

(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
2017年6月29日(29.06.2017)



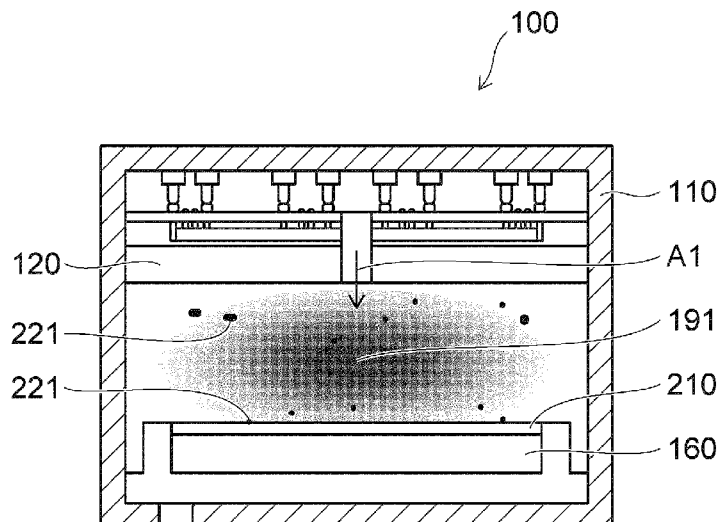
(10) 国際公開番号

WO 2017/109975 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/505 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
C23C 4/10 (2016.01) H01L 21/31 (2006.01)
C23C 24/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086337
- (22) 国際出願日: 2015年12月25日(25.12.2015)
- (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 2015-251873 2015年12月24日(24.12.2015) JP
- (71) 出願人: TOTO株式会社(TOTO LTD.) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 岩澤 順一(IWASAWA, Junichi); 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 日向寺 雅彦, 外(HYUGAJI, Masahiko et al.); 〒2318966 神奈川県横浜市中区桜木町一丁目1番地8 日石横浜ビル Kanagawa (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: PLASMA-RESISTANT MEMBER

(54) 発明の名称: 耐プラズマ性部材



(57) Abstract: Provided is a plasma-resistant member characterized in that: the plasma-resistant member comprises a substrate, and a plasma-resistant layered structure formed on the surface of the substrate and comprising an yttria polycrystal, the crystallites contained in the yttria polycrystal configuring the layered structure are not joined to each other via a heterogeneous phase; the yttria polycrystal configuring the layered structure has a crystal structure comprising only cubic crystals or a crystal structure in which cubic crystals and monoclinic crystals are mixed; and the average proportion of monoclinic crystals to cubic crystals in the yttria polycrystal configuring the layered structure is greater than 0% to 60%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/109975 A1



基材と、前記基材の表面に形成されイットリア多結晶体を含み耐プラズマ性を有する層状構造物と、を備え、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体に含まれる結晶子同士は、異相を介して接合されており、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体は、立方晶のみを含む結晶構造または立方晶と単斜晶とが混在した結晶構造を有し、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体中における、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値は、0%より大きく60%以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材が提供される。

明 細 書

発明の名称：耐プラズマ性部材

技術分野

[0001] 本発明の態様は、一般的に、耐プラズマ性部材に関し、具体的にはチャンバー内でドライエッチング、アッシング、スパッタリングおよびCVD等の処理を行う半導体製造装置に使用される耐プラズマ性部材に関する。

背景技術

[0002] 半導体の製造プロセスにおいては、製造されるデバイスの不具合の低減による歩留まりの向上と、歩留まりの安定性が求められている。

[0003] これに対して、チャンバーの天井部が石英ガラスにより構成され、天井部の内面に形成された微小凹凸部の平均表面粗さが0.2～5 μm である電子デバイスの製造装置がある（特許文献1）。また、ポアや粒界層が存在せず、耐プラズマ性部材からの脱粒の発生を抑制・低減する耐プラズマ性部材がある（特許文献2）。

[0004] 半導体の製造プロセス中では、製造されるデバイスの不具合の低減による歩留まりの向上のために、チャンバーの内壁に耐プラズマ性に優れたイットリア膜をコーティングし、パーティクルの発生を低減させている。さらに昨今では、半導体デバイスの微細パターン化が進み、ナノレベルでのパーティクルの安定的なコントロールが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3251215号公報

特許文献2：特許第3864958号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] パーティクルを低減させることができ、チャンバーコンディションを安定的に維持することができる耐プラズマ性部材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

[0007] 本発明の一態様によれば、基材と、前記基材の表面に形成されイットリア多結晶体を含み耐プラズマ性を有する層状構造物と、を備え、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体に含まれる結晶子同士は、異相を介して接合されておらず、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体は、立方晶のみを含む結晶構造または立方晶と単斜晶とが混在した結晶構造を有し、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体中における、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値は、0%より大きく60%以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の実施の形態にかかる耐プラズマ性部材を備えた半導体製造装置を表す模式的断面図である。

[図2]耐プラズマ性部材の表面に形成された層状構造物の表面を表す写真図である。

[図3]耐プラズマ性部材の表面に形成された層状構造物の構造と耐薬品性との関係を表した表である。

[図4]耐プラズマ性部材の表面に形成された層状構造物の表面を表す写真図である。

[図5]3次元表面性状パラメータを説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 第1の発明は、基材と、前記基材の表面に形成されイットリア多結晶体を含み耐プラズマ性を有する層状構造物と、を備え、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体に含まれる結晶子同士は、異相を介して接合されておらず、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体は、立方晶のみを含む結晶構造または立方晶と単斜晶とが混在した結晶構造を有し、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体中における、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値は、0%より大きく60%以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

[0010] この耐プラズマ性部材によれば、層状構造物は、イットリア焼成体やイットリア溶射膜などと比較すると緻密な構造を有する。これにより、耐プラズマ性部材の耐プラズマ性は、焼成体や溶射膜などの耐プラズマ性よりも高い。また、耐プラズマ性部材がパーティクルの発生源になる確率は、焼成体や溶射膜などがパーティクルの発生源になる確率よりも低い。これにより、耐プラズマ性部材の耐プラズマ性を維持するとともに、パーティクルを低減することができる。また、層状構造物中において、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値を60%以下とすることによりメンテナンス時の化学洗浄後において、層状構造物の耐薬品性を保持することができる。チャンバー内に搭載される耐プラズマ性部材の耐薬品性を保持することにより、侵食により表面状態が変化しないため、チャンバー内に発生させるプラズマの状態を安定化させることができる。これにより、半導体の製造プロセス中に発生するパーティクルを低減させることができ、チャンバーコンディションを安定的に維持することができる。

[0011] 第2の発明は、第1の発明において、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体における、立方晶に対する単斜晶の前記割合の分布の標準偏差は、0%以上15%以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

[0012] この耐プラズマ性部材によれば、層状構造物を構成するイットリア多結晶体は、ばらつきが少なく、緻密な結晶構造を有する。これにより、メンテナンス時の化学洗浄における、層状構造物の耐薬品性をさらに向上させることができる。

[0013] 第3の発明は、基材と、前記基材の表面に形成されイットリア多結晶体を含み耐プラズマ性を有する層状構造物と、を備え、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体に含まれる結晶子同士は、異相を介して接合されておらず、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体は、立方晶のみを含む結晶構造または立方晶と単斜晶とが混在した結晶構造を有し、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体中における、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値は、25%以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

[0014] この耐プラズマ性部材によれば、層状構造物は、イットリア焼成体やイットリア溶射膜などと比較すると緻密な構造を有する。これにより、耐プラズマ性部材の耐プラズマ性は、焼成体や溶射膜などの耐プラズマ性よりも高い。また、耐プラズマ性部材がパーティクルの発生源になる確率は、焼成体や溶射膜などがパーティクルの発生源になる確率よりも低い。これにより、耐プラズマ性部材の耐プラズマ性を維持するとともに、パーティクルを低減することができる。また、層状構造物中において、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値を25%以下とすることによりメンテナンス時の化学洗浄後において、層状構造物の耐薬品性を保持することができる。チャンバー内に搭載される耐プラズマ性部材の耐薬品性を保持することにより、侵食により表面状態が変化しないため、チャンバー内に発生させるプラズマの状態を安定化させることができる。これにより、半導体の製造プロセス中に発生するパーティクルを低減させることができ、チャンバーコンディションを安定的に維持することができる。

[0015] 第4の発明は、第1～第3のいずれか1つの発明において、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体の平均結晶子サイズは、12ナノメートル以上40ナノメートル以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

[0016] この耐プラズマ性部材によれば、イットリア多結晶体の平均結晶子サイズは、非常に小さい。このような緻密なイットリア多結晶体によって層状構造物が構成されることにより、半導体の製造プロセス中にチャンバー内で発生するパーティクルをより低減させることができる。

[0017] 第5の発明は、第4の発明において、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体の結晶子サイズの分布の標準偏差は、0.1ナノメートル以上1.1ナノメートル以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

[0018] この耐プラズマ性部材によれば、イットリア多結晶体の平均結晶子サイズ、及び、そのイットリア多結晶体における結晶子サイズの分布の標準偏差は、それぞれ、非常に小さい。このような緻密なイットリア多結晶体によって

層状構造物が構成されることにより、半導体の製造プロセス中にチャンバー内で発生するパーティクルをより低減させることができる。

[0019] 第6の発明は、第1～第5のいずれか1つの発明において、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体の平均格子歪みは、0.2%以上0.5%以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

[0020] この耐プラズマ性部材によれば、イットリア多結晶体の平均格子歪みは、非常に小さい。これにより、層状構造物を構成するイットリア多結晶体の結晶子サイズを微細な大きさを維持しながら、メンテナンス時の化学洗浄後において、層状構造物の耐薬品性を保持することができる。これにより、半導体の製造プロセス中に発生するパーティクルを低減させることができ、チャンバーコンディションを安定的に保持することができる。

[0021] 第7の発明は、第6の発明において、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体の格子歪みの分布の標準偏差は、0.003%以上0.04%以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

[0022] この耐プラズマ性部材によれば、イットリア多結晶体の平均格子歪み、及び、そのイットリア多結晶体の格子歪みの分布の標準偏差は、それぞれ、非常に小さい。これにより、層状構造物を構成するイットリア多結晶体の結晶子サイズを微細な大きさを維持しながら、メンテナンス時の化学洗浄後において、層状構造物の耐薬品性を保持することができる。これにより、半導体の製造プロセス中に発生するパーティクルを低減させることができ、チャンバーコンディションを安定的に保持することができる。

[0023] 第8の発明は、第1～第7のいずれか1つの発明において、前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体中における、イットリウム（Y）の原子数濃度に対する酸素（O）の原子数濃度の比（O/Y）は、1.3以上1.8以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材である。

[0024] この耐プラズマ性部材によれば、イットリア粒子間の結合がより強固になるため、パーティクルを低減することができる。また、より緻密な構造であるため、メンテナンス時の化学洗浄後において、層状構造物内部への薬品の

浸透を抑えることができるため、層状構造物の耐薬品性を保持することができる。これにより、半導体の製造プロセス中に発生するパーティクルを低減させることができ、チャンバーコンディションを安定的に維持することができる。

[0025] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しつつ説明する。なお、各図面中、同様の構成要素には同一の符号を付して詳細な説明は適宜省略する。

図1は、本発明の実施の形態にかかる耐プラズマ性部材を備えた半導体製造装置を表す模式的断面図である。

図1に表した半導体製造装置100は、チャンバー110と、耐プラズマ性部材120と、静電チャック160と、を備える。耐プラズマ性部材120は、例えば天板などと呼ばれ、チャンバー110の内部における上部に設けられている。静電チャック160は、チャンバー110の内部における下部に設けられている。つまり、耐プラズマ性部材120は、チャンバー110の内部において静電チャック160の上に設けられている。ウェーハ210等の被吸着物は、静電チャック160の上に載置される。

[0026] 耐プラズマ性部材120は、例えば、アルミナ (Al_2O_3) を含む基材の表面に、イットリア (Y_2O_3) 多結晶体を含む層状構造物123が形成された構造を有する。イットリア多結晶体の層状構造物123は、「エアロゾルデポジション法」により形成されている。なお、基材の材料は、アルミナなどのセラミックスに限定されず、石英、アルマイト、金属あるいはガラスなどであってもよい。

[0027] 「エアロゾルデポジション法」は、脆性材料を含む微粒子をガス中に分散させた「エアロゾル」をノズルから基材に向けて噴射し、金属やガラス、セラミックスやプラスチックなどの基材に微粒子を衝突させ、この衝突の衝撃により脆性材料微粒子に変形や破砕を起させしめてこれらを接合させ、基材上に微粒子の構成材料からなる層状構造物（膜状構造物ともいう）123をダイレクトに形成させる方法である。この方法によれば、特に加熱手段や冷

却手段などを必要とせず、常温で層状構造物 1 2 3 の形成が可能であり、焼成体と同等以上の機械的強度を有する層状構造物 1 2 3 を得ることができる。また、微粒子を衝突させる条件や微粒子の形状、組成などを制御することにより、層状構造物 1 2 3 の密度や機械強度、電気特性などを多様に変化させることが可能である。

[0028] なお、本願明細書において「多結晶」とは、結晶粒子が接合・集積してなる構造体をいう。結晶粒子は、実質的にひとつで結晶を構成する。結晶粒子の径は、通常 5 ナノメートル (nm) 以上である。但し、微粒子が破砕されずに構造物中に取り込まれる場合には、結晶粒子は、多結晶である。

[0029] また、本願明細書において「微粒子」とは、一次粒子が緻密質粒子である場合には、粒度分布測定や走査型電子顕微鏡などにより同定される平均粒径が 5 マイクロメータ (μm) 以下のものをいう。一次粒子が衝撃によって破砕されやすい多孔質粒子である場合には、平均粒径が 50 μm 以下のものをいう。

[0030] また、本願明細書において「エアロゾル」とは、ヘリウム、窒素、アルゴン、酸素、乾燥空気、これらを含む混合ガスなどのガス中に前述の微粒子を分散させた固気混合相体を指し、一部「凝集体」を含む場合もあるが、実質的には微粒子が単独で分散している状態をいう。エアロゾルのガス圧力と温度は任意であるが、ガス中の微粒子の濃度は、ガス圧を 1 気圧、温度を摂氏 20 度に換算した場合に、吐出口から噴射される時点において 0.0003 mL/L ~ 5 mL/L の範囲内であることが層状構造物 1 2 3 の形成にとって望ましい。

[0031] エアロゾルデポジションのプロセスは、通常は常温で実施され、微粒子材料の融点より十分に低い温度、すなわち摂氏数 100 度以下で層状構造物 1 2 3 の形成が可能であるところにひとつの特徴がある。

なお、本願明細書において「常温」とは、セラミックスの焼結温度に対して著しく低い温度で、実質的には 0 ~ 100 °C の室温環境をいう。

[0032] 層状構造物 1 2 3 の原料となる粉体を構成する微粒子は、セラミックスや

半導体などの脆性材料を主体とし、同一材質の微粒子を単独であるいは粒径の異なる微粒子を混合させて用いることができるほか、異種の脆性材料微粒子を混合させたり、複合させて用いることが可能である。また、金属材料や有機物材料などの微粒子を脆性材料微粒子に混合したり、脆性材料微粒子の表面にコーティングさせて用いることも可能である。これらの場合でも、層状構造物 1 2 3 の形成の主となるものは、脆性材料である。

なお、本願明細書において「粉体」とは、前述した微粒子が自然凝集した状態をいう。

[0033] この手法によって形成される複合構造物において、結晶性の脆性材料微粒子を原料として用いる場合、複合構造物の層状構造物 1 2 3 の部分は、その結晶粒子サイズが原料微粒子のそれに比べて小さい多結晶体であり、その結晶は実質的に結晶配向性がない場合が多い。また、脆性材料結晶同士の界面には、ガラス層からなる粒界層が実質的に存在しない。また多くの場合、複合構造物の層状構造物 1 2 3 部分は、基材の表面に食い込む「アンカー層」を形成する。このアンカー層が形成されている層状構造物 1 2 3 は、基材に対して極めて高い強度で強固に付着して形成される。

[0034] エアロゾルデポジション法において、飛来してきた脆性材料微粒子が基材の上で破碎・変形を起していることは、原料として用いる脆性材料微粒子と、形成された脆性材料構造物の結晶子（結晶粒子）サイズとを X 線回折法などで測定することにより確認できる。すなわち、エアロゾルデポジション法で形成された層状構造物 1 2 3 の結晶子サイズは、原料微粒子の結晶子サイズよりも小さい。微粒子が破碎や変形をすることで形成される「ずれ面」や「破面」には、もともとの微粒子の内部に存在し別の原子と結合していた原子が剥き出しの状態となった「新生面」が形成される。表面エネルギーが高く活性なこの新生面が、隣接した脆性材料微粒子の表面や同じく隣接した脆性材料の新生面あるいは基材の表面と接合することにより層状構造物 1 2 3 が形成されるものと考えられる。

[0035] 例えば、高温で形成されたイットリア焼成体やイットリア溶射膜の結晶子

同士の間には、異相が生じる。一方、エアロゾルデポジション法による層状構造物 1 2 3 は、上述のように、新生面の接合により形成される。これにより、エアロゾルデポジション法によって形成されたイットリア多結晶体に含まれる結晶子同士は、異相を介して接合されていない。ここで、「異相」とは、イットリア多結晶体を構成するイットリウム及び酸素以外の元素から成る相であり、イットリア多結晶体の結晶子の表面に形成されている相をいう。イットリア多結晶体の結晶子が異相を介して接合されていないことは、例えば、層状構造物 1 2 3 の断面を、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) を用いて観察することによって確認できる。

[0036] 半導体製造装置 1 0 0 では、高周波電力が供給され、図 1 に表した矢印 A 1 のように例えばハロゲン系ガスなどの原料ガスがチャンバー 1 1 0 の内部に導入される。すると、チャンバー 1 1 0 の内部に導入された原料ガスは、静電チャック 1 6 0 と耐プラズマ性部材 1 2 0 との間の領域 1 9 1 においてプラズマ化する。

[0037] 耐プラズマ性部材 1 2 0 は、高密度プラズマを発生させるための重要な部材の 1 つである。ここで、チャンバー 1 1 0 の内部において発生したパーティクル 2 2 1 がウェーハ 2 1 0 に付着すると、製造された半導体デバイスに不具合が発生する場合がある。すると、半導体デバイスの歩留まりおよび生産性が低下する場合がある。そのため、耐プラズマ性部材 1 2 0 には、耐プラズマ性が要求される。

[0038] 本実施形態の耐プラズマ性部材 1 2 0 は、イットリア多結晶体を含む層状構造物 1 2 3 がアルミナを含む基材の表面にエアロゾルデポジション法により形成された構造を有する。エアロゾルデポジション法により形成されたイットリア多結晶体の層状構造物 1 2 3 は、イットリア焼成体やイットリア溶射膜などと比較すると緻密な構造を有する。これにより、本実施形態の耐プラズマ性部材 1 2 0 の耐プラズマ性は、焼成体や溶射膜などの耐プラズマ性よりも高い。また、本実施形態の耐プラズマ性部材 1 2 0 がパーティクルの発生源になる確率は、焼成体や溶射膜などがパーティクルの発生源になる確

率よりも低い。また、イットリア多結晶体を含む層状構造物 1 2 3 を緻密化させるために、製膜補助粒子として機能する微粒子を使用してもよい。ここで、製膜補助粒子とは、イットリア微粒子を変形あるいは破砕せしめて新生面を生じさせるためのもので、衝突後は反射し、不可避免的に混入するものを除いて直接層状構造物の構成材料にはならない。

[0039] 本実施形態に係る層状構造物 1 2 3 とは、緻密度が 70% 以上、好ましくは 90% 以上、より好ましくは 99% 以上である緻密な層状構造物をいう。

ここで、緻密度 (%) は、文献値または理論計算値による真比重と、層状構造物 1 2 3 の質量および体積から求めた嵩比重と、を用いて、 $(\text{嵩比重} \div \text{真比重}) \times 100 (\%)$ の式から算出される。また、層状構造物 1 2 3 の重量または体積の測定が困難な場合には、例えば走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) などを用いて断面観察を行い、層状構造物中のポア部の体積を 3 次元画像解析から求め、緻密度を算出してもよい。

[0040] さらに、本実施形態の耐プラズマ性部材 1 2 0 は、図 2 に示すように粗面化された表面を有する。これによれば、本発明者は、耐プラズマ性部材 1 2 0 の耐プラズマ性を維持しつつ、パーティクルを低減することができる知見を得た。

以下、本実施形態の耐プラズマ性部材 1 2 0 の表面に形成された層状構造物 1 2 3 について、図面を参照しつつ説明する。

[0041] 本発明者は、耐プラズマ性部材 1 2 0 の表面に形成された層状構造物に加熱処理を施した後、化学的処理を施し層状構造物 1 2 3 の表面を粗面化した。加熱処理が施される層状構造物は緻密な構造を有している。

本願明細書において「加熱処理」とは、乾燥器、オーブン、焼成炉、レーザー、電子ビーム、イオンビーム、分子ビーム、原子ビーム、高周波、プラズマなどを用いて物体を加熱処理することを言う。

また、本願明細書において「化学的処理」とは、水溶液中で水素イオンを生成するものを用いて物体の表面を処理することをいう。例えば、化学的処理としては、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、

過塩素酸、硫酸、フルオロスルホン酸、硝酸、塩酸、リン酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、クロム酸、ホウ酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トールエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、酢酸、クエン酸、ギ酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸、フッ化水素酸、炭酸および硫化水素の少なくともいずれかを含む水溶液を用いた表面処理が挙げられる。

あるいは、本願明細書において「化学的処理」とは、水溶液中で水酸化物イオンを生成するものを用いて物体の表面を処理することをいう。例えば、化学的処理としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化銅、水酸化アルミニウムおよび水酸化鉄の少なくともいずれかを含む水溶液を用いた表面処理が挙げられる。

そして、本発明者は、加熱処理を施した後、化学的処理を施した層状構造物123の表面を観察した。その写真図は図2に示した通りである。

尚、本発明は、層状構造物123の表面を粗面化した場合に限定されるものではなく、製膜直後のアズデポジションの場合であっても、製膜後に研磨処理を施した場合であっても適用される。

[0042] 図3は、層状構造物の加熱処理温度と、層状構造物の構造と、耐薬品性と、の関係を示した表である。

本願発明者は、エアロゾルデポジション法により形成された後に加熱処理が施された層状構造物123について、結晶構造および耐薬品性の評価を行った。図3には、加熱処理の条件の一例として、200℃、300℃、350℃、400℃及び600℃を示している。加熱時間は、例えば2時間程度である。

また、比較例として、エアロゾルデポジション法により形成された後に加熱処理が施されない層状構造物についても、同様に結晶構造及び耐薬品性の評価を行った。

[0043] 層状構造物123の構造の評価として、立方晶(C)に対する単斜晶(M

）の割合 (M/C) $\times 100$ (%)、結晶子サイズ (nm)、格子歪み (%)、および、イットリウム (Y) に対する酸素 (O) の原子数濃度比、を評価した。

耐薬品性の評価として、層状構造物 123 を化学洗浄した後の、層状構造物 123 の表面粗さのばらつきの大きさを「大」「中」「小」に分類した。

各熱処理の条件ごとに、各評価項目において複数の測定点を測定した。図 3 は、層状構造物 123 中のイットリア多結晶体における、各評価項目の平均値や標準偏差を示す。

以上の評価方法の詳細については、後述する。

[0044] なお、本願明細書において「化学洗浄」とは、水溶液中で水素イオンを生成するものを用いて、耐プラズマ性部材を化学的に洗浄することをいう。例えば、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、硫酸、フルオロスルホン酸、硝酸、塩酸、リン酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、クロム酸、ホウ酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、酢酸、クエン酸、ギ酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸、フッ化水素酸、炭酸および硫化水素の少なくともいずれかを含む水溶液を用いた化学洗浄が挙げられる。この例では、評価に使用した薬品は塩酸や硝酸などの酸溶液であり、耐プラズマ性部材を含め半導体製造装置内で使用した部材をメンテナンス時に化学洗浄する際に使用している溶液を選定した。

[0045] 加熱処理が施されない比較例においては、層状構造物中における立方晶に対する単斜晶の割合 (M/C) の平均値は、図 3 に示すように、70%であり、その分布の標準偏差は、22%である。また、比較例において、層状構造物中のイットリア多結晶体の平均結晶子サイズは、11nmであり、結晶子サイズの分布の標準偏差は、1.6nmである。また、比較例において、層状構造物中のイットリア多結晶体の平均格子歪みは、0.6%であり、その格子歪みの分布の標準偏差は、0.05%である。

このように、エアロゾルデポジション法により形成された後に加熱処理が施されない層状構造物においては、イットリア多結晶の結晶構造のばらつきが比較的大きい。

[0046] 加熱処理の条件によって、層状構造物 1 2 3 中のイットリア多結晶体の結晶構造は、変化する。加熱処理の温度が高くなるにつれて、結晶構造のばらつきの範囲が小さくなる。例えば、図 3 に示すように、200℃以上600℃以下の加熱処理の条件においては、層状構造物 1 2 3 を構成するイットリア多結晶体中の、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値は、0.5%以上60%以下であり、立方晶に対する単斜晶の割合の分布の標準偏差は、約0%以上15%以下である。

[0047] また、200℃以上600℃以下の加熱処理の条件においては、層状構造物 1 2 3 中のイットリア多結晶体の平均結晶子サイズは、12nm以上40nm以下であり、結晶子サイズの分布の標準偏差は、0.1nm以上1.1nm以下である。また、このとき、層状構造物 1 2 3 中のイットリア多結晶体の平均格子歪みは、0.2%以上0.5%以下であり、その格子歪みの分布の標準偏差は、0.003%以上0.04%以下である。

[0048] また、本発明者は、層状構造物 1 2 3 のイットリア多結晶体中において、互い隣接する結晶子同士の間隔を測定した。ここで、隣接する結晶子同士の間隔とは、結晶子同士が最も近接した間隔のことであり、複数の結晶子から構成される空隙を含まない。

[0049] 結晶子同士の間隔は、TEMを用いた観察によって得られる画像から求めることができる。

図 4 は、耐プラズマ性部材の表面に形成された層状構造物を例示する写真図である。図 4 の例では、上述の200℃の加熱処理を施したイットリア多結晶体を、集束イオンビーム(FIB)法を用いて薄片化して観察した。観察においては、透過型電子顕微鏡(H-9000NAR/日立テクノロジー製)を用い、加速電圧を300kVとした。透過型電子顕微鏡像において、イットリア多結晶体中の互いに隣接する結晶子 1 2 5 同士の間隔 G 1 は、

0 nm以上10 nm未満であった。例えば、観察した画像中において間隔G1の平均値は、0 nm以上10 nm未満である。

[0050] 層状構造物123の耐薬品性は、層状構造物123に含まれるイットリア多結晶体の結晶構造によって変化する。例えば、加熱処理が施されていない比較例においては、化学洗浄後の表面粗さのばらつきは、「大」である。これに対して、200℃～350℃の加熱処理の条件において、化学洗浄後の表面粗さのばらつきは、「中」であり、耐薬品性が高い。また、400～600℃の加熱処理の条件においては、化学洗浄後の表面粗さのばらつきは、「小」であり、さらに耐薬品性が高い。

[0051] また、実施形態においては、加熱処理の条件を適宜調整することによって、層状構造物123を構成するイットリア多結晶体は、立方晶と単斜晶とが混在した結晶構造だけでなく、立方晶のみを含む結晶構造を有していてもよい。すなわち、実施形態においては、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値が0%であり、その割合の分布の標準偏差が0%であってもよい。この場合にも、高い耐薬品性が得られる。

[0052] 以上より、層状構造物123を構成するイットリア多結晶体中において、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値は、0%以上60%以下が好ましく、0%以上25%以下がより好ましい。立方晶に対する単斜晶の割合の分布の標準偏差は、0%以上15%以下が好ましく、0%以上6%以下がより好ましい。このように、イットリア多結晶体の結晶構造のばらつきを抑制し、結晶構造を緻密にすることで、耐薬品性を向上することができ、チャンバーコンディションを安定的に維持することができる。

[0053] 層状構造物123において、イットリア多結晶体の平均格子歪みは、0.2%以上0.5%以下が好ましく、イットリア多結晶体の格子歪みの分布の標準偏差は、0.003%以上0.04%以下が好ましい。格子歪み、及び、そのばらつきが小さい結晶構造によって、パーティクルの発生をより抑制することができる。

[0054] また、200℃～600℃の加熱処理を施しても、イットリア多結晶の平

均結晶子サイズは、12 nm以上40 nm以下であり非常に小さい。このとき、結晶子サイズの分布の標準偏差も、0.1 nm以上1.1 nm以下と非常に小さい。そして、互いに隣接する結晶子同士の間隔は、10 nm未満、好ましくは5 nm以下である。このようにイットリア多結晶体は、非常に緻密な構造を有するため、耐薬品性を保持することができ、パーティクルを低減することができる。

[0055] また、図3に示すように、イットリウム原子数濃度に対する酸素原子数濃度の比(O/Y)が1.3以上1.8以下であるときに、耐薬品性が高いことが分かる。

加熱処理が施されていない比較例においては、原子数濃度比(O/Y)が1.9～2.2である。これに対して、加熱処理によって原子数濃度が低下している。これは、例えば、加熱処理によってOH基を介した脱水結合が生じたためと考えられる。これにより、イットリア粒子がより強固に結合し、より緻密な構造が得られ、耐薬品性が向上する。

[0056] 次に、図3に示した各値の測定及び算出について説明する。

結晶子サイズ、立方晶に対する単斜晶の割合および格子歪み、の測定には、X線回折(X-ray Diffraction: XRD)を用いた。

[0057] 結晶子サイズの算出には、以下のシェラーの式を用いた。

$$D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$$

ここで、Dは結晶子サイズであり、 β はピーク半値幅(ラジアン(rad))であり、 θ はブラッグ角(rad)であり、 λ は測定に用いたX線の波長である。

シェラーの式において、 β は、 $\beta = (\beta_{obs} - \beta_{std})$ により算出される。 β_{obs} は、測定試料のX線回折ピークの半値幅であり、 β_{std} は、標準試料のX線回折ピークの半値幅である。Kの値として0.94を用いた。

[0058] なお、TEM観察などの画像から、結晶子サイズを算出してもよい。例えば、結晶子サイズには、結晶子の円相当直径の平均値を用いることができる。

[0059] 立方晶に対する単斜晶の割合の算出には、 $2\theta = 29^\circ$ 近傍の立方晶に起因する最強ピーク強度と、 $2\theta = 30^\circ$ 近傍の単斜晶に起因する最強ピーク強度と、を用いた。尚、立方晶に対する単斜晶の割合は、ピーク強度比でなくとも、ピーク面積比より算出してもよい。すなわち、立方晶に対する単斜晶の割合は、単斜晶のピーク強度 (M) / 立方晶のピーク強度 (C) $\times 100$ (%)、または、単斜晶のピーク面積 (M) / 立方晶のピーク面積 (C) $\times 100$ (%) により計算される。点

格子歪みの算出には、 $2\theta = 48^\circ$ 近傍のピークを用いて、以下のウィルソンの式を使用した。

$$d = \beta / (4 \tan \theta)$$

ここで、d は、格子歪みである。 β はピーク半値幅 (rad) であり、 β はピーク半値幅 (rad) であり、 θ はブラッグ角 (rad) である。ウィルソンの式においては、 β は、 $\beta = (\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2)^{1/2}$ により算出される。 β_{obs} は、測定試料の X 線回折ピークの半値幅であり、 β_{std} は、標準試料の X 線回折ピークの半値幅である。

[0060] XRD 装置としては「X 'Pert PRO / パナリティカル製」を使用した。管電圧 45 kV、管電流 40 mA、スキャンステップ 0.017° を使用した。XRD に用いる試料のサイズは約 20 mm $\times$ 約 20 mm、測定範囲は約 5 mm $\times$ 約 15 mm とすることができる。

[0061] イットリウムの原子数濃度に対する酸素の原子数濃度の比 (O / Y) は、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX) を用いた定量分析により、求められる。例えば、SEM-EDX (SEM : S-3000N / 日立ハイテクノロジーズ製、EDX : EMAX ENERGY / 堀場製作所製) を用いて酸素およびイットリウムについて半定量分析を行うことで、原子数濃度比 (O / Y) を算出することができる。分析条件には、加速電圧 : 15 kV、X 線取出角 : 35 度 (試料傾斜角 : 0 度)、ワーキングディスタンス (W. D) : 15 mm、倍率 : 200 倍、分析面積 : 500 $\mu\text{m} \times 680 \mu\text{m}$ を用いることができる。

[0062] 加熱処理の各条件ごとに複数の測定点（複数の試料）を用意し、各測定点について上述の方法によって立方晶に対する単斜晶の割合、結晶子サイズ、格子歪み、及び、イットリウム原子数濃度に対する酸素原子数濃度の比（O/Y）を測定した。立方晶に対する単斜晶の割合、結晶子サイズおよび格子歪みについては、熱処理の各条件ごとに、複数の測定点の平均値（相加平均）及び標準偏差を算出した。

[0063] 標準偏差は、以下の式により算出できる。

[数1]

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_a)^2}{n-1}} \quad \dots \text{式 (1)}$$

sは標準偏差、nは測定点の数、X_iは、各測定点における測定値（立方晶に対する単斜晶の割合、結晶子サイズまたは格子歪み）、X_aは、複数の測定点の平均値である。なお、各値（平均値又は標準偏差）の算出に用いられる測定点の数nは、3以上である。熱処理の各条件における複数の測定点は、1つの耐プラズマ性部材から選択されてもよく、同一の条件で形成された異なる耐プラズマ性部材から選択されてもよい。

[0064] 本発明者は、算術平均S_a、コア部の実体体積V_{mc}、コア部の中空体積V_{vc}、界面の展開面積率S_{dr}、および二乗平均平方根傾斜S_{Δq}により、耐プラズマ性部材120の表面に形成された層状構造物123の表面状態を、層状構造物123の表面の全体を網羅した形で表現し評価できると判断した。そこで、化学洗浄後における耐プラズマ性部材120の表面に形成された層状構造物123の表面粗さのばらつきの評価には、算術平均S_aを用いた。なお、層状構造物の表面粗さのばらつきの評価には、算術平均S_aでなく、算術平均粗さR_aを用いてもよい。算術平均粗さR_aは、例えば、触

針式の表面粗さ計を用いて測定することができる。

図5は、3次元表面性状パラメータを説明する模式図である。なお、図5 (a)は、高さ方向の振幅平均（算術平均） S_a を説明するグラフ図である。図5 (b)は、コア部の実体体積 V_{mc} およびコア部の中空体積 V_{vc} を説明するグラフ図である。図5 (c)は、定義したセグメンテーション内での突起（あるいは穴）密度を説明する模式的平面図である。

[0065] 本発明者は、レーザー顕微鏡を用いて層状構造物の表面状態を調べた。レーザー顕微鏡としては、「OLS4000／オリンパス製」を使用した。対物レンズの倍率は、100倍である。ズームは、5倍である。カットオフについては、 $2.5\mu m$ あるいは $0.8\mu m$ に設定した。

[0066] 高さ方向の振幅平均（算術平均） S_a とは、2次元の算術平均粗さ R_a を3次元に拡張したものであり、3次元粗さパラメータ（3次元高さ方向パラメータ）である。具体的には、算術平均 S_a は、表面形状曲面と平均面とで囲まれた部分の体積を測定面積で割ったものである。平均面を $x-y$ 面、縦方向を z 軸とし、測定された表面形状曲線を $z(x, y)$ とすると、算術平均 S_a は、次式で定義される。ここで、式(2)の中の「 A 」は、測定面積である。

[0067] [数2]

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy \quad \dots \text{式 (2)}$$

負荷曲線から求めるコア部の実体体積 V_{mc} およびコア部の中空体積 V_{vc} に関するパラメータは、図5 (b)に表したグラフ図のように定義され、3次元体積パラメータである。すなわち、負荷面積率が10%のときの高さが、山部の実体体積 V_{mp} と、コア部の実体体積 V_{mc} およびコア部の中空体積 V_{vc} と、の境界となる。負荷面積率が80%のときの高さが、谷部の

中空体積 V_{vv} と、コア部の実体体積 V_{mc} およびコア部の中空体積 V_{vc} と、の境界となる。山部の実体体積 V_{mp} 、コア部の実体体積 V_{mc} 、コア部の中空体積 V_{vc} および谷部の中空体積 V_{vv} は、単位面積あたりの体積（単位： m^3/m^2 ）を表す。

[0068] 界面の展開面積率 S_{dr} は、サンプリング面に対する界面の増加割合を示すパラメータである。界面の展開面積率 S_{dr} は、四点で形成される小さな界面の展開面積の総和を測定面積で割った値であり、次式で定義される。ここで、式（３）の中の「 A 」は、定義したセグメンテーションの面積を表す。

[0069] [数3]

$$S_{dr} = \frac{1}{A} \iint_A \sqrt{1 + \left(\frac{\partial Z(xy)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial Z(xy)}{\partial y} \right)^2} dx dy \quad \dots \text{式 (3)}$$

二乗平均平方根傾斜 $S_{\Delta q}$ は、サンプリング面での二次元の二乗平均傾斜角 Δq を表す。あらゆる点において、表面傾斜は、次式で表される。

[0070] [数4]

$$\begin{aligned} \rho_{ij} &= \left[\left(\frac{\partial Z(x,y)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial Z(x,y)}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2} \bigg|_{x=x_i, y=y_j} \\ &\approx \left[\left(\frac{Z(x_i, y_j) - Z(x_{i-1}, y_j)}{\Delta x} \right)^2 + \left(\frac{Z(x_i, y_j) - Z(x_i, y_{j-1})}{\Delta y} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \dots \text{式 (4)} \end{aligned}$$

したがって、二乗平均平方根傾斜 $S_{\Delta q}$ は、次式で表される。

[0071]

[数5]

$$S_{\Delta q} = \sqrt{\frac{1}{(M-1)(N-1)} \sum_{j=2}^N \sum_{i=2}^M \rho_{ij}^2}$$

$$\approx \sqrt{\frac{1}{(M-1)(N-1)} \sum_{j=2}^N \sum_{i=2}^M \left[\left(\frac{Z(x_i, y_j) - Z(x_{i-1}, y_j)}{\Delta x} \right)^2 + \left(\frac{Z(x_i, y_j) - Z(x_i, y_{j-1})}{\Delta y} \right)^2 \right]} \quad \dots \text{式 (5)}$$

以上、本発明の実施の形態について説明した。しかし、本発明はこれらの記述に限定されるものではない。前述の実施の形態に関して、当業者が適宜設計変更を加えたものも、本発明の特徴を備えている限り、本発明の範囲に包含される。例えば、半導体製造装置 100 などが備える各要素の形状、寸法、材質、配置などや耐プラズマ性部材 120 および静電チャック 160 の設置形態などは、例示したものに限定されるわけではなく適宜変更することができる。

また、前述した各実施の形態が備える各要素は、技術的に可能な限りにおいて組み合わせることができ、これらを組み合わせたものも本発明の特徴を含む限り本発明の範囲に包含される。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の態様によれば、パーティクルを低減させることができ、チャンバーコンディションを安定的に維持することができる耐プラズマ性部材が提供される。

符号の説明

[0073] 100 半導体製造装置、
 110 チャンバー、
 120 耐プラズマ性部材、
 123 層状構造物、
 125 結晶子、
 160 静電チャック、

1 9 1 領域、

2 1 0 ウェーハ、

2 2 1 パーティクル

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
 前記基材の表面に形成されイットリア多結晶体を含み耐プラズマ性を有する層状構造物と、
 を備え、
 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体に含まれる結晶子同士は、異相を介して接合されておらず、
 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体は、立方晶のみを含む結晶構造または立方晶と単斜晶とが混在した結晶構造を有し、
 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体中における、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値は、0%より大きく60%以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材。
- [請求項2] 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体における、立方晶に対する単斜晶の前記割合の分布の標準偏差は、0%以上15%以下であることを特徴とする請求項1に記載の耐プラズマ性部材。
- [請求項3] 基材と、
 前記基材の表面に形成されイットリア多結晶体を含み耐プラズマ性を有する層状構造物と、
 を備え、
 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体に含まれる結晶子同士は、異相を介して接合されておらず、
 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体は、立方晶のみを含む結晶構造または立方晶と単斜晶とが混在した結晶構造を有し、
 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体中における、立方晶に対する単斜晶の割合の平均値は、25%以下であることを特徴とする耐プラズマ性部材。
- [請求項4] 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体の平均結晶子サイズは、12ナノメートル以上40ナノメートル以下であることを特徴と

する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載の耐プラズマ性部材。

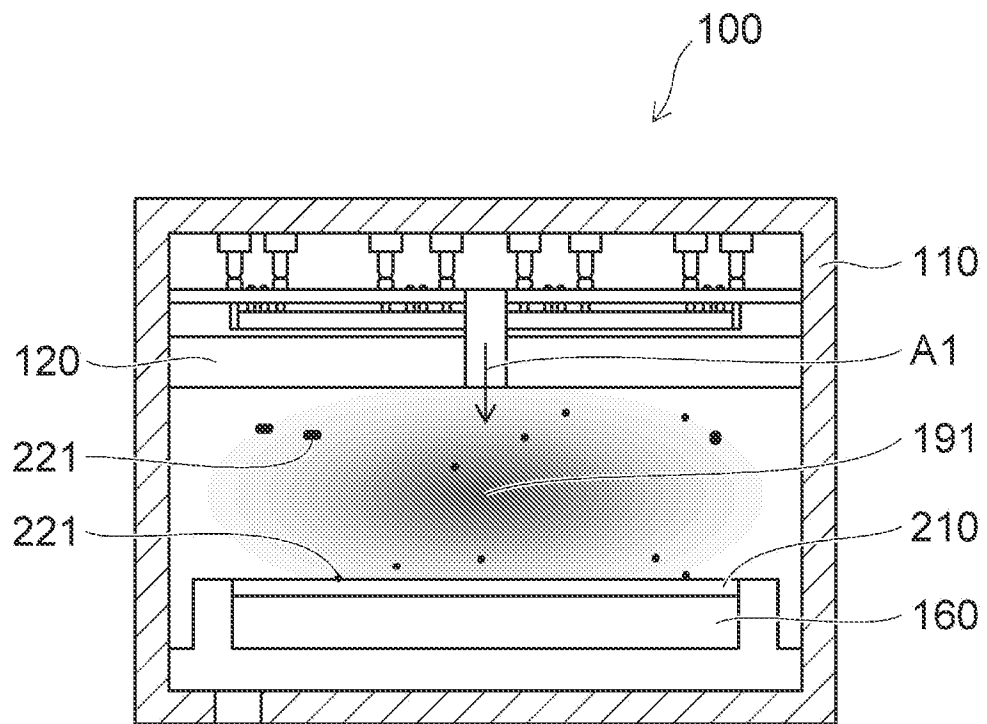
[請求項5] 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体の結晶子サイズの分布の標準偏差は、0.1 ナノメートル以上1.1 ナノメートル以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の耐プラズマ性部材。

[請求項6] 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体の平均格子歪みは、0.2 %以上0.5 %以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 つに記載の耐プラズマ性部材。

[請求項7] 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体の格子歪みの分布の標準偏差は、0.003 %以上0.04 %以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の耐プラズマ性部材。

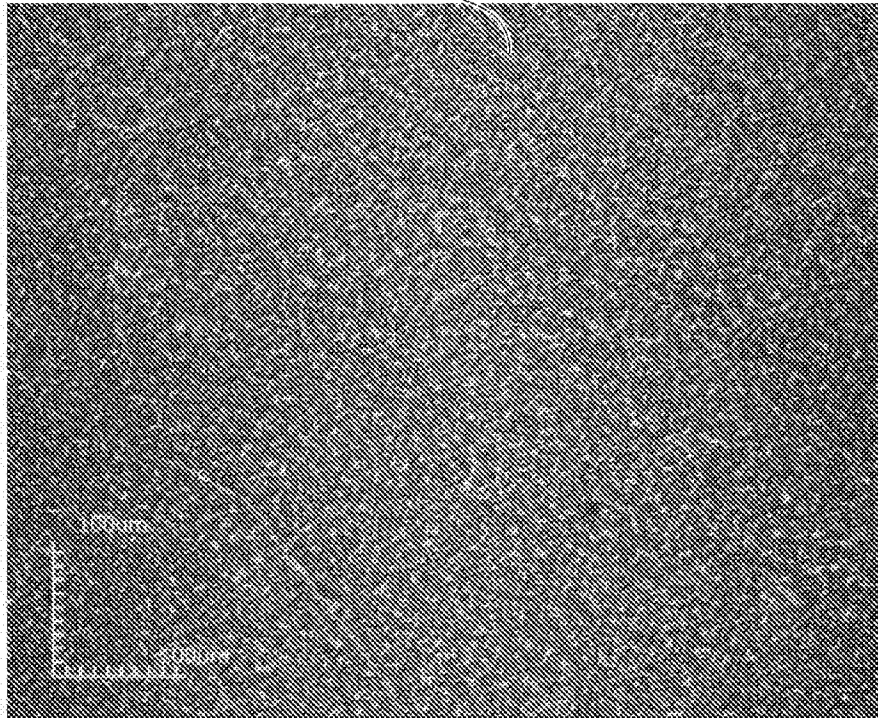
[請求項8] 前記層状構造物を構成するイットリア多結晶体中における、イットリウム (Y) の原子数濃度に対する酸素 (O) の原子数濃度の比 (O / Y) は、1.3 以上1.8 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 つに記載の耐プラズマ性部材。

[図1]



[図2]

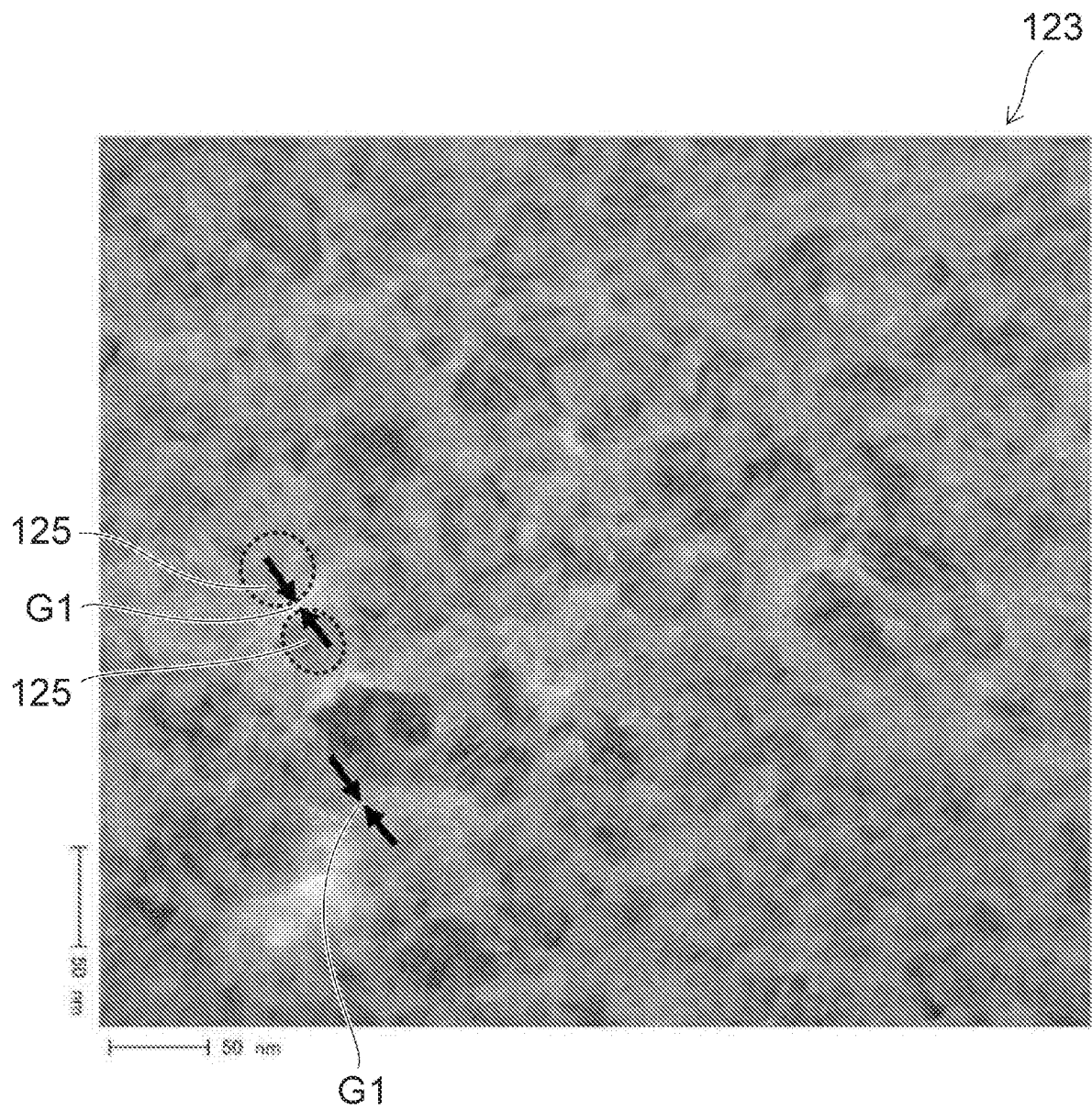
123



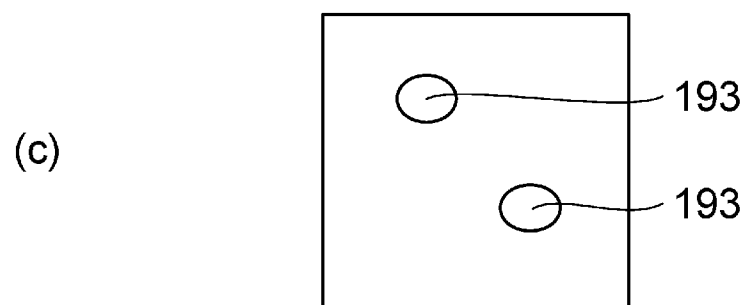
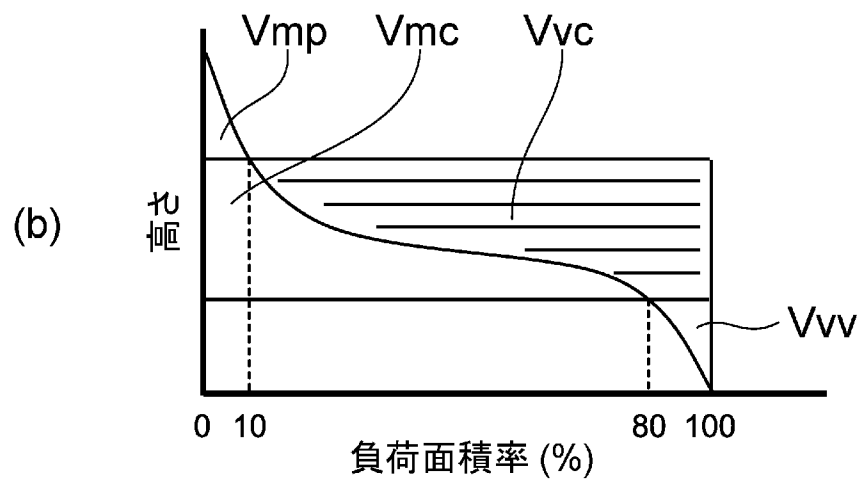
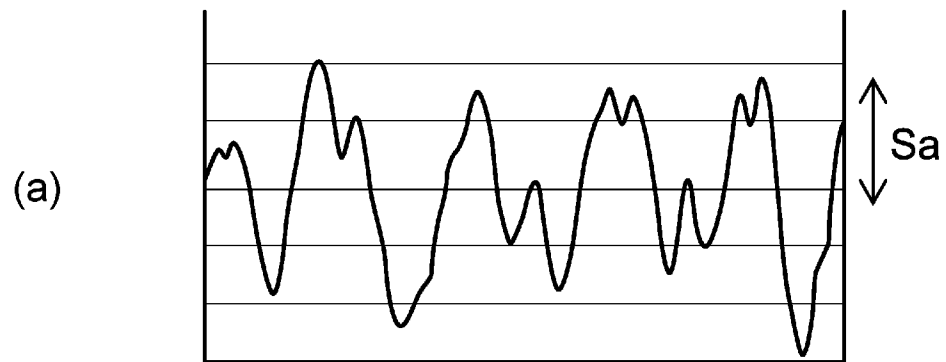
[図3]

加熱 処理	立方晶 (C) に対する 単斜晶 (M) の割合 (M/C) × 100 (%)		結晶子サイズ (nm)		格子歪み (%)		酸素 (O)/ イットリウム (Y) 原子数濃度比 X	化学洗浄後の 表面粗さの ばらつき
	平均値 x	標準偏差 s	平均値 x	標準偏差 s	平均値 x	標準偏差 s		
なし	70	22	11	1.6	0.6	0.05	$1.9 \leq x \leq 2.2$	大
200℃	60	15	12	1.1	0.5	0.04	$1.5 \leq x \leq 1.8$	中
300℃	25	6	17	0.6	0.4	0.01	$1.5 \leq x \leq 1.8$	中
350℃	17	4	20	0.5	0.4	0.01	$1.5 \leq x \leq 1.8$	中
400℃	2	1	22	0.2	0.3	0.005	$1.4 \leq x \leq 1.7$	小
600℃	0.5	0	40	0.1	0.2	0.003	$1.3 \leq x \leq 1.6$	小

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/505(2006.01)i, C23C4/10(2016.01)i, C23C24/04(2006.01)i,
H01L21/3065(2006.01)i, H01L21/31(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)

C23C16/505, C23C4/10, C23C24/04, H01L21/3065, H01L21/31

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	WO 2013/176168 A1 (Toshiba Corp.), 28 November 2013 (28.11.2013), paragraphs [0027] to [0178] & US 2015/0152540 A1 & CN 104364887 A & KR 10-2014-0147143 A	1, 8 2-4
Y	WO 2013/099890 A1 (Fujimi Inc.), 04 July 2013 (04.07.2013), paragraphs [0016] to [0064] & US 2014/0360407 A1 & EP 2799587 A1 & CN 104093874 A & KR 10-2014-0108307 A & TW 201341590 A	2, 3

☒ 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
04 March 2016 (04.03.16)

Date of mailing of the international search report
22 March 2016 (22.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086337

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 2007-131943 A (Toto Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), paragraphs [0009] to [0036] & US 2009/0233126 A1 & WO 2007/043520 A1 & CN 101283118 A & TW 00I315356 B & KR 10-2008-0044335 A	4
A	JP 2006-89338 A (Kyocera Corp.), 06 April 2006 (06.04.2006), paragraphs [0022] to [0123] (Family: none)	5-7
E, X	JP 2016-27624 A (Toto Ltd.), 18 February 2016 (18.02.2016), paragraphs [0019] to [0058] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C16/505(2006.01)i, C23C4/10(2016.01)i, C23C24/04(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i, H01L21/31(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. C23C16/505, C23C4/10, C23C24/04, H01L21/3065, H01L21/31

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2013/176168 A1 (株式会社東芝) 2013. 11. 28, [0027]～[0178] & US 2015/0152540 A1 & CN 104364887 A & KR 10-2014-0147143 A	1, 8
Y		2-4
Y	WO 2013/099890 A1 (フジインコーポレーテッド) 2013. 07. 04, [0016]～[0064] & US 2014/0360407 A1 & EP 2799587 A1 & CN 104093874 A & KR 10-2014-0108307 A & TW 201341590 A	2, 3

☑ 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

04. 03. 2016

国際調査報告の発送日

22. 03. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

今井 淳一

4G

9055

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
Y	JP 2007-131943 A (東陶機器株式会社) 2007. 05. 31, [0009]～[0036] & US 2009/0233126 A1 & WO 2007/043520 A1 & CN 101283118 A & TW 00I315356 B & KR 10-2008-0044335 A	4
A	JP 2006-89338 A (京セラ株式会社) 2006. 04. 06, [0022]～[0123] (フ ァミリーなし)	5-7
E X	JP 2016-27624 A (T O T O株式会社) 2016. 02. 18, [0019]～[0058] (ファミリーなし)	1-8