

(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/046015 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/074705
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 18 日(18.09.2014)
- (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 2013-202461 2013 年 9 月 27 日(27.09.2013) JP
特願 2014-052608 2014 年 3 月 14 日(14.03.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社 フジミインコーポレーテッド(FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP]; 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 吉▲崎▼ 幸信(YOSHIZAKI, Yukinobu); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目 1 番地 1 株式会社 フジミインコーポレーテッド 内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 恩田 誠, 外(ONDA, Makoto et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目 1 2 番地 1 Gifu (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLISHING COMPOSITION, POLISHING METHOD, AND SUBSTRATE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 研磨用組成物、研磨方法、及び基板の製造方法

(57) Abstract: A polishing composition according to the present invention can be used for polishing an object of interest having a polysilicon-containing layer, comprises abrasives grain and an oxidizing agent, and has a pH value of 6 or more. It is preferred that colloidal silica is used as the abrasive grains. A polishing method according to the present invention is characterized by polishing an object of interest having a polysilicon-containing layer using the polishing composition. A substrate production method according to the present invention is characterized by comprising a polishing step of polishing a substrate having a polysilicon-containing layer by the polishing method.

(57) 要約: 本発明の研磨用組成物は、ポリシリコンを含む層を有する研磨対象物を研磨する用途で用いられ、砥粒及び酸化剤を含み、pHが6以上である。好ましくは、前記砥粒としてコロイダルシリカが用いられる。また、本発明の研磨方法は、前記研磨用組成物を用いて、ポリシリコンを含む層を有する研磨対象物を研磨することの特徴とする。また、本発明の基板の製造方法は、前記研磨方法によってポリシリコンを含む層を有する基板を研磨する研磨工程を含むことを特徴とする。



WO 2015/046015 A1

明 細 書

発明の名称： 研磨用組成物、研磨方法、及び基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリシリコンを含む層を有する研磨対象物を研磨する用途で用いられる研磨用組成物、研磨方法、及び基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の微細化及び高密度化した半導体装置の製造において、非常に微細なパターン形成技術が使用されている。配線の多層化等の要因により、半導体装置の表面構造はより複雑になり、表面膜の初期段差もより大きくなっている。基板上に形成された特定の膜の初期段差を除去するための広域平坦化技術として化学機械的研磨（Chemical mechanical polishing：CMP）工程が利用されている。ポリシリコン膜を有する研磨対象物のCMPでは、ポリシリコン用の研磨用組成物が使用されている。

[0003] X （Å）の初期段差を有するポリシリコン膜を V （Å／分）の研磨速度で研磨した場合、段差の領域の上側部分（凸部の上面）のみが選択的に研磨されれば、 X/V （分）の研磨時間で段差は除去される。しかしながら、実際には、CMP工程における化学的エッチング、研磨パッドのたわみ等が原因で、段差の領域の下側部分（凹部の底部）も、同領域の上側部分（凸部の上面）よりも低速度ではあるが、研磨される。

[0004] 前記ポリシリコン用の研磨用組成物には、以下に定義される段差解消効率が1に近いこと、すなわち、段差部分の上側（凸部の上面）をできるだけ選択的に研磨できることが求められている。段差解消効率は、研磨対象物の表面を所定の厚さだけ研磨したときに、研磨対象物表面上のある箇所における段差の研磨前と研磨後の間の差（Å）（すなわち、研磨による段差の解消量（Å））を、前記所定の厚さ（Å）で除して得られる値である。なお、段差は、隣接した凸部及び凹部によって形成される場合、凹部の最低部から凸部の最上部までの距離ともいえる。この場合、前記所定の厚さは、研磨前の凸

部の最上部の高さ位置と研磨後の凸部の最上部の高さ位置との間の差に等しい。

[0005] 特許文献1には、ポリシリコン膜を研磨するために用いられる研磨用組成物が開示されている。特許文献1の研磨用組成物は、砥粒としてコロイダルシリカ、アルカリとして水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水溶性高分子としてヒドロキシエチルセルロース、水等を含有している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-266155号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところが、特許文献1の研磨用組成物は、ポリシリコンの研磨特性、特に段差解消効率に関する要求性能を未だ十分に満たしていないという問題があった。

本発明の目的は、ポリシリコンを含む層を有する研磨対象物を研磨する用途での使用に、より適した研磨用組成物を提供すること、また、その研磨用組成物を用いた研磨方法及び基板の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の目的を達成するために、本発明の一態様では、ポリシリコンを含む層を有する研磨対象物を研磨する用途で用いられ、砥粒及び酸化剤を含み、pHが6以上であることを特徴とする研磨用組成物が提供される。

[0009] 前記砥粒はコロイダルシリカであることが好ましい。前記砥粒の平均一次粒子径は5nm～400nmであることが好ましい。前記酸化剤は過酸化剤であることが好ましい。前記研磨用組成物は、分子量が100以上である、糖類、水溶性高分子、及び界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の化合物をさらに含有することが好ましい。前記研磨対象物は表面に段差を有してもよい。また、前記研磨用組成物は、研磨圧力15.2kPa、定盤回転数9

3 r p mの研磨条件で、前記段差を有する研磨対象物の表面を研磨した際の段差解消効率が0.4以上であることが好ましい。

[0010] また、本発明の別の一様態では、前記研磨用組成物を用いて、ポリシリコンを含む層を有する研磨対象物を研磨することを特徴とする研磨方法が提供される。また、本発明のさらに別の一様態では、前記研磨方法によってポリシリコンを含む層を有する基板を研磨する研磨工程を含む基板の製造方法が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ポリシリコンを含む層を有する研磨対象物を研磨する用途に適した研磨用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施形態を説明する。

本実施形態の研磨用組成物は、砥粒及び酸化剤を、それら単独で又は他の成分と組み合わせて、水に混合して製造される。こうして得られる研磨用組成物のpHは、必要に応じて、pH調整剤を用いて6以上の所望の値に調整される。前記他の成分は、分子量が100以上である、糖類、水溶性高分子、及び界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。この研磨用組成物は、ポリシリコンを含む層を有する研磨対象物を研磨する用途で用いられる。

[0013] 砥粒の具体例としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マンガン、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。なかでも酸化ケイ素が好ましく、より好ましくは、コロイダルシリカ又はフュームドシリカである。これらの砥粒を用いた場合、より平滑な研磨面を得ることができる。砥粒は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0014] コロイダルシリカを使用する場合、表面修飾されていないコロイダルシリカ、及び表面修飾されたコロイダルシリカのいずれでもよい。表面修飾コロイダルシリカとしては、例えば、表面にスルホン酸やカルボン酸等の有機酸

が固定されたコロイダルシリカや、表面が酸化アルミニウム等の金属酸化物で置換されたコロイダルシリカが挙げられる。コロイダルシリカへの有機酸の固定は、コロイダルシリカの表面に有機酸の官能基を化学的に結合させることにより行われる。コロイダルシリカへのスルホン酸の固定は、例えば、

“Sulfonic acid-functionalized silica through quantitative oxidation of thiol groups”, Chem. Commun. 246-247 (2003)に記載の方法で行うことができる。具体的には、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のチオール基を有するシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後、過酸化水素でチオール基を酸化することにより、スルホン酸が表面に固定されたコロイダルシリカを得ることができる。コロイダルシリカへのカルボン酸の固定は、例えば、“Novel Silane Coupling Agents Containing a Photolabile 2-Nitrobenzyl Ester for Introduction of a Carboxy Group on the Surface of Silica Gel”, Chemistry Letters, 3, 228-229 (2000)に記載の方法で行うことができる。具体的には、光反応性2-ニトロベンジルエステルを含むシランカップリング剤をコロイダルシリカにカップリングさせた後に光照射することにより、カルボン酸が表面に固定されたコロイダルシリカを得ることができる。また、酸化アルミニウムによるコロイダルシリカ表面の置換は、例えば特開平6-199515号公報に記載されているように、コロイダルシリカにアルミニウム化合物を添加して反応させることにより行われる。具体的には、コロイダルシリカにアルミン酸アルカリを添加して加熱することにより、表面が酸化アルミニウムで置換されたコロイダルシリカを得ることができる。

[0015] 研磨用組成物中に含まれる砥粒の平均一次粒子径は、5 nm以上であることが好ましく、より好ましくは10 nm以上である。砥粒の平均一次粒子径が大きくなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度が向上する。また、表面に段差のある研磨対象物を研磨した場合、段差がより効率よく解消される。

[0016] 研磨用組成物中に含まれる砥粒の平均一次粒子径は、400 nm以下であ

ることが好ましく、より好ましくは300nm以下であり、更に好ましくは200nm以下である。砥粒の平均一次粒子径が小さくなるにつれて、低欠陥で粗度の小さい研磨後表面を得ることが容易である。

[0017] なお、砥粒の平均一次粒子径は、窒素吸着法（BET法）による砥粒の比表面積の測定値から算出することができる。

砥粒の平均二次粒子径は、10nm以上であることが好ましく、15nm以上であることがより好ましく、20nm以上であることがさらに好ましい。また、砥粒の平均二次粒子径は、450nm以下であることが好ましく、350nm以下であることがより好ましく、220nm以下であることがさらに好ましい。砥粒の平均二次粒子径の値がこのような範囲内であれば、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度はより向上し、研磨用組成物を用いて研磨した際の研磨対象物の表面における表面欠陥の発生をより抑制することができる。尚、ここでいう二次粒子とは、砥粒が研磨用組成物中で会合して形成される粒子をいい、砥粒の平均二次粒子径は、例えば動的光散乱法により測定することができる。

[0018] 研磨用組成物中の砥粒の含有量は、0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは1質量%以上である。砥粒の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による研磨対象物の研磨速度がより向上する。

[0019] 研磨用組成物中の砥粒の含有量は、50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは40質量%以下である。砥粒の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物の製造コストが低減するのに加えて、研磨用組成物を用いた研磨により欠陥の少ない表面を得ることが容易である。また、砥粒の含有量が少なくなるにつれて、研磨後表面に残存する砥粒の量が低減され、その結果、残存砥粒の洗浄除去性が向上する。また、表面に段差のある研磨対象物を研磨した場合、段差がより効率よく解消される。

[0020] 研磨用組成物に含まれる酸化剤は、6以上のpH範囲において、研磨対象物であるポリシリコンの表面を化学的に研磨する働きをする。特に、段差を有する研磨対象物を研磨したときの段差の解消に寄与する。酸化剤の具体

例としては、過酸化物、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩、過マンガン酸塩、バナジン酸塩、次亜塩素酸塩、酸化鉄、オゾン等が挙げられる。過酸化物の具体例としては、過酸化水素、過酢酸、過炭酸塩、過酸化尿素、過塩素酸、過塩素酸塩、並びに過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩等が挙げられる。中でも過硫酸塩及び過酸化水素が研磨速度の観点から好ましく、水溶液中での安定性及び環境負荷の観点から過酸化水素が特に好ましい。酸化剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 研磨用組成物中の酸化剤の含有量は、0.01質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.03質量%以上である。酸化剤の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成物による研磨後の表面の欠陥が抑制される。また、段差を有する研磨対象物を研磨した場合、段差がより効率よく解消される。

[0022] 研磨用組成物中の酸化剤の含有量は、15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは10質量%以下である。酸化剤の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物の製造コストが低減するのに加えて、使用済みの研磨用組成物の処理、すなわち廃液処理の負荷を軽減することができる。また、段差を有する研磨対象物を研磨した場合、段差がより効率よく解消される。

[0023] 研磨用組成物は6以上のpHを有する。研磨用組成物のpHは、好ましくは7以上であり、より好ましくは8以上である。研磨用組成物のpHの上限は特に限定されないが、好ましくは12未満である。研磨用組成物のpHをこのような弱酸性からアルカリ性の範囲とすることによって、研磨用組成物によるポリシリコンの研磨特性、具体的には、ポリシリコンの研磨速度が向上する。また、段差を有する研磨対象物を研磨した場合、段差がより効率よく解消される。

[0024] 研磨用組成物のpHの調整に使用されるpH調整剤は、公知の酸、塩基、又はそれらの塩から選択される。

pH調整剤として使用できる酸の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、フ

ッ酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸及びリン酸等の無機酸や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、ジグリコール酸、2-フランカルボン酸、2,5-フランジカルボン酸、3-フランカルボン酸、2-テトラヒドロフランカルボン酸、メトキシ酢酸、メトキシフェニル酢酸、フェノキシ酢酸等の有機酸が挙げられる。酸は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] pH調整剤として使用できる塩基の具体例としては、アルカリ金属の水酸化物又はその塩、アルカリ土類金属の水酸化物又はその塩、水酸化第四級アンモニウム又はその塩、アンモニア、アミン等が挙げられる。アルカリ金属の具体例としては、カリウム、ナトリウム等が挙げられる。塩の具体例としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、酢酸塩等が挙げられる。水酸化第四級アンモニウムの具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。アミンの具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、N-(β -アミノエチル)エタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、無水ピペラジン、ピペラジン六水和物、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン、グアニジン等が挙げられる。塩基は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0026] 中でも、アンモニア、アンモニウム塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属塩、及び水酸化第四級アンモニウム化合物が塩基として好ましい。より好ましくは、アンモニア、カリウム化合物、水酸化ナトリウム、水酸化第四

級アンモニウム化合物、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸ナトリウムである。さらに好ましくは、カリウム化合物である。カリウム化合物の例としては、カリウムの水酸化物又は塩が挙げられ、具体的には、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、硫酸カリウム、酢酸カリウム、塩化カリウム等が挙げられる。

[0027] 上記酸のアンモニウム塩やアルカリ金属塩等の塩を、上記の酸に代えて、又は上記酸と組み合わせて用いることもできる。

先に述べたとおり、研磨用組成物は、分子量が100以上である、糖類、水溶性高分子、及び界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してもよい。かかる化合物を含有することにより、研磨用組成物による段差解消効率をより向上させることができる。以下、この化合物を便宜上、段差解消助剤ともいう。段差解消助剤は、研磨後のポリシリコン表面に親水性を付与することにより、研磨後表面に付着した汚れなどの異物の洗浄除去性を向上させる働きも有する。

[0028] ここでいう糖類とは、後述する水溶性高分子以外の炭水化物をいい、具体的には単糖、二糖類、オリゴ糖、及びそれらの誘導体をいう。単糖の具体例としては、エリスロース等のテトロース類、リボース、キシロース、アラビノース等のペントース類、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース等のヘキソース類、セドヘプツロース等のヘプトース類等が挙げられる。二糖類の具体例としては、トレハロース、マルトース（麦芽糖）、ラクトース（乳糖）、スクロース（ショ糖）、セロビオース、ラクツロース、イソマルツロース等が挙げられる。オリゴ糖の具体例としては、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトース、フコシルラクトース、シアリルラクトース、マルトトリオース、セロトリオース、グルコシルトレハロース等の三糖類、並びに、スタキオース、ラクトーN-テトラオース、及びマルトテトラオース等の四糖類等が挙げられる。主として酵素反応により得られるオリゴ糖も使用可能であり、そのようなオリゴ糖の具体例としては、キシロオリゴ糖、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、マルトオリゴ糖、イソマルトオ

リゴ糖、イヌロオリゴ糖、ラクトスクロース、乳果オリゴ糖、アガロオリゴ糖等が挙げられる。糖類の誘導体の具体例としては、糖の還元体、糖の酸化体、例えばカチオン化糖のように官能基が付加された糖、配糖体、糖とアミノ酸等との複合体等が挙げられる。単糖の誘導体の具体例としては、グルコースにアミノ基を付加したグルコサミン等が挙げられる。糖類は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0029] 水溶性高分子の具体例としては、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸アミド、ポリカルボン酸エステル、ポリホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸等のポリスルホン酸、多糖類、セルロース誘導体、エチレンオキサイド重合体、ビニルポリマー、カチオン性ポリマー等の水溶性重合体、及びそれらの共重合体、その塩、誘導体等が挙げられる。ポリカルボン酸、ポリカルボン酸アミド、ポリカルボン酸エステル又はポリカルボン酸塩の具体例としては、ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ（p-スチレンカルボン酸）、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩、ポリグリオキシシル酸等が挙げられる。多糖類の具体例としては、グリコーゲン、アルギン酸、ペクチン、ペクチン酸、デンプン、アミロース、アミロペクチン、寒天、カードラン、プルラン、グアーガム、コンニャクマンナン、カラギーナン、タマリンドガム、キサントランガム等が挙げられる。セルロース誘導体の具体例として、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。ビニルポリマーの具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリアクロレイン等が挙げられる。カチオン性ポリマーの具体例としては、カチオン化セルロース誘導体、カチオン性澱粉、カチオン化グアーガム誘導体、ジアリル4級アンモニウム塩／アクリ

ルアミド共重合物、4級化ポリビニルピロリドン誘導体、ジシアンジアミドージエチレントリアミン縮合物が挙げられる。水溶性高分子は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] 界面活性剤の具体例としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及びノニオン性界面活性剤が挙げられる。

アニオン性界面活性剤は、例えば、硫酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤、リン酸系界面活性剤、ホスホン酸系界面活性剤、及びカルボン酸系界面活性剤に分類される。アニオン性界面活性剤の具体例としては、アルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキル硫酸、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸エステル、高級アルコール硫酸エステル、アルキルリン酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンスルホコハク酸、アルキルスルホコハク酸、又はそれらの塩、タウリン系界面活性剤、ザルコシネート系界面活性剤、イセチオネート系界面活性剤、N-アシル酸性アミノ酸系界面活性剤、高級脂肪酸塩、アシル化ポリペプチド等が挙げられる。アルキルスルホン酸又はその塩の具体例としては、ドデシルスルホン酸及びドデシルスルホン酸塩等が挙げられる。

[0031] カチオン性界面活性剤は、例えば、ポリオキシエチレンアルキルアミン型界面活性剤、アルキルアルコールアミド型界面活性剤、アルキルアミン塩型界面活性剤、アミノオキサイド型界面活性剤、第四級アンモニウム塩型界面活性剤、及び三級アミドアミン型界面活性剤に分類される。カチオン性界面活性剤の具体例としては、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、ラウリルジメチルアミノオキサイド、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩等が挙げら

れる。

[0032] 両性界面活性剤には、アルキルベタイン系界面活性剤、アルキルアミノオキシド系界面活性剤等に分類される。両性界面活性剤の具体例としては、ココベタイン、ラウラミドプロピルベタイン、コカミドプロピルベタイン、ラウロアンホ酢酸ナトリウム、ココアンホ酢酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ラウリルベタイン（ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン）等が挙げられる。

[0033] ノニオン性界面活性剤の具体例には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド等が含まれる。

[0034] 界面活性剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

段差解消助剤の分子量は、好ましくは100以上、より好ましくは200以上、さらに好ましくは300以上である。段差解消助剤の分子量が100以上の場合、研磨用組成物による段差解消効率が向上する。段差解消助剤の分子量の上限は特に限定されないが、好ましくは500, 000以下であり、より好ましくは400, 000以下であり、さらに好ましくは300, 000以下である。段差解消助剤の分子量が500, 000以下であると、水溶液中での段差解消助剤の分散性が向上する。尚、ここでいう分子量は、段差解消助剤が、単量体の繰り返し構造を有するポリマーの場合、質量平均分子量である。質量平均分子量の測定は、公知の方法、例えばGPC-MALS法で行うことができる。比較的低分子量の水溶性ポリマーの質量平均分子量は、NMR法により測定してもよい。

[0035] 研磨用組成物中の段差解消助剤の含有量は、0.0001質量%（1ppm）以上であることが好ましく、より好ましくは0.001質量%（10ppm）以上である。段差解消助剤の含有量が多くなるにつれて、研磨用組成

物による段差解消効率がより向上する。

[0036] 研磨用組成物中の段差解消助剤の含有量は、5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下である。段差解消助剤の含有量が少なくなるにつれて、研磨用組成物による研磨速度がより向上する。

[0037] 本実施形態で用いられる研磨用組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲内において、必要に応じて、その他の添加剤をさらに含有してもよい。その他の添加剤の例としては、pH安定剤（緩衝剤）、分散媒又は溶媒、防腐剤、防カビ剤、防錆剤、キレート剤、砥粒の分散性を向上させる分散剤、砥粒の凝集体の再分散を容易にする分散助剤等が挙げられる。

[0038] pH安定剤は、例えば、弱酸と強塩基の組み合わせの塩、又は弱酸と弱塩基の組み合わせの塩である。pH安定剤の具体例としては、炭酸カリウム等が挙げられる。

分散媒又は溶媒は、研磨用組成物中の各成分を分散又は溶解するために使用される。分散媒又は溶媒は水であることが好ましい。他の成分の作用を阻害しないように、不純物をできる限り含有しない水を使用することがより好ましい。そのような水の具体例としては、イオン交換樹脂を使って不純物イオンを除去した後、フィルタを通して異物を除去した純水、あるいは超純水又は蒸留水が挙げられる。

[0039] 防腐剤及び防カビ剤の具体例としては、2-メチルー4-イソチアゾリン-3-オンや5-クロロ-2-メチルー4-イソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾリン系防腐剤、パラオキシ安息香酸エステル類、フェノキシエタノール等が挙げられる。防腐剤及び防カビ剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] 次に、本実施形態の研磨方法及び基板の製造方法について説明する。

本実施形態の研磨方法及び基板の製造方法では、上述した研磨用組成物を使用して、ポリシリコンを含む層を有する基板の表面が研磨される。この場合、ポリシリコンを良好に研磨することができる。特に、配線の多層化等に起因する段差を表面に有している基板を研磨したときに、段差を効率よく解

消することができる。先に述べたとおり、研磨対象物の表面を所定の厚さだけ研磨したときに、研磨対象物表面上のある箇所における段差の研磨前と研磨後の間の差（Å）を、前記所定の厚さ（Å）で除して得られる値である段差解消効率は、それが1に近いほど、段差の領域の上側部分（凸部の上面）が選択的に研磨されることにより効率的に段差が解消されることを示す。段差解消効率は、研磨圧力15.2 kPa、定盤回転数93 rpmの研磨条件下において0.4以上が好ましく、0.5以上がより好ましい。

[0041] 本実施形態の研磨用組成物を用いることにより、ポリシリコン膜上の段差が効率よく解消される理由は不明であるが、以下のことが推測される。一般的に、弱酸性からアルカリ性のpH範囲においてはポリシリコンの溶解が起こるため、段差の領域の上側部分（凸部の上面）だけでなく同領域の下側部分（凹部の底部）も除去が進むことにより、結果として段差解消効率は低くなってしまう。しかしながら、ポリシリコン膜は、研磨用組成物中の酸化剤によって酸化されることにより、弱酸性からアルカリ性のpH範囲であっても溶解を受けにくくなる。これが、本実施形態の研磨用組成物を用いることにより段差解消効率が向上する理由と考えられる。

[0042] 更に、分子量100以上である、糖類、水溶性高分子、及び界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の化合物である段差解消助剤を添加した場合、段差解消助剤がポリシリコンの酸化した部分に水素結合や疎水性相互作用で吸着することにより、保護膜が形成される。その結果、段差の領域の下側部分（凹部の底部）が溶解を受けて除去されるのをより一層防ぐことができる。したがって、段差解消助剤を使用することで、研磨用組成物による段差解消効率はさらに向上する。

[0043] 尚、上記した段差解消のメカニズムは推測によるものであり、本発明は上記メカニズムに何ら限定されるものではない。

上記実施形態によれば、以下のような効果を得ることができる。

[0044] （1）上記実施形態の研磨用組成物を用いることにより、ポリシリコンを良好に研磨することができる。具体的には、上記実施形態の研磨用組成物を

用いてポリシリコンを含む層を研磨した場合、高いポリシリコン除去速度を得ることができると同時に、ポリシリコンを含む層の表面にある段差を効率よく解消することができる。よって、上記実施形態の研磨用組成物は、ポリシリコンを含む層を研磨する用途、特に、そのポリシリコンを含む層の表面にある段差を研磨除去する用途において好適に使用することができる。

[0045] (2) 上記実施形態の研磨用組成物が段差解消助剤を含有する場合には、段差解消効率をさらに向上させることができる。

なお、上記実施形態は以下のように変更してもよい。

[0046] ・上記実施形態の研磨用組成物は、研磨用組成物の原液を水で希釈することによって調製されてもよい。

・上記実施形態の研磨用組成物を用いて研磨される研磨対象物は、ポリシリコンを含む層を有してさえいればよく、ポリシリコン以外からなる層をさらに有するものであってもよい。

[0047] ・上記実施形態の研磨用組成物は、酸化剤とそれ以外の研磨用組成物の成分を別々に研磨装置に供給して研磨装置内で混合させることにより調製されてもよい。酸化剤とそれ以外の研磨用組成物の成分は、研磨装置に付属の研磨用組成物供給タンク内において混合してもよい。

[0048] ・上記実施形態の研磨用組成物を用いて研磨される研磨対象物の表面は、平坦でも段差を有してもよい。段差の大きさは特に限定されず、一般的な半導体装置のパターン形成技術によって生じるのと同程度の大きさの段差であればよい。研磨用組成物は、例えば100 Å以上、さらに言えば1000 Å以上の段差を表面に有する研磨対象物の研磨に使用することができる。

実施例

[0049] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1～9では、砥粒にpH調整剤及び水を添加し、さらに酸化剤を添加して研磨用組成物を調製した。実施例10～20においては、砥粒にpH調整剤及び水を添加し、さらに酸化剤及び段差解消助剤又はその他の添加剤を添加して研磨用組成物を調製した。比較例1～5では、砥粒にpH調整剤

及び水を添加して研磨用組成物を調製した。各例の研磨用組成物中の成分の詳細、及び各例の研磨用組成物のpHを測定した結果を表1に示す。

[0050] 表1中、Aは、平均一次粒子径が30nmでかつ平均二次粒子径が62nmであるコロイダルシリカ、Bは、平均一次粒子径が10nmでかつ平均二次粒子径が25nmであるコロイダルシリカ、Cは、平均一次粒子径が90nmでかつ平均二次粒子径が180nmであるコロイダルシリカを示す。

[0051] 表1中の分子量は、段差解消助剤又はその他の添加剤が、単量体の繰り返し構造を有するポリマーの場合、質量平均分子量を示す。

表1の“ポリシリコン膜の研磨レート”欄は、各例の研磨用組成物を用いて直径200mmのポリシリコン膜ブランケットウエハの表面を表2に示す条件で研磨したときのポリシリコン除去速度を示す。ポリシリコン除去速度の値は、大日本スクリーン製造株式会社の光干渉式膜厚測定装置“ラムダエースVM-2030”を使用して測定される研磨前後の各基板の厚さの差を研磨時間（60秒）で除することにより求めた。

[0052] 表1の“段差解消効率”欄は、直径200mmでかつ初期段差2000Åのポリシリコン膜パターンウエハの表面を、各例の研磨用組成物を用いて表2に示す条件で1000Åの厚さだけ研磨したときの段差解消効率を示す。段差解消効率の値は、初期段差と研磨後に残った段差との間の差である段差解消量（Å）を、研磨した厚さ（Å）（ここでは1000Å）で除することにより求めた。尚、段差は原子間力顕微鏡（AFM）を用いて測定した。

[0053]

[表1]

	研磨用組成物									研磨レート		段差解消 効率
	pH	磨粒	砥粒濃度 〔SiO ₂ として〕 〔質量%〕	酸化剤	酸化剤 濃度 〔質量%〕	段差解消助剤又はその他の添加剤			pH調整剤	ポリシリコン酸 〔Å/min〕		
						種類	分子量	濃度〔ppm〕				
実施例1	9	A	8.0	過酸化水素	0.4	-	-	-	-	KOH	135	0.50
実施例2	11	A	8.0	過酸化水素	0.4	-	-	-	-	KOH	152.1	0.54
実施例3	9	A	10.0	過酸化水素	0.1	-	-	-	-	KOH	161.3	0.42
実施例4	9	A	2.5	過酸化水素	1.5	-	-	-	-	KOH	195	0.43
実施例5	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	-	-	-	-	KOH	515	0.58
実施例6	9	A	10.0	過酸化水素	1.0	-	-	-	-	KOH	340	0.49
実施例7	10	B	8.0	過酸化水素	0.1	-	-	-	-	KOH	781	0.55
実施例8	10	C	8.0	過酸化水素	0.1	-	-	-	-	KOH	1820	0.55
実施例9	9	A	1.6	過酸化水素	0.1	-	-	-	-	KOH	312	0.81
実施例10	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	ポリビニルアルコール	10000	500	-	KOH	677	0.83
実施例11	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	ポリビニルピロリドン	40000	500	-	KOH	328	0.85
実施例12	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	ポリアクリル酸	30000	500	-	KOH	348	0.64
実施例13	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	ヒドロキシエチルセル ロース	60000	500	-	KOH	442	0.80
実施例14	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	トレハロース	342.3	500	-	KOH	319	0.59
実施例15	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	シロキシ脂肪酸エステル	800	500	-	KOH	327	0.81
実施例16	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	ポリエチルエーテルリン 酸	500	500	-	KOH	645	0.81
実施例17	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	トデシルスルホン酸塩	300	500	-	KOH	548	0.87
実施例18	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	ステアリン酸ジメチルアミ ノプロピルアミド	368.5	500	-	KOH	561	0.88
実施例19	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	ジシアジアンメージエチレ ントリアミン化合物	105000	500	-	KOH	510	0.85
実施例20	9	A	2.5	過酸化水素	0.1	メタノール	32.04	500	-	KOH	865	0.55
比較例1	2	A	2.5	-	-	-	-	-	-	HCl	34	0.51
比較例2	9	A	2.5	-	-	-	-	-	-	HNO ₃	57	0.27
比較例3	9	A	2.5	-	-	-	-	-	-	KOH	1810	0.58
比較例4	11	A	2.5	-	-	-	-	-	-	KOH	3395	0.52
比較例5	9	A	2.5	-	-	メタノール	32.04	500	-	KOH	1810	0.56

[0054] [表2]

研磨機： 200mm用片面CMP研磨機
 パッド： ポリウレタン製パッド
 研磨圧力： 2.2psi (約15.2kPa)
 定盤回転数： 93rpm
 キャリア回転数： 87rpm
 研磨用組成物の供給流量： 130mL/min
 ブランケットウェーハの研磨時間： 1分
 パターンウェーハの研磨時間： 各例の研磨用組成物によるポリシリコン
 膜の研磨レートの値を用いて以下の式から算出される、同じ研磨用組成物
 を用いて1000Åの厚さのポリシリコン膜を研磨するのに要する時間と
 同じだけの時間(秒)

$$1000\text{Å} / (\text{ポリシリコン膜の研磨レート}[\text{Å/分}]) \times 60\text{秒}$$

表1に示すように、実施例1～9では実用上満足できるレベルのポリシリ
 コンの研磨速度が得られた。また、高い段差解消効率も得られた。段差解
 消剤を含有する研磨用組成物を用いた実施例10～19においては、段差解

消効率がさらに向上することが確認された。それに対し、pHが6未満である研磨用組成物を用いた比較例1, 2では、実用上満足できるレベルのポリシリコンの研磨速度が得られなかった。また、酸化剤を含有しない研磨用組成物を用いた比較例3～5では、段差解消効率の劣る結果となった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリシリコンを含む層を有する研磨対象物を研磨する用途で用いられ、砥粒及び酸化剤を含み、pHが6以上であることを特徴とする研磨用組成物。
- [請求項2] 前記砥粒がコロイダルシリカであることを特徴とする請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記砥粒の平均一次粒子径が5 nm～400 nmであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] 前記酸化剤が過酸化物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] さらに、分子量が100以上である、糖類、水溶性高分子、及び界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] さらに、pH調整剤としてアルカリ金属の水酸化物を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項7] 前記研磨対象物は、表面に段差を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項8] 研磨圧力15.2 kPa、定盤回転数93 rpmの研磨条件で、前記段差を有する研磨対象物の表面を研磨した際の段差解消効率が0.4以上であることを特徴とする請求項7に記載の研磨用組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の研磨用組成物を用いて、ポリシリコンを含む層を有する研磨対象物を研磨することを特徴とする研磨方法。
- [請求項10] 請求項9に記載の研磨方法によってポリシリコンを含む層を有する基板を研磨する研磨工程を含むことを特徴とする基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, H01L21/304(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)

C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2009/037903 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), examples 1 to 9, 12; comparative examples 2 to 3, 5 to 8; claims; paragraph [0052] & JP 5333222 B & US 2010/0210184 A1 & KR 10-2010-0033437 A & TW 200914591 A	1-10
A	WO 2013/077368 A1 (Fujimi Inc.), 30 May 2013 (30.05.2013), claims; examples; paragraph [0018] & JP 2013-115151 A & JP 2013-197212 A & TW 201335347 A	1-10
A	JP 2013-074036 A (Toshiba Corp.), 22 April 2013 (22.04.2013), claims; examples & US 2013/0078784 A1	1-10

☒ 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
21 November, 2014 (21.11.14)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074705

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-138053 A (Fujimi Inc.), 11 July 2013 (11.07.2013), claims; examples & WO 2013/099866 A1 & TW 201341515 A	1-10
A	WO 2010/047314 A1 (Nitta Haas Inc.), 29 April 2010 (29.04.2010), claims; examples & JP 2011-181947 A & US 2011/0198531 A1 & EP 2343732 A1 & CN 102187434 A & TW 201026831 A & KR 10-2011-0084903 A	1-10
A	WO 2012/026329 A1 (Fujimi Inc.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims; examples & JP 2012-40671 A & US 2013/0146804 A1 & EP 2610031 A1 & CN 103180101 A & KR 10-2013-0101022 A & TW 201217504 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, H01L21/304(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（I P C））

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X	WO 2009/037903 A1（日立化成工業株式会社）2009.03.26, 実施例 1-9, 12、比較例 2-3, 5-8、特許請求の範囲、段落 0052 & JP 5333222 B & US 2010/0210184 A1 & KR 10-2010-0033437 A & TW 200914591 A	1-10
A	WO 2013/077368 A1（株式会社 フジミインコーポレーテッド） 2013.05.30, 請求の範囲、実施例、段落 0018 & JP 2013-115151 A & JP 2013-197212 A & TW 201335347 A	1-10

☒ 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

2 1 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

松元 麻紀子

4 V

4 6 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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 請求項の番号
A	JP 2013-074036 A (株式会社東芝) 2013.04.22, 特許請求の範囲、実施例 & US 2013/0078784 A1	1-10
A	JP 2013-138053 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2013.07.11, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2013/099866 A1 & TW 201341515 A	1-10
A	WO 2010/047314 A1 (ニッタ・ハース株式会社) 2010.04.29, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2011-181947 A & US 2011/0198531 A1 & EP 2343732 A1 & CN 102187434 A & TW 201026831 A & KR 10-2011-0084903 A	1-10
A	WO 2012/026329 A1 (株式会社 フジミインコーポレーテッド) 2012.03.01, 請求の範囲、実施例 & JP 2012-40671 A & US 2013/0146804 A1 & EP 2610031 A1 & CN 103180101 A & KR 10-2013-0101022 A & TW 201217504 A	1-10