(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-21282
(P2010-21282A)
(43)公開日　平成22年1月28日(2010.1.28)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 21/673	(2006.01)	H01L	21/68	T	3E096
B65D 85/86	(2006.01)	B65D	85/38	R	4K030
C23C 16/27	(2006.01)	C23C	16/27		5F031

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 12 頁）

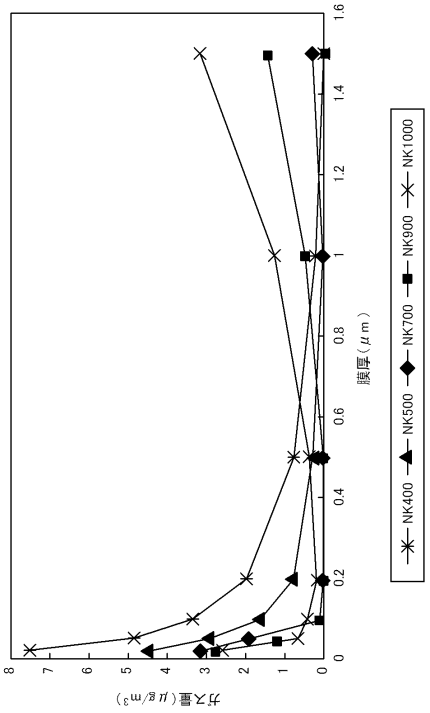
(21)出願番号　特願2008-179336 (P2008-179336)
(22)出願日　平成20年7月9日 (2008.7.9)

(71)出願人　500343773
株式会社ダン・タクマ
東京都狛江市岩戸北３丁目１２番１６号
(71)出願人　000206211
大成建設株式会社
東京都新宿区西新宿一丁目２５番１号
(71)出願人　591029699
日本アイ・ティ・エフ株式会社
京都府京都市南区久世殿城町５７５番地
(74)代理人　100107308
弁理士　北村　修一郎
(74)代理人　100114959
弁理士　山▲崎▼　徹也
(74)代理人　100126930
弁理士　太田　隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体用ケース

(57)【要約】
【課題】内部への樹脂由来のガスの放散を抑制できる半導体用ケースを提供する。
【解決手段】少なくとも内側面が樹脂で構成され、レチクルまたはウェハを収容するケース本体と、内側面を被覆すると共に、内側面から樹脂に含まれる気化物質が放散することを防止するダイヤモンドライクカーボン膜とを備えた。
【選択図】図３



【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも内側面が樹脂で構成され、レチクルまたはウェハを収容するケース本体と、
前記内側面を被覆すると共に、前記内側面から前記樹脂に含まれる気化物質が放散することを防止するダイヤモンドライクカーボン膜とを備える半導体用ケース。
【請求項２】
前記ダイヤモンドライクカーボン膜の硬度が、ＨＫ４００～１０００の範囲にある請求項１に記載の半導体用ケース。
【請求項３】
前記ダイヤモンドライクカーボン膜の密度が、１．６～３．３ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にある請求項１または２に記載の半導体用ケース。
【請求項４】
前記ダイヤモンドライクカーボン膜の厚みが、０．０５～１．０μｍの範囲にある請求項１～３のいずれか１項に記載の半導体用ケース。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、レチクルまたはウェハを収容する半導体用ケースに関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、半導体製造過程において用いられるレチクルや半導体のウェハ等の運搬、保管等には、半導体用ケースが使用される。この種の半導体用ケースとしては、例えば、レチクルやウェハを載置する底皿と、この底皿に蓋をする上蓋とを有し、底皿を帯電量の絶対値が１００Ｖ以下の導電性樹脂で形成すると共に、上蓋を帯電量の絶対値が１５００Ｖ以上の非導電性樹脂で形成したもの（例えば、特許文献１参照）が提案されている。このような半導体用ケースでは、底皿と上蓋との磨耗等によるパーティクルの発生を抑制でき、発生したパーティクルは上蓋に静電吸着されるため、レチクル等へのパーティクルの付着による汚染を抑制できる。また、レチクル等に電荷が溜まらないため、パターンの静電破壊を防止することができる。
【０００３】
また、内側面にイオン化蒸着法によってダイヤモンドライクカーボン膜（以下、「ＤＬＣ膜」と称する場合がある）を設けた半導体用ケース（例えば、特許文献２参照）が検討されている。この半導体用ケースによれば、内側面を化学的に不活性にし、潤滑性を増して、剥がれた粒子がウェハに付着することを防止できる。
【０００４】
一般に、ＤＬＣ膜は、耐磨耗性、摺動性、ガスバリア性等が優れているため、幅広い用途開発が行われている。その成膜方法としては、高周波プラズマ法とイオン化蒸着法（イオンプレーティング）とが主に用いられている。
高周波プラズマ法では、メタンガスを原料に使い、容量結合型のプラズマ電極を用いる。この方法により生成するＤＬＣ膜の膜質は、膜中水素が多いため、平滑性に優れ、摩擦係数も小さいが、若干硬度が低いことが知られている。イオン化蒸着法では、原料にベンゼンを用い、イオン化した炭化水素を直流で加速することにより、生成したＤＬＣ膜の膜中から水素が除去される。このため、膜質が硬くなり、若干面粗度が悪くなるとことが知られている。したがって、通常、高周波プラズマ法によるＤＬＣ膜は摺動用途に用いられ、イオン化蒸着法によるＤＬＣ膜は金型や刃物等に用いられる。
【０００５】
このようなＤＬＣ膜は、飲料用等のプラスチック容器の内側面に設けて、耐酸素ガス透過性を向上させることも知られている（例えば、特許文献３参照）。この場合では、容器内にアセチレン等を導入し、マイクロ波を照射して、容器の内側面に最大で４００Å（０．０４μｍ）のＤＬＣ膜を形成させている。

【０００６】
一方、半導体デバイスのデザインルールの微細化に伴い、露光工程におけるレチクルのヘイズが問題となっている。レチクルの表面や雰囲気中に存在する酸と塩基との反応、あるいは有機不純物の光化学反応によって、レチクルにヘイズの種となる物質が形成される。ヘイズの種となる物質は露光のエネルギーによって凝集し、欠陥の原因となるヘイズに成長することが知られている。
【０００７】
【特許文献１】特開２００１－２５３４９１号公報
【特許文献２】特開平６－９２３８９号公報
【特許文献３】特開２００１－２３２７１４号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
しかし、特許文献１に記載されたような前記従来の樹脂で形成された半導体用ケースでは、樹脂中に含まれる安定剤や紫外線吸収剤等の樹脂由来のガスが樹脂から放散し、内部に収容されたレチクルやウェハに付着して、これらを汚染する虞があった。
【０００９】
レチクル等に付着した安定剤や紫外線吸収剤等は、有機不純物として光化学反応によってヘイズを発生させるため、露光によりウェハに転写されるパターンの欠陥の原因になるという問題があった。
【００１０】
樹脂中に含まれる安定剤としては、フェノール系（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール［ＢＨＴ］）、スルフィド系（ジラウリルチオジプロピオネート［ＤＬＴＰ］）、ホスファイト系（トリデシルホスファイト［ＴＤＰ］）等がある。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系（２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン）、ベンゾトリアゾール系（２（２’－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール）、アクリレート系（２－エチルヘキシル－２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリレート）、サリチレート系（フェニルサリチレート）等がある。
【００１１】
特許文献２に記載されたようなイオン化蒸着法で形成されたＤＬＣ膜は、高硬度で、樹脂への密着性と追従性とが悪いため、半導体用ケースの内側面を樹脂で形成した場合には、ＤＬＣ膜の剥離やひび割れ等が生じ、半導体用ケース内部への樹脂由来のガスの放散を抑制することは難しかった。
【００１２】
また、特許文献３に記載されたＤＬＣ膜では、膜質が弱く、機械的衝撃等によって膜が破壊されて塵埃となる虞があった。このため、塵埃の付着が厳禁であるレチクルやウェハ等の運搬、保管等に使用する半導体用ケースには適用できなかった。
【００１３】
本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、内部への樹脂由来のガスの放散を抑制できる半導体用ケース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】
【００１４】
上記目的を達成するための本発明に係る半導体用ケースの第１特徴構成は、少なくとも内側面が樹脂で構成され、レチクルまたはウェハを収容するケース本体と、前記内側面を被覆すると共に、前記内側面から前記樹脂に含まれる気化物質が放散することを防止するダイヤモンドライクカーボン膜とを備えた点にある。
【００１５】
ダイヤモンドライクカーボン膜は、良好な耐ガス透過性を有する。このため、本構成のようにケース本体の内側面をダイヤモンドライクカーボン膜で被覆することにより、ケース本体の内側面を構成する樹脂に含まれる気化物質、すなわち樹脂由来のガスが、ケース

本体の内部に放散することを抑制することができる。
したがって、本構成によれば、ケース本体の内部に樹脂由来のガスが放散してレチクルやウェハに付着することを防止でき、レチクルやウェハを安定に保つことができる。
【００１６】
本発明に係る半導体用ケースの第２特徴構成は、前記ダイヤモンドライクカーボン膜の硬度を、ＨＫ４００～１０００の範囲にした点にある。
【００１７】
本構成のように、ダイヤモンドライクカーボン膜の硬度をＨＫ４００～１０００の範囲となるように構成することにより、樹脂の体積変化に対して追随が可能となり、割れ難くなる。このため、樹脂由来のガスが、ダイヤモンドライクカーボン膜の割れた隙間を通過してケース本体の内部に入り込むことを防止できる。また、ダイヤモンドライクカーボン膜自体が割れ難いため、膜の破片等がレチクルやウェハに付着することも防止できる。
【００１８】
本発明に係る半導体用ケースの第３特徴構成は、前記ダイヤモンドライクカーボン膜の密度を、１．６～３．３ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にした点にある。
【００１９】
ダイヤモンドライクカーボン膜は、密度が小さくなると耐ガス透過性が低下し、密度が大きくなると硬くなり割れやすくなる。
そこで、本構成のように、密度を１．６～３．３ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にすることにより、良好な耐ガス透過性を保ちつつ、割れ難いダイヤモンドライクカーボン膜とすることができる。
【００２０】
本発明に係る半導体用ケースの第４特徴構成は、前記ダイヤモンドライクカーボン膜の厚みを、０．０５～１．０μｍの範囲にした点にある。
【００２１】
本構成のように、厚みを０．０５～１．０μｍの範囲にすることにより、優れた耐ガス透過性を有するダイヤモンドライクカーボン膜とすることができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２２】
本発明に係る半導体用ケースは、少なくとも内側面が樹脂で構成され、レチクルまたはウェハを収容するケース本体と、前記内側面を被覆すると共に、前記内側面から前記樹脂に含まれる気化物質が放散することを防止するＤＬＣ膜とを備えたものである。ＤＬＣ膜の硬度は、ＨＫ４００～１０００の範囲にあることが好ましい。ＤＬＣ膜の硬度は低くなると耐ガス透過性が低下する一方で、硬度が高くなると割れ易くなる。このため、樹脂で形成されたケース本体の内側面をＤＬＣ膜で被覆する場合において、ＤＬＣ膜の硬度をＨＫ４００～１０００の範囲となるように構成することにより、ケース本体の内側面を構成する樹脂の弾性変形や、成膜時等における温度変化による膨張・収縮等の体積変化等に対して追随できる。このようなＤＬＣ膜は、優れた耐ガス透過性に加え、樹脂の体積変化等に対して割れ難くなるため、ケース本体の内部に樹脂由来のガスが放散することを抑制でき、レチクルやウェハが汚染されることを防止できる。また、これにより、従来では半導体用ケースに使用できなかった樹脂を使用することもできる。
尚、樹脂由来のガス（樹脂に含まれる気化物質）は、特に限定はされないが、例えば、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、難燃剤等、重合前のモノマーや重合後の樹脂に添加する各種添加剤、未重合の原料モノマーやオリゴマー、溶融工程等で生じる低分子量分解物等を含む。
【００２３】
本発明に係る半導体用ケースは、レチクルまたはウェハを収容するケース本体を備えたものであり、従来公知の形状のものが適用可能であり、特に限定はされない。また、ケース本体は、少なくとも内側面が樹脂で構成されたものであれば、特に制限はない。ケース本体として、例えば、ケース本体自体を樹脂で形成したものや、金属製等のケース本体の

内側面を樹脂でコーティングしたもの等が適用可能である。

【００２４】

ケース本体の内側面を形成する樹脂は、特に限定されないが、ＤＬＣ膜を割れ難くするという観点からは、線膨張係数は小さい方がケース本体の熱膨張を小さくすることができるため好ましい。樹脂は、例えば、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポシキ樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート、アラミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラート、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、塩素化ポリエーテル、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂（ＡＢＳ）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリメチルメタクリレート、変性アクリル樹脂、制電アクリル樹脂、ナイロン６、ナイロン６,６、ナイロン６,１０、ナイロン１１、ナイロン１２、エチルセルロース、酢酸セルロース、プロピルセルロース、酢酸・酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、ポリエステル、フッ素樹脂（３フッ化塩化エチレン樹脂（ＰＣＴＦＥ）、３フッ化塩化エチレン・エチレン共重合樹脂（ＥＣＴＥＦ）、４フッ化エチレン樹脂（ＰＴＦＥ）、４フッ化エチレン・エチレン共重合樹脂（ＥＴＦＥ）、４フッ化エチレン・６フッ化プロピレン共重合樹脂（ＦＥＰ）、４フッ化エチレン・過フッ化アルキルビニルエーテル共重合樹脂（ＰＦＡ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリフッ化ビニル（ＰＶＦ）等）、ポリウレタン等が例示される。樹脂の線膨張係数は、１３×１０^{-5}／℃以下が好ましく、１０×１０^{-5}／℃以下がより好ましい。

【００２５】

ケース本体の内側面を被覆するＤＬＣ膜は、ダイヤモンド状の炭素－炭素結合を有する非晶質炭素膜である。ＤＬＣ膜としては、特に制限はなく、水素や、金属等の他の元素を含有させることができる。ＤＬＣ膜の硬度ＨＫは、４００～１０００の範囲とすることが好ましい。ＤＬＣ膜は、硬度が１０００を超えて高くなると、ケース本体を形成する樹脂の体積変化等に追随できなくなって割れたり、ケース本体から剥離する虞がある。ＤＬＣ膜の硬度が４００よりも低くなると、樹脂の体積変化等に追随できるものの、安定剤や紫外線吸収剤等の樹脂由来のガスに対する耐ガス透過性が低下する。このため、ＤＬＣ膜の硬度は、ＨＫ５００～９００がより好ましい。ＤＬＣ膜の硬度は、ＤＬＣ成膜時の高周波電力の周波数・電力、真空度、処理時間等を適正に選択することによって調整する。尚、ＤＬＣ膜の硬度は、例えば、真空度：０．１Ｔｏｒｒ、ＤＬＣ膜形成用ガス：メタン/流量５００ｓｃｃｍ、温度：５０℃、高周波電力：周波数１３．５６ＭＨｚ/４００Ｗ/３９ｍｉｎ．の成膜条件でＤＬＣ膜の硬度９００（ＨＫ）。真空度：０．１Ｔｏｒｒ、ＤＬＣ膜形成用ガス：メタン/流量５００ｓｃｃｍ、温度：５０℃、高周波電力：周波数１３．５６ＭＨｚ/４８０Ｗ/３３ｍｉｎ．の成膜条件でＤＬＣ膜の硬度９００（ＨＫ）。真空度：０．１Ｔｏｒｒ、ＤＬＣ膜形成用ガス：メタン/流量５００ｓｃｃｍ、温度：５０℃、高周波電力：周波数１３．５６ＭＨｚ/３００Ｗ/１３５ｍｉｎ．の成膜条件でＤＬＣ膜の硬度５００（ＨＫ）が得られる。ＤＬＣ膜の硬度は水素の導入量が多くなると低下し、水素の導入量が少ないとＤＬＣ膜の硬度は高くなる傾向にあるとされている。

【００２６】

また、炭素からなる物質としては、例えば、グラファイトやダイヤモンド等がある。グラファイトの炭素はｓｐ２結合を有し、ダイヤモンドはｓｐ３結合を有しており、グラファイトはダイヤモンドよりも柔軟となっている。ＤＬＣ膜を構成する炭素の結合には、ｓｐ２結合とｓｐ３結合とが含まれており、ｓｐ２炭素とｓｐ３炭素との組成比によってもＤＬＣ膜の硬度は異なる。ｓｐ２炭素よりｓｐ３炭素が多くなると硬度は高くなる傾向にあるとされている。

【００２７】

ＤＬＣ膜の密度は、小さくなり過ぎると耐ガス透過性が低下する傾向にあり、大きくなり過ぎると硬くなり割れやすくなる。このため、ＤＬＣ膜の密度は、１．６～３．３ｇ／$ｃｍ^{3}$であることが好ましい。ＤＬＣ膜の密度をこの範囲にすることにより、樹脂由来の

ガスに対して良好な耐ガス透過性を保ちつつ、割れ難いＤＬＣ膜とすることができる。ＤＬＣ膜の密度は、ＤＬＣ成膜時の高周波電力の周波数・電力、真空度、処理時間等を適正に選択することによって調整する。尚、ＤＬＣ膜の密度は、例えば、真空度：０．１Ｔｏｒｒ、ＤＬＣ膜形成用ガス：メタン/流量５００ｓｃｃｍ、温度：５０℃、高周波電力：周波数１３．５６ＭＨｚ/４００Ｗ/３９ｍｉｎ．の成膜条件でＤＬＣ膜の密度：２．０ｇ/ｃｍ^3。真空度：０．１Ｔｏｒｒ、ＤＬＣ膜形成用ガス：メタン/流量５００ｓｃｃｍ、温度：５０℃、高周波電力：周波数１３．５６ＭＨｚ/４８０Ｗ/３３ｍｉｎ．の成膜条件でＤＬＣ膜の密度：２．４ｇ/ｃｍ^3。真空度：０．１Ｔｏｒｒ、ＤＬＣ膜形成用ガス：メタン/流量５００ｓｃｃｍ、温度：５０℃、高周波電力：周波数１３．５６ＭＨｚ/３００Ｗ/１３５ｍｉｎ．の成膜条件でＤＬＣ膜の密度：１．８ｇ/ｃｍ^{3}が得られる。一般に、ＤＬＣ膜への水素の導入量が多くなるとＤＬＣ膜の密度は小さくなる傾向にある。また、ＤＬＣ膜は、ｓｐ２炭素とｓｐ３炭素との組成比によって結晶化度が低い状態もしくはアモルファス状態になる場合には、硬度に関わらず、密度が小さくなる傾向にあるとされている。

【００２８】

このようなＤＬＣ膜は、例えば、プラズマＣＶＤ法や、スパッタリング法、イオンプレーティング法等のＰＶＤ法等により製造することができ、特に制限はない。また、ＤＬＣ膜を形成させる前に、前処理としてケース本体の内側面をフッ素含有ガス、水素ガス、酸素ガス等の１種または複数種の前処理ガスのプラズマに曝すことができる。このような前処理によりケース本体の内側面を洗浄することができる。また、フッ素含有ガス、水素ガスを含む前処理ガスのプラズマに曝した場合には、ケース本体の内側面がフッ素または水素によって被覆されるため、ＤＬＣ膜との密着性が向上する。酸素ガスを含む前処理ガスのプラズマに曝した場合には、ケース本体の内側面に付着している有機物等を除去することができる。前処理は、同種または異種の前処理ガスを用いた複数回のプラズマ処理を行うこともできる。フッ素含有ガスとしては、フッ素（F_2）ガス、３フッ化窒素（NF_3）ガス、６フッ化硫黄（SF_6）ガス、４フッ化炭素（CF_4）ガス、４フッ化ケイ素（SiF_4）、６フッ化ケイ素（Si_2F_6）ガス、３フッ化塩素（ClF_3）ガス、フッ化水素（ＨＦ）ガス等が例示される。

【００２９】

ＤＬＣ膜の製造方法としてプラズマＣＶＤ法を用いると、前処理とＤＬＣ膜の形成が同一の装置で可能になるため、特に好ましい。プラズマＣＶＤ法におけるＤＬＣ膜形成用ガスとしては、ＤＬＣ膜形成に通常用いられるガスが適用でき、メタン（CH_4）、エタン（C_2H_6）、プロパン（C_3H_8）、ブタン（C_4H_{10}）、アセチレン（C_2H_2）、ベンゼン（C_6H_6）等の炭化水素化合物ガスが例示される。また、必要に応じて、これらの炭化水素化合物ガスにキャリアガスとして、水素ガス、不活性ガス等を混合することもできる。

【００３０】

プラズマＣＶＤ法は、例えば、図１に示すプラズマＣＶＤ装置１を用いることができる。このプラズマＣＶＤ装置１は、チャンバ２と、チャンバ２を真空にするための排気ポンプ３と、チャンバ２にプラズマの原料となるガスを供給するガスボンベ４とを備える。チャンバ２と排気ポンプ３との間には圧力調整弁３ａが設けてあり、チャンバ３の内部を所定の圧力に調整可能にしてある。ガスボンベ４は、前処理ガスを供給する前処理ガスボンベ４１とＤＬＣ膜形成用ガスを供給するＤＬＣ膜形成用ガスボンベ４２とを有し、それぞれのガスボンベ４とチャンバ２との間には、流量調節器（ＭＦＣ）５と圧力調整弁４ａとが設けてあり、チャンバ２へ供給するガスの流量を制御できるようにしてある。チャンバ２の内部には、電力を印加する電力印加電極６と、電力印加電極６に対向する接地電極７とが設けてある。電力印加電極６は、その上にケース本体を配置可能に設けてあり、ケース本体の温度を調節するヒータ６１を備える。電力印加電極６には、マッチングボックス８を介して高周波アンプ９１と高周波任意波形発生装置９２との高周波電力発生装置９が設けてあり、高周波電力が印加できるようにしてある。このようなプラズマＣＶＤ装置１

により、チャンバ２の内部に導入されたプラズマ原料ガスをプラズマ化できるため、電力印加電極６の上にケース本体を配置しておくことで、ケース本体の所定の面にＤＬＣ膜を形成することができる。尚、プラズマＣＶＤ装置１のその他の構成としては、電力印加電極６に温度上昇を抑えるための水冷等の冷却手段を設ける等、従来公知のプラズマＣＶＤ装置の構成が付加可能である。プラズマＣＶＤ装置１の運転方法については、パルス変調運転等、従来公知の方法が採用できる。例えば、特許第３１１９１７２号公報に記載された装置及び方法を用いることができる。

【００３１】

プラズマＣＶＤ装置１を用いた半導体用ケースの製造方法の一例としては、まず、前処理として、常温～６０℃で、ケース本体をチャンバ２の電力印加電極６の上に配置し、真空排気した後、前処理ガスを所定の圧力になるまで導入し、プラズマクリーニングを行う。次いで、常温～５０℃で、前処理ガスを排気し、ＤＬＣ膜形成用ガスを導入し、ＤＬＣ膜の形成を行う。

【００３２】

このように形成されるＤＬＣ膜の厚みは、特に限定されないが、０．０５～１．０μｍにすることが好ましい。ＤＬＣ膜の厚みが薄くなると耐ガス透過性が低下する傾向にあり、厚くなると膜自体が硬くなる傾向にある。ＤＬＣ膜の厚みは、例えば、プラズマ処理時間によって制御することができる。処理時間が長くなると膜厚は大きくなり、短くなると膜厚は小さくなる。また、ＤＬＣ膜は、単層の膜として形成したり、同種または異種のプラズマ原料ガスによる複数層の膜として形成することもできる。

【００３３】

ＤＬＣ膜の硬度等は、例えば、印加する高周波電力によって制御することができる。高周波電力を大きくすると、イオン照射の効果が大きくなり膜中の水素量が低下するため、ＤＬＣ膜の硬度は高くなる。

【００３４】

本発明に係る半導体用ケースでは、従来の半導体用ケースに比べて、内部に発生するガスを少なくすることができるため、収容するレチクルやウェハにガスが付着することを防止できる。

【実施例】

【００３５】

以下に、本発明を用いた実施例を示し、本発明をより詳細に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００３６】

アクリル系制電樹脂である株式会社クレハ製のバイヨンの基材（７ｃｍ×２１ｃｍ×３．５ｍｍ）を用い、図１に示すプラズマＣＶＤ装置１で、電力印加電極６を水冷しながら、前処理を行い、ＤＬＣ膜を形成した後、基材から発生するガス量を調べた。

【００３７】

基材から発生するガスは、図２に示す装置でサンプリングした。すなわち、基材１０の上に試験器１１をセットし、ガスボンベ１２から供給される標準ガスをゼロガスフィルタ１５に通した後、試験器１１を通過させ、ＧＣ充填剤１６で捕集した。１３は圧力調整弁、１４は流量計、１７は排気ポンプである。標準ガスは高純度窒素ガスとし、流量は６０ｓｃｃｍとした。ガスの捕集時間は１００分間とした。ＧＣ充填剤１６により捕集したガスは、ＧＣ－ＭＳ分析装置によりトータル有機物量ＴＯＣ（トルエン換算）として測定した。

【００３８】

前処理は、温度６０℃以下で、以下の条件で行った。

前処理ガス：水素（H_2）ガス、５００ｓｃｃｍ
高周波電力：周波数１３．５６ＭＨｚ、３００Ｗ
真空度　　：０．１Ｔｏｒｒ
処理時間　：１ｍｉｎ

【００３９】
前処理を行った後、真空度を０．１Ｔｏｒｒとし、ＤＬＣ膜形成用ガスとしてメタン（CH_4）ガスを流量５００ｓｃｃｍで供給し、温度５０℃以下、周波数１３．５６ＭＨｚで、表１に示す条件で高周波電力を印加して、それぞれ膜厚、硬度、密度が異なるＤＬＣ膜を形成した（実施例１～３５）。尚、変調周波数は、１ｋＨｚ、Ｄｕｔｙ比５０％とした。
それぞれのＤＬＣ膜を形成した基材について発生するガス量を調べ、表２及び図３に示した。ガス量は、基材をサンプリング装置にセットした時のガス量から基材をセットしていない時のガス量（試験器ブランク）を引いて算出した。また、ＤＬＣ膜を形成していない基材についても、比較例として発生するガス量を調べ、表２に示した。
【００４０】
その結果、表２に示す通り、基材にＨＫ４００～１０００のＤＬＣ膜を設けることにより、発生するガス量を抑制できることが確認できた。図３に示すように、ＤＬＣ膜の硬度が低い場合には発生するガス量が多くなることが分かった。また、ＤＬＣ膜の硬度が高くなると割れが発生し、ガス量が増加することが分かった。このため、ＤＬＣ膜の硬度は、ＨＫ５００～９００が好ましく、ＨＫ５００～７００がより好ましい。
ＤＬＣ膜の厚みについては、大きい方が発生するガス量が低下する傾向にあることが分かったが、硬度がＨＫ９００及び１０００のＤＬＣ膜では、膜厚が大きくなると割れが発生し、却ってガス量が多くなっていた。このため、ＤＬＣ膜の厚みは、０．０５～１μｍが好ましく、０．２～１μｍがより好ましく、０．５～１μｍがさらに好ましい。
【００４１】

【表１】

	高周波電力 (W)	処理時間 (min)	膜厚 (μm)	硬度 (HK)	密度 (g/cm^3)
実施例１	400	117	1.5	700	2.0
実施例２	400	78	1.0	700	2.0
実施例３	400	39	0.5	700	2.0
実施例４	400	15.6	0.2	700	2.0
実施例５	400	7.8	0.1	700	2.0
実施例６	400	3.9	0.05	700	2.0
実施例７	400	1.6	0.02	700	2.0
実施例８	480	99	1.5	900	2.4
実施例９	480	66	1.0	900	2.4
実施例１０	480	33	0.5	900	2.4
実施例１１	480	13.2	0.2	900	2.4
実施例１２	480	6.6	0.1	900	2.4
実施例１３	480	3.3	0.05	900	2.4
実施例１４	480	1.3	0.02	900	2.4
実施例１５	300	135	1.5	500	1.8
実施例１６	300	90	1.0	500	1.8
実施例１７	300	45	0.5	500	1.8
実施例１８	300	18	0.2	500	1.8
実施例１９	300	9	0.1	500	1.8
実施例２０	300	4.5	0.05	500	1.8
実施例２１	300	1.8	0.02	500	1.8
実施例２２	530	90	1.5	1000	2.6
実施例２３	530	60	1.0	1000	2.6
実施例２４	530	30	0.5	1000	2.6
実施例２５	530	12	0.2	1000	2.6
実施例２６	530	6	0.1	1000	2.6
実施例２７	530	3	0.05	1000	2.6
実施例２８	530	1.2	0.02	1000	2.6
実施例２９	240	144	1.5	400	1.6
実施例３０	240	96	1.0	400	1.6
実施例３１	240	48	0.5	400	1.6
実施例３２	240	19.2	0.2	400	1.6
実施例３３	240	9.6	0.1	400	1.6
実施例３４	240	4.8	0.05	400	1.6
実施例３５	240	1.9	0.02	400	1.6

【００４２】

【表２】

	ガス量（μg/m³）		
	基材セット時	試験器ブランク	発生ガス量
実施例１	2.3	2.0	0.3
実施例２	2.0	2.1	0
実施例３	2.4	2.4	0
実施例４	0.27	0.26	0.01
実施例５	0.41	0.32	0.09
実施例６	2.2	0.29	1.91
実施例７	3.5	0.30	3.2
実施例８	1.7	0.25	1.45
実施例９	0.82	0.33	0.49
実施例１０	0.26	0.39	0
実施例１１	0.42	0.42	0
実施例１２	0.38	0.26	0.12
実施例１３	1.5	0.29	1.21
実施例１４	3.2	0.42	2.78
実施例１５	0.23	0.23	0
実施例１６	0.31	0.32	0
実施例１７	0.76	0.45	0.31
実施例１８	1.1	0.26	0.84
実施例１９	2.0	0.33	1.67
実施例２０	3.3	0.32	2.98
実施例２１	4.8	0.26	4.54
実施例２２	3.5	0.32	3.18
実施例２３	1.5	0.24	1.26
実施例２４	0.56	0.21	0.35
実施例２５	0.52	0.35	0.17
実施例２６	0.82	0.41	0.41
実施例２７	0.86	0.23	0.63
実施例２８	2.8	0.21	2.59
実施例２９	0.31	0.31	0
実施例３０	0.42	0.20	0.22
実施例３１	1.1	0.31	0.79
実施例３２	2.3	0.30	2.0
実施例３３	3.7	0.34	3.36
実施例３４	5.2	0.32	4.88
実施例３５	7.8	0.24	7.56
比較例１	180	2.4	177.6

【産業上の利用可能性】

【００４３】

本発明は、レチクルケースやウェハ収納ケース等、レチクルやウェハを運搬、保管等を

行う半導体用ケースに適用できる。

【図面の簡単な説明】

【００４４】

【図１】プラズマＣＶＤ装置の概略図

【図２】サンプリング装置の概略図

【図３】ＤＬＣ膜の硬度、厚み毎の発生するガス量を示すグラフ

【符号の説明】

【００４５】

1　　プラズマＣＶＤ装置

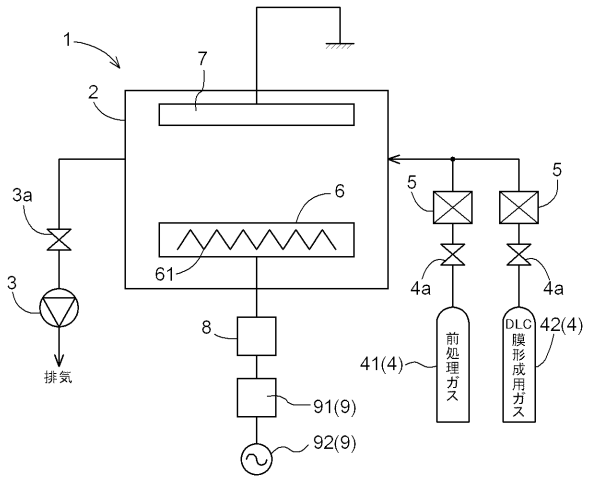
2　　チャンバ

6　　電力印加電極

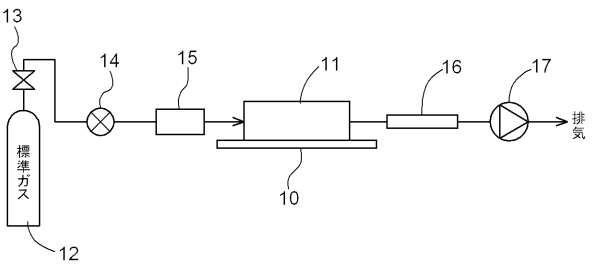
7　　接地電極

9　　高周波電力発生装置

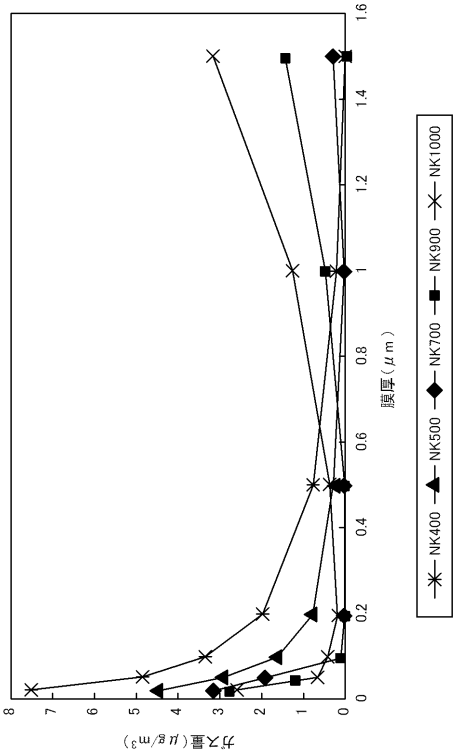
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　吉澤　巖
東京都狛江市岩戸北３丁目１２番１６号　株式会社ダン・タクマ内
(72)発明者　若山　恵英
東京都新宿区西新宿一丁目２５番１号　大成建設株式会社内
(72)発明者　田中　祥和
京都府京都市南区久世殿城町５７５番地　日本アイ・ティ・エフ株式会社内
(72)発明者　中東　孝浩
京都府京都市南区久世殿城町５７５番地　日本アイ・ティ・エフ株式会社内

Ｆターム(参考) 3E096 BA15 BA16 CA02 DA14 DB06 DC01 EA02X FA03 FA08 GA03
4K030 AA10 BA28 BB05 CA07 DA03 FA03 JA01 LA24
5F031 CA02 CA07 DA08 EA04 MA28 NA05