302は電解質入口312及び電解質出口314に接続されている。アノード304は、

好ましくは、消耗しないアノードを備え、電解質容器 302 に配置され、電源 316 に電氣的に接続されている。めっき除去処理のための電解質は、抑制剤及び光沢剤／促進剤のような銅電解質及び混合剤を含む多くの成分を含んでいる。めっき処理に使用される電解質の組成はめっき処理に使用される電解質と同じであってもよい。

【0034】

1つの特徴では、めっき除去基板ホルダ 306 は、真空チャック 318 と、真空チャックを取囲む環状のシール 320 とを備えている。好ましくは、環状のシール 320 は、めっき除去基板ホルダ 306 の基板支持表面の環状溝に配置されたコンプライアントリングを備えている。真空チャック 318 は、めっき除去基板ホルダ 306 の基板支持表面 324 を横切って配置された複数の真空孔又はチャンネルを含み、その中に真空が供給され、基板を保持する。環状のシール 320 は基板支持表面 324 の周囲に配置され、基板 40 の後面の環状部分に固定されるようになっている。めっき除去基板ホルダ 306 は、好ましくは、基板の直径より小さい直径を有し、堆積された種層を有する基板の後面の周縁部分を露出させ、環状のシール 320 は基板の後面の周縁部分の内側放射状の位置で基板 40 に固定され、めっき除去溶液に種層をさらす。

【0035】

図 8 は、めっき除去カソード接点部材 308 の外皮破断斜視図である。図 7A, 7B 及び 8 を参照すると、めっき除去カソード接点部材 308 は、好ましくは、環状体 326 を備え、該環状体は、通常環状のめっき除去接点 330 に接続される複数のスポーク又は放射状の伸張部分 328 を有している。近接の放射状伸張部分 328 の間の開口部 329 は電解質の流れを容易にし、基板 40 の後面の露出部分と同様に基板の周縁部分に接触する。めっき除去カソード接触部材 308 は、プラチナ又はステンレス鋼のような金属を含み、めっき除去処理で使用される電解質により溶解されるのに抵抗する。めっき除去接点 330 は基板 40 の縁部 42 から内側放射状の位置で図 7B に示されているように縁部排除領域 48 近傍に配置された環状部材を備えている。代わりに、図 7B の破線に示されているように、内部の環状のめっき除去接点 330 は基板の縁部排除領域 48 から内側放射状の位置に配置されている。例えば、3mm の縁部排除領域で電気めっきされた金属層 50 を有する基板 40 のため、めっき除去接点 330 は、好ましくは、基板 40 の縁部 42 から、距離 d_5 で示されているように、約 0mm と約 6mm の間の距離の基板 40 近傍に配置されている。めっき除去接点 330 はまた、図 8 に示されている連続的な環状のレッジよりむしろ基板の縁部排除領域近傍の環状領域の回りに実質的に均等な間隔を空けた複数の特有の接点をも備えていてもよい。

【0036】

以下は、縁部排除領域 48 からの金属種層及び基板 40 の後面 44 及び縁部 42 の種層のめっき除去をするための処理を説明している。基板 40 はめっき除去セルに導入され、めっき除去接点 330 に配置されている。その後、めっき除去基板ホルダ 306 は基板の後面に固定される位置に移動され、真空チャック 318 は基板支持表面 324 の基板を確実に保持するように作用する。めっき除去基板ホルダ 306 は移動し、距離 d_3 の基板表面に配置され、その距離はめっき除去接点 330 の表面から 2mm 以下である。基板表面は、基板表面とめっき除去接点 330 の表面の間に十分な接触抵抗がある限り、めっき除去接点 330 の表面との物理的接触することさえ可能である。通常、めっき除去接点 330 に対して基板表面を固定する力が作用しない時、基板表面とめっき除去接点 330 表面の間に十分な接触抵抗が存在し、ここに説明するように、めっき除去処理を促進する。

【0037】

めっき除去処理を開始するため、そこに基板 40 を有するめっき除去基板ホルダ 306 及びめっき除去カソード接点部材 308 は電解質容器 302 に配置され、電解質と接触している。発明者は、基板 40 とめっき除去カソード接点部材 308 の間に接触抵抗が存在する時、めっき除去カソード接点部材 308 の接点表面近傍の位置の基板 40 に堆積された金属は順方向めっきバイアスでバイアスされためっき除去カソード接点部材 308 でめっき除去されることを発見した。めっき除去接点 330 が順方向めっきバイアスでバイア

スされる時、電源は負の電圧でめっき除去カソード接点部材 308 をバイアスし、あたかもめっき処理が行われているかのように順方向めっき電流を送る。このめっき除去処理の間、めっき除去接点 330 の表面近傍の基板 40 の周縁領域の金属はアノードとして役立ち、金属イオンを供給し、めっき除去接点 330 にめっきされる。めっき除去割合は、主に、めっき除去接点 330 と基板表面の間の距離及び有効抵抗により、基板表面を横切って変わる。例えば、基板の縁部から内側の環状領域近傍に配置された環状のめっき除去接点のため、めっき除去割合はめっき除去接点の表面近傍の環状領域から基板の中心方向に劇的に減少する。従って、基板の中央部分に堆積された金属は実質的にめっき除去処理により影響を受けない状態のままである。通常、電源は、めっき除去処理中、約 1 秒と約 20 秒の間、めっき除去接点 330 の表面を横切る約 10 mA/cm^2 と約 80 mA/cm^2 の間の順方向めっき電流密度を送る。より高い電流密度はより早いめっき除去割合を供給し、金属層を除去するために多くの時間を要しない。めっき除去処理は、種層が基板の周縁部分から完全に除去された後、停止される。基板は電解質から除去され、スピンドライ処理は基板に実行可能であり、基板から残りの電解質を除去する。真空チャックは離脱し、めっき除去接点 330 から基板を解放し、ロボットはめっき除去セルから基板を搬送する。

10

【0038】

代わりに、めっき除去処理は電気めっきセルと同じセルを使用して行われる。発明者は、囊システムが収縮し、カソード接点表面と金属層の間に接触抵抗を発生させる時、カソード接点部材近傍の基板の金属がカソード接点部材において除去されることを発見した。好ましくは、カソード接点の表面は金属層の表面から約 2 mm 以下の距離に配置されている。囊システムが停止され、基板の後面への圧力が作用しない時、基板の金属層は近接表面の間の接触抵抗のためカソード接点部材の表面で除去され、カソード接点は金属層の表面と物理接触して配置される。

20

【0039】

ウェットエッチングセル

本発明の別の特徴は、めっき除去セルの代案としてウェットエッチングセルを供給し、基板堆積表面の周縁部分、基板はす縁、及び基板後面の周縁部分を含む基板の周縁部分の金属種層を除去する。

【0040】

図 9 A は、本発明の別の実施例によるウェットエッチングセルの断面図である。図 9 B は図 9 A のウェットエッチングセルに配置された基板の縁部の断面図である。通常、ウェットエッチングセル 400 は容器及び基板支持 404 を備えている。容器 402 はエッチング溶液を保持し、頂部開口を含み、基板支持 404 に配置された基板を受取るようになっている。基板ホルダ 404 は、好ましくは、真空チャック 408 と、真空チャック 408 の回りに配置される、Oリングのようなシール 410 とを備えている。代わりに、基板ホルダ 404 は真空グリッパのようなグリッパを備えている。基板支持 404 は基板の後面で基板を保持し、基板堆積表面 50、基板縁部 42、及び基板の後面 44 の周縁部分を容器 402 のエッチング溶液に晒すようになっている。

30

【0041】

ウェットエッチング処理の間、基板ホルダ 404 はそこに保持された基板をエッチング溶液の容器 402 内のエッチング溶液に浸す。通常、エッチング溶液は露出金属を溶液に溶解する腐食液を含んでいる。例えば、エッチング溶液は、クエン酸、過酸化水素 (H_2O_2) 又は他の希釈剤で希釈したクエン酸、又はクエン酸と硫酸 (H_2SO_4) の化合物を含み、露出した銅層を溶解してもよい。好ましくは、エッチング溶液は種層材料の選択エッチングを供給するように設計されているが、基板の障壁層を残す。代わりに、エッチング溶液は、窒化タンタル (TaN) 及び窒化チタニウム (TiN) のような金属障壁層を含むいろいろな金属成分を溶解させるように選択される。エッチング溶液はエッチング溶液の容器に熱で取付けられたヒータにより加熱され、エッチング処理、エッチング結果又はエッチング割合を向上させてもよい。好ましくは、基板 40 は計算された期間、エッチ

40

50

ング溶液に浸され、基板堆積表面の周縁部分48、基板縁部42、及び基板の後面の周縁部分の金属種層を除去する。エッチングの計算された期間は使用されるエッチング溶液で変化するが、エッチングされる層の厚さ(Å)をエッチング割合(Å/s)で割ったものにほぼ等しい。例えば、約10℃と約70℃の間の温度でクエン酸を含むエッチング溶液を使用する時、約100Åと約2500Åの間の厚みの銅種層を有する基板は、約0.2秒と約5秒の間、エッチング溶液に浸され、基板堆積表面の周縁部分、基板はす縁、及び基板後面の周縁部分から銅の種層を完全に除去する。

【0042】

好ましくは、電気めっきされた層50はエッチングレジストでマスクされ、電気めっきされた金属をエッチング溶液により除去する。代わりに、電気めっきされた金属層はウェットエッチング処理の間、マスクされず、電気化学的堆積は拡大され、より厚く電気めっきされた金属層を供給し、ウェットエッチング処理の間に除去された厚さを補償する。基板に電気化学的に堆積された層の厚さは、基板がめっきを除去され、又はエッチングされ、基板の周縁部分の種層を除去する時に基板からめっきを除去され、又はエッチングされる金属の量を補償するために増加されることができ。通常、種層は電気めっきされた金属層の全体の厚さの10%以下であるので、電気めっきされた金属層の厚みの10%増加又は種層の厚みに対応する増加は、めっき除去効果を補償するのに十分である。例えば、1000Åの厚さの種層のため、電気化学的堆積処理は拡大され、所望の厚さの上にさらに1000Å堆積され、ウェットエッチング処理の間、種層が完全に除去され、電気めっき層のための所望の厚さが基板に残る。

【0043】

例

基板に金属層を形成するための上述した方法は、カリフォルニア州のサンタクララの市Applied Materials社から入手可能なElectra(登録商標)のEPCの銅システム及びEnduraのElectra(登録商標)の銅システムのような商業的に入手可能な集積処理プラットフォームで実行可能である。誘電層及び誘電層でエッチングされた相互接続の外形を有する基板は、全範囲のPVDチャンバーに導入され、タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaNx)、タングステン(W)、窒化タングステン(WNx)、チタニウム(Ti)、窒化チタニウム(TiNx)及びその組合せから選択された1以上の材料を含む全範囲の障壁層は、基板上に堆積され、基板の誘電層に次に堆積される種層の拡散に対して保護する。全範囲の障壁層は、障壁材料(例えば、タンタル、チタニウム又はタングステン)及び表1に列挙された処理パラメータを有するIMP-PVDチャンバーを使用して、相互接続の外形内の表面上に約50Åと約250Åの間の厚さに堆積される。窒素を組込んだ膜を形成するため反応性スパッタリングを容易にするため、窒素ガスはスパッタリング処理の間、約500sccmと約2000sccmの間でチャンバーに流されてもよい。

【0044】

表1：障壁層及び種層の堆積のためのチャンバー処理パラメータ

チャンバーパラメータ	設定
チャンバー圧力	20mTから100mT
コイルへのRF電力	1000Wから5000W
ターゲットバイアス電力	500Wから3000W
基板DCバイアス電力	100Wから500W
アルゴン流量	50sccmから500sccm
処理時間	30秒から90秒

【0045】

種層は、銅ターゲットを有するIMP-PVDチャンバーを使用して障壁層上に堆積される。種層は、表1に列挙されたパラメータを使用して、実質的に基板の範囲上に約1500Åと約2500Åの間の厚さ及び相互接続の外形内の障壁層表面上に約50Åと約250Åの間の厚さに堆積され、種層材料（例えば、銅）を有するターゲットを備えたIMP-PVDチャンバーを使用する。

【0046】

その後、基板は電気めっきセルに搬送され、通常約1μmと約2μmの間の厚さの金属層が種層上に電気化学的に堆積され、ビア、接点及びラインのような相互接続の外形を充填する。上述したカソード接点部材を使用する電気化学堆積は、カソード接点部材によりマスクされた基板の環状部分（すなわち、約3mm縁部排除以下）以外の基板上に金属層を形成する。電気化学的堆積処理は、好ましくは、溶解可能な銅のアノードと硫酸銅を含む電気めっき溶液を使用して行われ、カソード接点部材は、好ましくは、約10mA/cm²と約80mA/cm²の間の基板メッキ表面を横切る順方向めっき電流密度を供給するようにバイアスされる。

【0047】

電気めっき処理の後、基板は、その後、めっき除去セルに搬送され、基板の周縁部分の露出した種層を除去する。めっき除去ホルダは基板を電解質に浸し、電気めっき除去接点部材は基板の周縁部分近傍に配置される。めっき除去処理時間は種層の厚さ及びめっき除去割合により調整される。好ましくは、電源は、めっき除去処理の間、約1秒と約20秒の間、めっき除去接点部材の表面を横切る約10mA/cm²と約80mA/cm²の間の順方向のめっき電流密度を送り、基板の周縁部分に約2500Åまで種層を除去（すなわち、めっき除去）する。種層が基板の周縁部分から除去された後、基板は、通常、平坦化され、さらなる処理及びデバイスの完成のため表面を準備する。

【0048】

上述したのは本発明の好適な実施例に導かれているが、本発明の他の及びさらなる実施例はその基本的範囲から逸脱することなく発明されてもよく、その範囲は特許請求の範囲により決定される。

【図面の簡単な説明】

【図1】典型的なファウンテンプラター100の断面図である。

【図2A】種層を堆積するために使用される典型的なPVDシステムにおいて、基板10の縁部及び基板上部に配置されたシャドーリング20の断面図である。

【図2B】基板ホルダ260及び電気めっきシステムのカソード接点部材22に配置された基板の縁部の断面図である。

【図3】本発明による金属層を形成するための方法を示す流れ図である。

【図4A】基板に全範囲の種層を堆積するようになっている物理気相成長（PVD）チャンバーの断面図である。

【図4B】全範囲の堆積のために構成されたPVDチャンバーに配置された基板の縁部の断面詳細図である。

【図5A】本発明による3mm以下の縁部排除を達成するようになっている電気化学的堆積セルの断面図である。

【図5B】本発明による基板ホルダ及びカソード接点部材に配置された基板の縁部の断面詳細図である。

【図6】本発明によるカソード接点部材の外皮切断斜視図である。

【図7A】本発明によるめっき除去基板ホルダ及びめっき除去接点部材を有するめっき除去セルの断面図である。

【図7B】本発明によるめっき除去基板ホルダとめっき除去接点部材に配置された基板の縁部の断面詳細図である。

【図8】本発明によるめっき除去接点部材の外皮斜視図である。

【図9A】本発明によるウェットエッチングセルの断面図である。

10

20

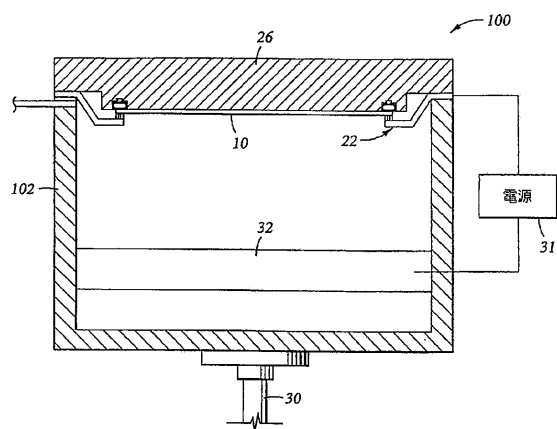
30

40

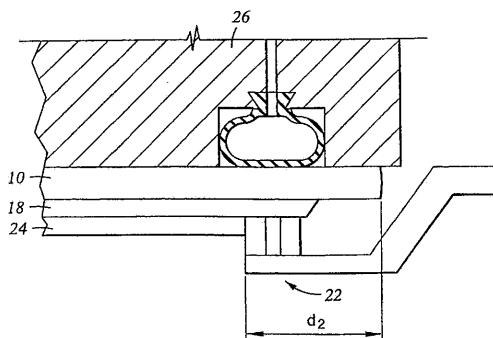
50

【図 9 B】 本発明によるウェットエッチングセルに配置された基板の縁部の断面詳細図である。

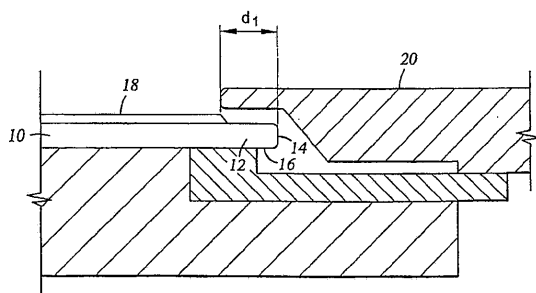
【図 1】



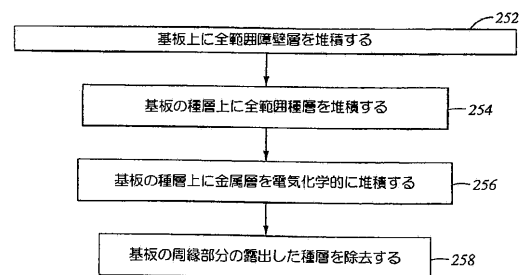
【図 2 B】



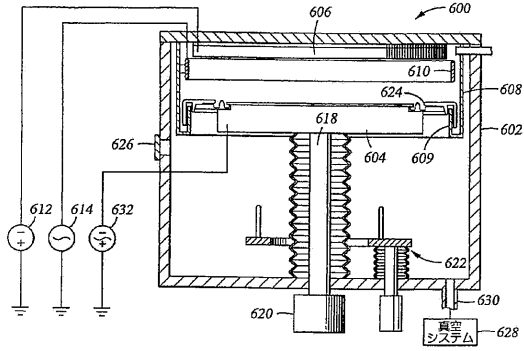
【図 2 A】



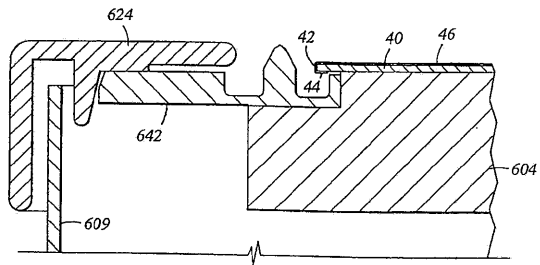
【図 3】



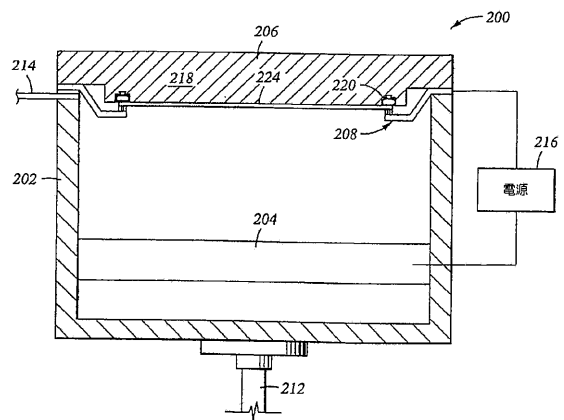
【図 4 A】



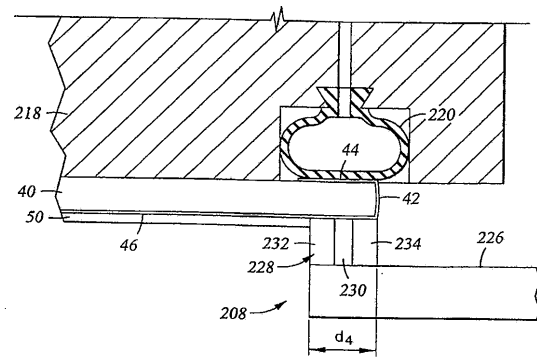
【図 4 B】



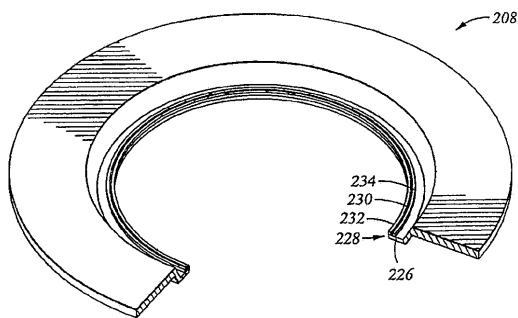
【図 5 A】



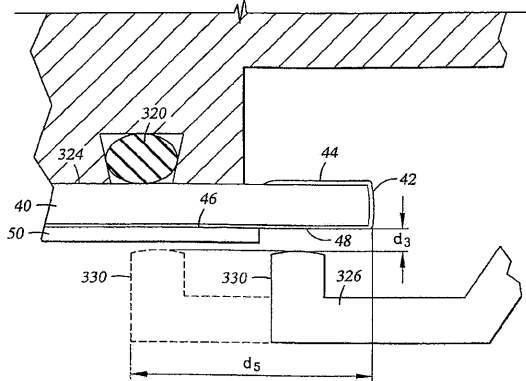
【図 5 B】



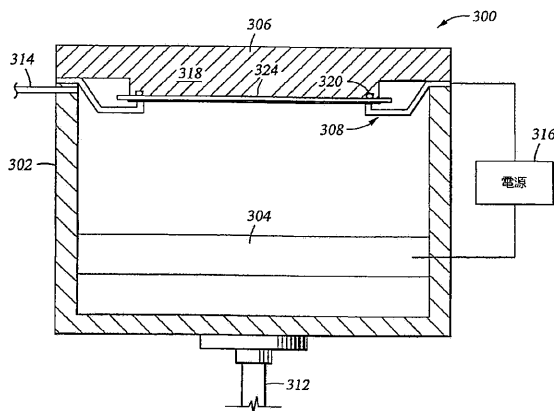
【図 6】



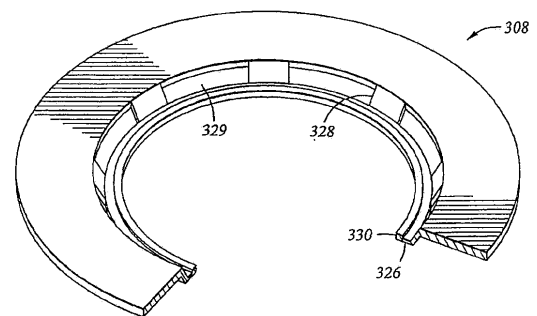
【図 7 B】



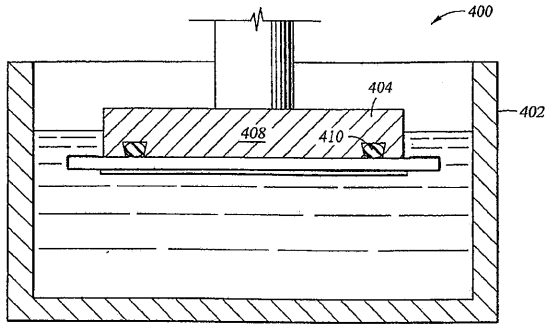
【図 7 A】



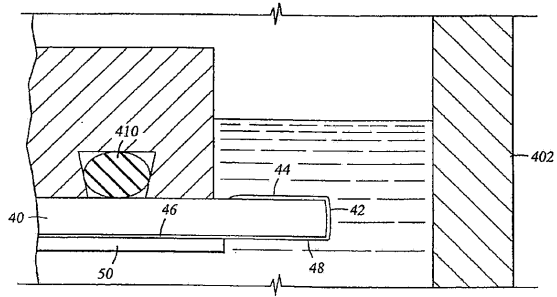
【図 8】



【図 9 A】



【図 9 B】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 5 F 3/14 (2006.01) C 2 5 F 3/14
H 0 1 L 21/288 (2006.01) H 0 1 L 21/288 E
H 0 1 L 21/288 M

(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100158469
弁理士 大浦 博司

(72)発明者 イェズディー ドルディー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 3 0 3 パロ アルト ウォルター ヘイズ ドライヴ
1 0 4

(72)発明者 マイケル シュガーマン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 1 1 7 サン フランシスコ ペルヴェデア ストリー
ト 1 3 4

合議体

審判長 藤原 敬士

審判官 川端 修

審判官 井上 茂夫

(56)参考文献 国際公開第9 9 / 4 6 0 6 4 (WO, A 1)
特開平8 - 5 0 3 5 0 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 5 D 7 / 1 2
C 2 5 F 3 / 0 0