

(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3月30日(30.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/051775 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/208 (2006.01) H01L 21/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077439
- (22) 国際出願日: 2016年9月16日(16.09.2016)
- (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 2015-187017 2015年9月24日(24.09.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋アルミニウム株式会社(TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: ダムリン マルワン(DHAMRIN, Marwan); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 鈴木 紹太(SUZUKI, Shota); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 菊地 健(KIKUCHI, Ken); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 中原 正博(NAKAHARA, Masahiro); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 森下 直哉(MORISHITA, Naoya); 〒

5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜T N Kビル Osaka (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, 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.

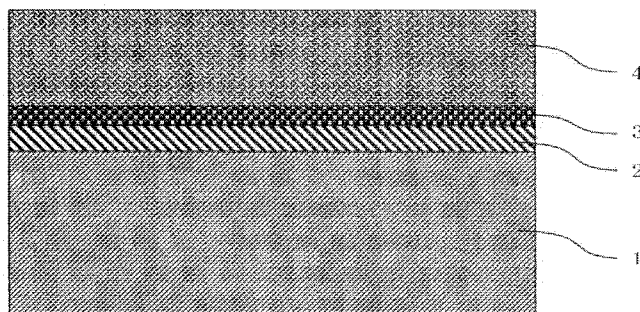
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PASTE COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING SILICON GERMANIUM LAYER

(54) 発明の名称: ペースト組成物及びシリコンゲルマニウム層の形成方法

【図1】



(57) Abstract: The present invention provides: a paste composition which is capable of safely and easily forming a silicon germanium layer; and a method by which a silicon germanium layer is able to be formed safely and easily. The present invention provides a paste composition for forming a silicon germanium layer, which is characterized by containing aluminum and germanium, and which is also characterized in that the germanium content is more than 1 part by mass but 10,000 parts by mass or less per 100 parts by mass of the aluminum.

(57) 要約: 本発明は、シリコンゲルマニウム層を安全に、且つ、容易に形成することができるペースト組成物を提供し、また、シリコンゲルマニウム層を安全に、且つ、容易に形成することができるシリコンゲルマニウム層の形成方法を提供する。本発明は、シリコンゲルマニウム層を形成するためのペースト組成物であって、アルミニウム及びゲルマニウムを含み、前記ゲルマニウムの含有量は、前記アルミニウム100質量部に対して1質量部を超え、10000質量部以下である、ことを特徴とするペースト組成物を提供する。



WO 2017/051775 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ペースト組成物及びシリコンゲルマニウム層の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、ペースト組成物及びシリコンゲルマニウム層の形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体材料の一つとして、シリコンとゲルマニウムの混晶材料であるシリコンゲルマニウム（S i - G e）が使用されている。このような半導体材料は、シリコン等の基板上にシリコンゲルマニウム層として形成されて、トランジスタやダイオードの一部として用いられている。

[0003] シリコンゲルマニウム層を形成する方法として、化学気相成長法（C V D）によりエピタキシャル成長を行う方法（特許文献 1 参照）、分子線エピタキシー法（M B E）によりエピタキシャル成長を行う方法や（特許文献 2 参照）、S i - G e 系合金ターゲットを用いたスパッタリングによる成膜を行う方法が（特許文献 3 参照）開示されている。

[0004] しかしながら、特許文献 1 及び 2 に開示されている方法では、S i H₄ や G e H₄ 等の危険性が高いガスを使用する必要があるという問題がある。

[0005] また、特許文献 1 ～ 3 に開示されている方法では、エピタキシャル成長を行う工程及びスパッタリングによる製膜を行う工程において真空装置が必要となるため、これらの工程に長時間を要するという問題がある。

[0006] したがって、シリコンゲルマニウム層を安全に、且つ、容易に形成することができるシリコンゲルマニウム層の形成方法の開発が望まれており、当該形成方法に用いるペースト組成物の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1：特開 2 0 1 1 - 1 4 6 6 8 4 号公報

特許文献2：特開2004-172276号公報

特許文献3：特開2004-018946号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、シリコンゲルマニウム層を安全に、且つ、容易に形成することができるペースト組成物を提供し、また、シリコンゲルマニウム層を安全に、且つ、容易に形成することができるシリコンゲルマニウム層の形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、
- アルミニウム及びゲルマニウムを含み、ゲルマニウムの含有量がアルミニウムに対して特定の範囲の含有量であるペースト組成物が上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] 即ち、本発明は下記のペースト組成物及びシリコンゲルマニウム層の形成方法に関する。
1. シリコンゲルマニウム層を形成するためのペースト組成物であって、
アルミニウム及びゲルマニウムを含み、前記ゲルマニウムの含有量は、前記アルミニウム100質量部に対して1質量部を超え、10000質量部以下である、ことを特徴とするペースト組成物。
 2. 更に、樹脂成分を含む、項1に記載のペースト組成物。
 3. 前記樹脂成分の含有量は、前記アルミニウム100質量部に対して0.1～10質量部である、項2に記載のペースト組成物。
 4. 更に、ガラス成分を含む、項1～3のいずれかに記載のペースト組成物。
 5. 前記ガラス成分の含有量は、前記アルミニウム100質量部に対して0.01～3質量部である、項4に記載のペースト組成物。
 6. シリコンゲルマニウム層の形成方法であって、
(1) ケイ素含有基板の上に、アルミニウム及びゲルマニウムを含み、前記ゲ

ルマニウムの含有量が、前記アルミニウム 100 質量部に対して 1 質量部を超え、10000 質量部以下であるペースト組成物を塗布する工程 1、及び
(2) 前記ペースト組成物が塗布された基板を焼成する工程 2
を有する、ことを特徴とする形成方法。

7. 前記焼成は、500～1000℃の温度で行われる、項 6 に記載の形成方法。

発明の効果

[0011] 本発明のペースト組成物は、アルミニウム及びゲルマニウムを含み、ゲルマニウムの含有量がアルミニウムに対して特定の範囲の含有量であることにより、基板上に塗布して加熱することにより、安全に、且つ、容易にシリコンゲルマニウム層を形成することができる。

[0012] また、本発明のシリコンゲルマニウム層の形成方法は、ペースト組成物を基板上に塗布して加熱することによりシリコンゲルマニウム層を形成することができるので、安全に、且つ、容易にシリコンゲルマニウム層を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の形成方法の工程 1 及び 2 を行った後の状態の一例を示す断面模式図である。

[図2]本発明の形成方法の工程 1 及び 2 を行った後の状態の一例を示す断面模式図である。

[図3]本発明の形成方法により形成されたシリコンゲルマニウム層を用いて作製した測定用試料の断面のSEM観察画像を示す図である。

[図4]本発明の形成方法により形成されたシリコンゲルマニウム層を用いて作製した測定用試料の断面のEDSによる元素検出画像を示す図である。

[図5]本発明の形成方法により形成されたシリコンゲルマニウム層を用いて作製した測定用積層体のXRD測定結果を示す図である。

[図6]本発明の形成方法により形成されたシリコンゲルマニウム層を用いて作製した測定用積層体のSIMS測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のペースト組成物は、シリコンゲルマニウム層を形成するためのペースト組成物であって、アルミニウム及びゲルマニウムを含み、上記ゲルマニウムの含有量は、上記アルミニウム100質量部に対して1質量部を超え、10000質量部以下である。

[0015] 本発明のペースト組成物は、上記構成を備えることにより、スクリーン印刷等の塗布方法によりシリコンウェハ等のケイ素含有基板上に塗布し、加熱することにより、ケイ素含有基板中に含まれるケイ素と、ペースト組成物中のアルミニウム及びゲルマニウムとが合金を形成し、加熱終了後に温度が低下すると、合金が再結晶化してシリコンゲルマニウム層がケイ素含有基板上に形成される。このため、本発明のペースト組成物をケイ素含有基板上に塗布して加熱することによりシリコンゲルマニウム層を形成することができるので、 SiH_4 や GeH_4 等の危険性が高いガスを使用する必要がなく、真空装置等の設備を用いる必要もないので長時間を要することもなく、安全に、且つ、容易にシリコンゲルマニウム層を形成することができる。

[0016] 以下、本発明のペースト組成物及びシリコンゲルマニウム層の形成方法について詳細に説明する。

[0017] 1. ペースト組成物

本発明のペースト組成物は、シリコンゲルマニウム層を形成するためのペースト組成物であって、アルミニウム及びゲルマニウムを含み、上記ゲルマニウムの含有量は、上記アルミニウム100質量部に対して1質量部を超え、10000質量部以下である。

[0018] (アルミニウム)

アルミニウムとしては、ペースト組成物中に含まれ得る形態であれば特に限定されず、例えば、アルミニウム粉末が挙げられる。

[0019] アルミニウム粉末は、アルミニウムの含有量が99.0質量%以上であることが好ましく、99.9質量%以上であることがより好ましい。上記アルミニウム粉末は、アルミニウムの他に他の金属を含有するアルミニウム合金

粉末であってもよい。アルミニウム合金粉末としては、例えば、鉄、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、チタン、バナジウム、ガリウム、ニッケル、ホウ素及びジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも１種以上の元素を含む合金の粉末が例示される。これらの元素の各々の含有量は、アルミニウム合金粉末の全量に対してそれぞれ１０００ppm以下、特に３００ppm以下であることが好ましい。

[0020] アルミニウム粉末の形状は特に限定されず、球状、楕円状、不定形状、鱗片状、繊維状等のいずれの形状であってもよい。これらの中でも、印刷性が良く、ケイ素との反応性に優れる点で、球状が好ましい。

[0021] アルミニウム粉末の平均粒子径（ D_{50} ）は、１～２０ μm が好ましく、１～１０ μm がより好ましく、１～５ μm が更に好ましい。アルミニウム粉末の平均粒子径が上記範囲であることにより、アルミニウム粉末がケイ素との反応性により優れ、ペースト組成物の印刷性が向上する。

[0022] なお、本明細書において、平均粒径（ D_{50} ）は、レーザー回折法により測定された値を示すものであり、具体的には、粒子径とこの粒子径に該当する粒子数を求めて得られる粒度分布曲線において全粒子数の５０％目に該当する粒子の粒子径を示す。

[0023] ペースト組成物中のアルミニウムの含有量は特に限定されないが、ペースト組成物を１００質量％として５～８０質量％が好ましく、６～６５質量％がより好ましい。アルミニウムの含有量が上記範囲であることにより、アルミニウムとケイ素との反応性がより優れ、これにより、ゲルマニウムのケイ素との反応性が向上して、より容易にシリコンゲルマニウム層を形成することができる。

[0024] （ゲルマニウム）

ゲルマニウムとしては、ペースト組成物中に含まれ得る形態であれば特に限定されず、例えば、ゲルマニウム粉末が挙げられる。

[0025] ゲルマニウム粉末は、ゲルマニウム純度９８．０質量％以上であることが好ましい。上記ゲルマニウム粉末は、ゲルマニウムの他に他の金属を含有す

るゲルマニウム合金粉末であってもよい。ゲルマニウム合金粉末としては、例えば、鉄、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、チタン、バナジウム、ガリウム、ニッケル、ホウ素及びジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む合金の粉末が例示される。これらの元素の各々の含有量は、ゲルマニウム合金粉末の全量に対してそれぞれ1000質量ppm以下、特に300質量ppm以下であることが好ましい。

[0026] ゲルマニウム粉末の形状は特に限定されず、球状、楕円状、不定形状、鱗片状、繊維状等のいずれの形状であってもよい。これらの中でも、印刷性が良く、ケイ素との反応性に優れる点で、球状が好ましい。

[0027] また、ゲルマニウム粉末の平均粒子径 (D_{50}) は、1~20 μm が好ましく、1~10 μm がより好ましく、1~5 μm が更に好ましい。ゲルマニウム粉末の平均粒子径が上記範囲であることにより、ゲルマニウム粉末がケイ素との反応性により優れ、ペースト組成物の印刷性が向上する。

[0028] ゲルマニウムの含有量は、アルミニウム100質量部に対して1質量部を超え、10000質量部以下である。ゲルマニウムの含有量が1質量部以下であると、シリコンゲルマニウム層が形成されない。ゲルマニウムの含有量が10000質量部を超えると、ゲルマニウムより低融点のアルミニウムのケイ素との反応が妨げられ、反応性が低下して、シリコンゲルマニウム層が形成されない。上記ゲルマニウムの含有量は、50質量部以上が好ましく、100質量部以上がより好ましい。また、上記ゲルマニウムの含有量は、10000質量部以下が好ましく、5000質量部以下がより好ましい。

[0029] (ガラス成分)

本発明のペースト組成物は、ガラス成分を含有していてもよい。ペースト組成物がガラス粉末を含有することにより、アルミニウムとケイ素との反応性がより優れ、これにより、ゲルマニウムのケイ素との反応性が向上して、より容易にシリコンゲルマニウム層を形成することができる。

[0030] ガラス成分は、アルカリ金属、アルカリ土類金属のうち、少なくとも1種を含むことが好ましい。具体的には、アルカリ金属に属するリチウム、ナト

リウム、カリウム、及び、アルカリ土類金属に属するカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムのうち、少なくとも1種の酸化物を含むことが好ましい。また、ガラス成分には、Pb、Bi、V、B、Si、Sn、P、Znからなる群から選択される1種、または2種以上を含有してもよい。さらに、鉛を含むガラス成分、もしくは、ビスマス系、バナジウム系、錫-燐系、ホウ珪酸亜鉛系、アルカリホウ珪酸系、などの無鉛のガラス成分を用いることができる。特に人体への影響を鑑みると、無鉛のガラス成分の利用が望ましい。

[0031] ガラス成分は、軟化点が300～700℃であることが好ましく、400～600℃であることがより好ましい。ガラス成分の軟化点が上記範囲であると、アルミニウムとケイ素との反応がより促進され、これにより、ゲルマニウムのケイ素との反応性が向上して、より容易にシリコンゲルマニウム層を形成することができる。

[0032] ガラス成分としては、ペースト組成物中に含まれ得る形態であれば特に限定されず、例えば、ガラス粉末が挙げられる。ガラス粉末の平均粒子径としては、1～8 μm が好ましく、2～4 μm がより好ましい。ガラス粉末の平均粒子径が小さ過ぎるとペースト分散時にガラス粉末が凝集するおそれがあり、大き過ぎるとシリコンゲルマニウム層の形成を妨げるおそれがある。

[0033] ガラス成分の含有量は特に限定されないが、アルミニウム及びゲルマニウムの合計100質量部に対して、0.1～3質量部が好ましく、0.1～1質量部がより好ましい。ガラス成分の含有量が上記範囲であることにより、アルミニウムとケイ素との反応性がより優れ、これにより、ゲルマニウムのケイ素との反応性が向上して、より容易にシリコンゲルマニウム層を形成することができる。

[0034] (樹脂成分)

本発明のペースト組成物は、樹脂成分を含有していてもよい。ペースト組成物が樹脂成分を含有することにより、ペースト組成物の安定性及び印刷性を向上させることができる。

[0035] 樹脂成分として用いられる樹脂は特に限定されず、従来公知のものを使用することができる。このような樹脂としては、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニールブチラール、フェノール樹脂、メラニン樹脂、ユリア樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フラン樹脂、ウレタン樹脂、イソシアネート化合物、シアネート化合物などの熱硬化樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ四フッ化エチレン、シリコン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ペースト組成物の安定性及び印刷性がより優れる点で、エチルセルロースが好ましい。これらの樹脂は、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。

[0036] 樹脂成分の融点は、100～300℃であることが好ましく、150～300℃であることがより好ましい。樹脂成分の融点が上記範囲であると、アルミニウムのケイ素との反応がより促進され、これにより、ゲルマニウムのケイ素との反応性が向上して、より容易にシリコンゲルマニウム層を形成することができる。

[0037] 樹脂成分の含有量は特に限定されないが、アルミニウム100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.5～7.5質量部がより好ましい。樹脂成分の含有量が上記範囲であることにより、ペースト組成物の安定性及び印刷性を向上させることができる。

[0038] (分散媒)

本発明のペースト組成物は、分散媒を含有していてもよい。ペースト組成物が分散媒を含有することにより、ペースト組成物の印刷性を向上させることができる。

[0039] 分散媒としては、アルミニウム及びゲルマニウムを分散させることができれば特に限定されず、水、溶剤等を用いることができる。本発明のペースト組成物は、アルミニウム及びゲルマニウムが水及び／又は溶剤に分散した形態であってもよいし、アルミニウム、ゲルマニウム、及び、溶剤に上記樹脂成分を溶解させた有機ビヒクルを含有する形態であってもよい。

[0040] 溶剤としては公知のものが使用可能であり、具体的には、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、テルピネオール等が挙げられる。中でも、分散性及び印刷性の点で、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及びテルピネオールが好ましい。

[0041] これらの分散媒は、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。

[0042] 分散媒の含有量は特に限定されないが、ペースト組成物 100 質量％に対して、1～30 質量％が好ましく、5～15 質量％がより好ましい。分散媒の含有量が上記範囲であることにより、ペースト組成物の安定性及び印刷性がより向上する。

[0043] (その他の添加剤)

本発明のペースト組成物は、上記アルミニウム、ゲルマニウム、ガラス成分、樹脂成分及び分散媒の他に、その他の添加剤を含有していてもよい。このような添加剤としては本発明の効果を妨げなければ特に限定されず、例えば、酸化防止剤、腐食抑制剤、消泡剤、増粘剤（タックファイヤー）、カップリング剤、静電付与剤、重合禁止剤、チキソトロピー剤、沈降防止剤等が挙げられる。具体的には、例えば、ポリエチレングリコールエステル化合物、ポリオキシエチレンソルビタンエステル化合物、ソルビタンアルキルエステル化合物、脂肪族多価カルボン酸化合物、燐酸エステル化合物、ポリエステル酸のアマイドアミン塩、酸化ポリエチレン系化合物、脂肪酸アマイドワックス等を使用することができる。

[0044] その他の添加剤の含有量は特に限定されず、アルミニウム 100 質量部に

対して、それぞれ0.01～2質量部程度が好ましい。

[0045] 本発明のペースト組成物は、粘度が5～100Pa・sであることが好ましく、10～40Pa・sであることがより好ましい。ペースト組成物の粘度が上記範囲であることにより、印刷性に優れたペースト組成物となる。なお、本明細書において、上記粘度は、回転粘度計（ブルックフィールド社製：DV2T）を用いてスピンドルCP-51にて回転数2.5rpmの条件により測定された値である。

[0046] 本発明のペースト組成物を製造する方法としては特に限定されず、各成分を従来公知の方法により攪拌混合すればよい。例えば、上記分散媒にアルミニウム、ゲルマニウムを添加し、必要に応じてガラス成分、樹脂成分及びその他の添加剤を添加し、常温で攪拌混合する製造方法により製造することができる。

[0047] 2. シリコンゲルマニウム層の形成方法

本発明のシリコンゲルマニウム層の形成方法は、下記工程1及び2を有する形成方法である。

(1) ケイ素含有基板上に、アルミニウム及びゲルマニウムを含み、上記ゲルマニウムの含有量が、上記アルミニウム100質量部に対して1質量部を超え、10000質量部以下であるペースト組成物を塗布する工程1、及び

(2) 上記ペースト組成物が塗布されたケイ素含有基板を焼成する工程2を有する、ことを特徴とする形成方法。

以下、詳細に説明する。

[0048] (工程1)

工程1は、ケイ素含有基板上に、アルミニウム及びゲルマニウムを含み、上記ゲルマニウムの含有量が、上記アルミニウム100質量部に対して1質量部を超え、10000質量部以下であるペースト組成物を塗布する工程である。

[0049] ペースト組成物としては、上記で説明したペースト組成物を用いることができる。

- [0050] ケイ素含有基板としては、ケイ素を含有していれば特に限定されず、例えば、シリコン基板が挙げられる。シリコン基板としては、シリコンインゴットをスライスした基板を用いることができる。シリコン基板は、シリコンの含有量が99.0質量%以上であることが好ましく、99.99質量%以上であることがより好ましい。
- [0051] シリコン基板は、不純物または添加物としてシリコン以外の他の元素が含まれていてもよい。このような他の元素としては、半導体へのドーパントであるホウ素やリン、ガリウム、アルミニウムまたはシリコンインゴットの作製工程で含まれる酸素や窒素、炭素、鉄等が挙げられる。他の元素の濃度としてはそれぞれ100ppm以下であることが好ましい。
- [0052] ケイ素含有基板の厚みは、50～600 μm が好ましく、150～300 μm がより好ましい。
- [0053] ペースト組成物をケイ素含有基板上に塗布する塗布方法としては特に限定されず、例えば、スピコート法、インクジェット印刷等の塗布方法が挙げられる。また、上記塗布方法としては、例えば、ディップコート、又は、公知のロール塗工方法等を挙げることができ、具体的には、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアーナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバーシロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、キスコート、キャストコート、スプレーコート等を挙げることができる。また、上記塗布方法としては、凹版印刷のように最適粘度領域が比較的低粘度領域にある印刷方法と、スクリーン印刷のように最適粘度領域が比較的高粘度領域にある印刷方法とを挙げることができ、具体的には、孔版印刷方法、凹版印刷方法、平版印刷方法等を挙げることができる。
- [0054] ケイ素含有基板へのペースト組成物の塗布量は、4～12 mg/cm^2 が好ましく、6～8 mg/cm^2 がより好ましい。
- [0055] 以上説明した工程1により、ケイ素含有基板上に、上記ペースト組成物が塗布される。

[0056] (工程 2)

工程 2 は、上記ペースト組成物が塗布されたケイ素含有基板を焼成する工程である。

[0057] 焼成条件は限定的ではないが、空気雰囲気や、窒素等の不活性ガス雰囲気において焼成することができる。

[0058] 焼成温度は、500～1000℃が好ましく、600～1000℃がより好ましく、850～950℃が更に好ましい。上記範囲の焼成温度で焼成することにより、シリコンゲルマニウム層が十分に形成される。

[0059] 焼成時間は、3～600秒間が好ましく、5～300秒間がより好ましい。焼成時間を上記範囲とすることにより、シリコンゲルマニウム層が十分に形成される。なお、焼成時間は焼成温度に応じて調整すればよいが、焼成温度を高温にして焼成時間を短くすると、生産効率に優れる点で好ましい。

[0060] 従来技術のCVDによる成長やスパッタリングでは真空装置を使用するため、真空排気工程に5分以上要し、更にシリコンゲルマニウム層を成膜するために成膜する厚みに応じて数分～数時間の成膜工程が必要となるところ、本発明のシリコンゲルマニウム層の形成方法では、真空装置を必要とせず、上記範囲の焼成時間でシリコンゲルマニウム層を形成することができる。

[0061] 上記焼成工程の後、温度が低下すると合金が再結晶化して、シリコンゲルマニウム層がケイ素含有基板上に形成される。工程 2 では、焼成の後に冷却されてもよい。冷却の際の冷却速度は、1～30℃/s が好ましく、10～20℃/s がより好ましい。

[0062] (予熱工程)

本発明のシリコンゲルマニウム層の形成方法は、上記工程 1 と、工程 2 との間に、ケイ素含有基板上に塗布された上記ペースト組成物から樹脂成分等を除去するための予熱工程を有していてもよい。予熱工程を有することにより、ペースト組成物中に存在する樹脂成分を除去することができ、同時に分散媒も除去することができるので、シリコンゲルマニウム層をより十分に形成することができる。

[0063] 予熱条件は限定的ではないが、空気雰囲気や、窒素等の不活性ガス雰囲気において、従来公知の方法により加熱して予熱するとよい。

[0064] 予熱温度は、300～500℃が好ましく、400～500℃がより好ましい。また、予熱時間は、20～600秒間が好ましく、20～60秒間がより好ましい。

[0065] (乾燥工程)

本発明のシリコンゲルマニウム層の形成方法は、上記予熱工程の前に、ケイ素含有基板上に塗布された上記ペースト組成物を乾燥させる乾燥工程を有していてもよい。乾燥工程を有することにより、ペースト組成物中に存在する分散媒を予めある程度除去することができ、シリコンゲルマニウム層をより十分に形成することができる。

[0066] 乾燥条件は限定的ではないが、空気雰囲気や、窒素等の不活性ガス雰囲気において、従来公知の方法により加熱して乾燥するとよい。

[0067] 乾燥温度は、100～400℃が好ましく、100～200℃がより好ましい。また、乾燥時間は、20～600秒間が好ましく、60～300秒間がより好ましい。

[0068] 上記工程1及び2により、図1又は2に示すように、ケイ素含有基板上にシリコンゲルマニウム層が形成される。

[0069] 図1及び2は、工程1及び2を行った後の状態の一例を示す断面模式図である。図1では、ケイ素含有基板1上にシリコンゲルマニウム層(Si-Ge層)2が形成されている。当該シリコンゲルマニウム層2上には、不要な層として、更にアルミニウム-シリコンゲルマニウム層(Al-Si-Ge層)3及びアルミニウムゲルマニウム焼結体層(Al-Ge焼結体層)4が形成されている。

[0070] また、図2では、ケイ素含有基板1上にシリコンゲルマニウム層(Si-Ge層)2が形成されている。当該シリコンゲルマニウム層2上には、不要な層として、更にアルミニウムゲルマニウム焼結体層(Al-Ge焼結体層)4が形成されている。

[0071] 工程 1 及び 2 を行った後の層構成が、図 1 のようにシリコンゲルマニウム層 2 上に、アルミニウム－シリコンゲルマニウム層（A l－S i－G e 層）3 及びアルミニウムゲルマニウム焼結体層（A l－G e 焼結体層）4 が形成された層構成となるか、図 2 のように、シリコンゲルマニウム層 2 上に、アルミニウムゲルマニウム焼結体層（A l－G e 焼結体層）4 が形成された層構成となるかは、ペースト組成物中のアルミニウムとゲルマニウムとの比率や、工程 2 の焼成温度等の条件により変化する。

[0072] （除去工程）

本発明のシリコンゲルマニウム層の形成方法は、上記工程 2 の後に、工程 2 でシリコンゲルマニウム層上に形成された、上記アルミニウム－シリコンゲルマニウム層（A l－S i－G e 層）やアルミニウムゲルマニウム焼結体層（A l－G e 焼結体層）等の不要な層を除去する工程を有していてもよい。

[0073] 上記不要な層を除去する方法としては特に限定されず、従来公知の方法により除去すればよい。このような方法としては、例えば、酸やアルカリによるエッチング；研磨布紙により研磨する方法；酸化ケイ素砥粒、酸化アルミニウム砥粒、ダイヤモンド砥粒等により研磨する方法等が挙げられる。

実施例

[0074] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

[0075] （実施例 1）

以下の原料を用意した。

- ・アルミニウム粉末：東洋アルミニウム（株）製；アルミニウム含有量 99.9 質量％の球状粉末 平均粒子径 4 μm
- ・ゲルマニウム粉末：G e P o w d e r（フルウチ化学（株）製；ゲルマニウム含有量 99.999 質量％の非球状粉末 平均粒子径 10 μm ）
- ・樹脂成分：エチルセルロース樹脂（D o w（株）製）

[0076] 上記原料を用い、アルミニウム粉末 100 質量部に対し、ゲルマニウム粉

末47重量部、樹脂成分としてのエチルセルロース樹脂1質量部、及び分散媒としてのジエチレングリコールモノブチルエーテルを15質量部添加し、ペースト組成物を調製した。

[0077] 調製されたペースト組成物を、p型シリコン基板上に、厚みが $180\mu\text{m}$ となるように $7\text{mg}/\text{cm}^2$ の塗布量で塗布した。

[0078] 次に、 100°C で3分間乾燥させて分散媒を除去した後、 400°C の温度で20秒予熱して有機物の除去を行い、 860°C の温度で5秒加熱して焼成し、p型シリコン基板上に、下から順にシリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）、アルミニウム-シリコンゲルマニウム層（Al-Si-Ge層）及びアルミニウムゲルマニウム焼結体層（Al-Ge焼結体層）を形成し、これらが積層された積層体を得た。

[0079] 得られた積層体の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）及びエネルギー分散型X線分析（EDS）（日本電子社製、型番：JSM-6510）により観察及び元素マッピングを行なったところ、シリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）、アルミニウム-シリコンゲルマニウム層（Al-Si-Ge層）及びアルミニウムゲルマニウム焼結体層（Al-Ge焼結体層）が形成されていることが確認された。シリコンゲルマニウム層の厚みは、 $7.3\mu\text{m}$ であった。

[0080] 最後に、アルミニウム-シリコンゲルマニウム層（Al-Si-Ge層）及びアルミニウムゲルマニウム焼結体層（Al-Ge焼結体層）を、25%塩酸に浸漬して酸エッチングにより除去し、p型シリコン基板上にシリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）が形成された積層体を製造した。

[0081] （実施例2）

予熱時間を300秒間とし、加熱時間を300秒間として焼成した以外は実施例1と同様にして、p型シリコン基板上にシリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）が形成された積層体を製造した。

実施例1と同様に、焼成により、p型シリコン基板上に下から順にシリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）、アルミニウム-シリコンゲルマニウム

層（Al-Si-Ge層）及びアルミニウムゲルマニウム焼結体層（Al-Ge焼結体層）が形成されていることが確認された。シリコンゲルマニウム層の厚みは、測定箇所によりばらつきが見られるが、最大厚みは16.0 μm であった。

[0082]（実施例3）

ゲルマニウム粉末の添加量を、アルミニウム粉末100質量部に対して9質量部とした以外は実施例1と同様にしてペースト組成物を調製し、p型シリコン基板上にシリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）が形成された積層体を製造した。

実施例1と同様に、焼成により、p型シリコン基板上に下から順にシリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）、アルミニウム-シリコンゲルマニウム層（Al-Si-Ge層）及びアルミニウムゲルマニウム焼結体層（Al-Ge焼結体層）が形成されていることが確認された。シリコンゲルマニウム層の厚みは、測定箇所によりばらつきが見られるが、最大厚みは4.9 μm であった。

[0083]（実施例4）

ゲルマニウム粉末の添加量を、アルミニウム粉末100質量部に対して100質量部とし、樹脂成分の添加量を1.4質量部、溶剤の添加量を20質量部とした以外は実施例1と同様にしてペースト組成物を調製し、p型シリコン基板上にシリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）が形成された積層体を製造した。

焼成により、p型シリコン基板上に、下から順にシリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）及びアルミニウムゲルマニウム焼結体層（Al-Ge焼結体層）が形成されていることが確認された。シリコンゲルマニウム層の厚みは、測定箇所によりばらつきが見られるが、最大厚みは8.5 μm であった。

[0084]（実施例5）

ゲルマニウム粉末の添加量を、アルミニウム粉末100質量部に対して1

000質量部とし、樹脂成分の添加量を7.5質量部、溶剤の添加量を112質量部とした以外は実施例1と同様にしてペースト組成物を調製し、p型シリコン基板上にシリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）が形成された積層体を製造した。

焼成により、p型シリコン基板上に、下から順にシリコンゲルマニウム層（Si-Ge層）及びアルミニウムゲルマニウム焼結体層（Al-Ge焼結体層）が形成されていることが確認された。シリコンゲルマニウム層の厚みは、測定箇所によりばらつきが見られるが、最大厚みは5.2 μ mであった。

[0085]（比較例1）

ゲルマニウム粉末の添加量を、アルミニウム粉末100質量部に対して1質量部とした以外は実施例1と同様にしてペースト組成物を調製し、積層体を製造した。

焼成により、p型シリコン基板上にアルミニウムゲルマニウム焼結体層（Al-Ge焼結体層）のみが形成されていることが確認され、シリコンゲルマニウム層の形成は確認されなかった。

[0086] 結果を表1に示す。

[0087] [表1]

ペースト組成物 (質量部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
アルミニウム	100	100	100	100	100	100
ゲルマニウム	47	47	9	100	1000	1
樹脂成分	1	1	1	1.4	7.5	1
溶剤	15	15	15	20	112	15
予熱時間(秒)	20	300	20	20	20	20
焼成時間(秒)	5	300	5	5	5	5
Si-Ge層の形成	有	有	有	有	有	無
Si-Ge層最大 厚み(μ m)	7.3	16.0	4.9	8.5	5.2	—

[0088] 表1の結果から、ペースト組成物中のアルミニウム100質量部に対するゲルマニウムの含有量や焼成時間を変更することにより、シリコンゲルマニウム層の厚みを制御できることが分かった。これにより、用途によって要求されるシリコンゲルマニウム層の厚みが異なり、例えばIC用途トランジスタでは10～100nm、単体のトランジスタ素子では1～100μm等の厚みが要求されるところ、本発明のシリコンゲルマニウム層の形成方法によれば、要求される厚みのシリコンゲルマニウム層を形成できることが分かった。

[0089] また、表1の結果から、本発明のペースト組成物を塗布し、10～300秒の短い焼成時間で焼成することにより、シリコンゲルマニウム層を形成することができることが分かった。これにより、従来技術では真空装置内でのバッチ処理を行うのに対し、本発明のシリコンゲルマニウム層の形成方法によれば、印刷工程・焼成工程の連続処理が可能となり、生産効率に優れることが分かった。

[0090] シリコンゲルマニウム層の形成及びその特性を確認するため、以下の分析を行った。

[0091] (測定用積層体の作製)

実施例4と同様にして、焼成によりp型シリコン基板上に、下から順にシリコンゲルマニウム層(Si-Ge層)及びアルミニウムゲルマニウム焼結体層(Al-Ge焼結体層)を形成し、これらが積層された積層体を得た。

[0092] 次いで、表面を研磨して、アルミニウムゲルマニウム焼結体層を除去し、p型シリコン基板上にシリコンゲルマニウム層が形成された測定用積層体を作製した。

[0093] (SEM観察及びEDSによる元素検出)

上記測定用積層体を、イオンミリングにより測定用積層体表面に垂直方向に切断した測定用試料を作製した。測定用試料の断面に対し、走査型電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散型X線分析(EDS)(日本電子社製、型番:JSM-6510)を用いて、観察及び元素マッピングを行なった。図3に測定用試料の断面のSEM観察画像を示し、図4にEDSによる元素

検出画像を示す。

[0094] 図3及び4の結果から、p型シリコン基板上にシリコンゲルマニウム層が形成されていることが視覚的に確認できる。

[0095] (XRD測定)

上記測定用積層体の表面に、X線回折装置(リガク社製 製品名: SmartLab)を用いてX線回折(XRD)測定を実施し、形成されたシリコンゲルマニウム層の面方位を測定した。図5にXRD測定結果を示す。

[0096] 図5の結果から、 $2\theta = 66.2^\circ$ から 66.8° 付近でシリコンゲルマニウムに由来すると考えられる(400)方位のピークが検出されており、シリコンゲルマニウム層がSi(100)基板に対してエピタキシャル成長していると考えられる。

[0097] (SIMS測定)

上記測定用積層体のシリコンゲルマニウム層中のゲルマニウム濃度を、二次イオン質量分析装置(アメテック株式会社 カメカ事業部製 製品名: IMS-7f)を用いて二次イオン質量測定法(SIMS)により測定した。測定は、シリコンゲルマニウム層の表面を $0\mu\text{m}$ として、深さ方向に対する不純物濃度を測定することにより行った。結果を図6に示す。

[0098] 図6の結果から、シリコンゲルマニウム層の表面付近で、ゲルマニウム濃度が30%程度のシリコンゲルマニウム層が形成されていることが確認された。

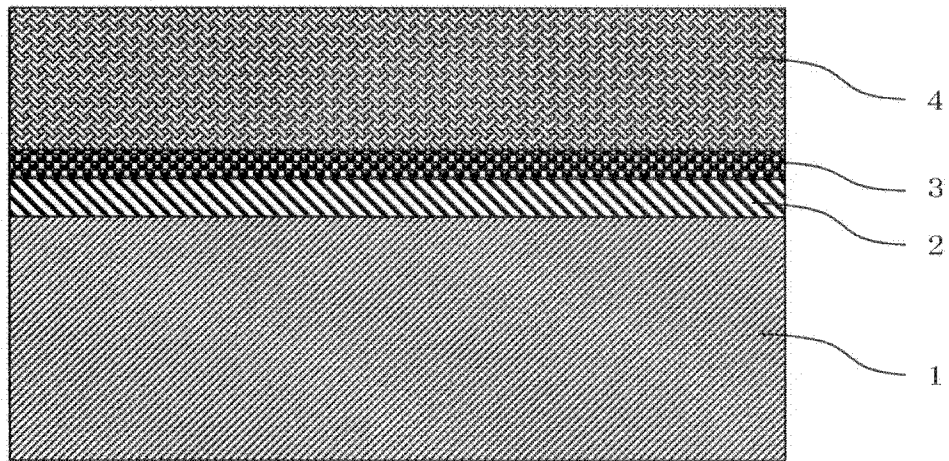
符号の説明

[0099] 1…ケイ素含有基板、2…シリコンゲルマニウム層(Si-Ge層)、3…アルミニウム-シリコンゲルマニウム層(Al-Si-Ge層)、4…アルミニウムゲルマニウム焼結体層(Al-Ge焼結体層)

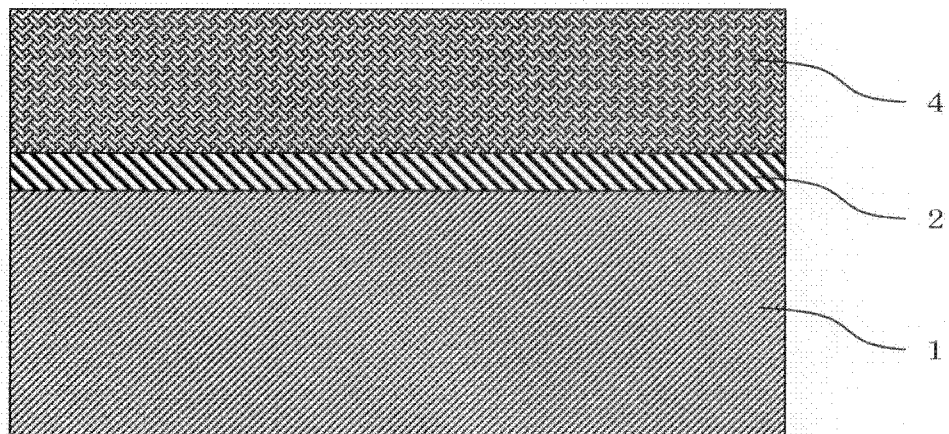
請求の範囲

- [請求項1] シリコンゲルマニウム層を形成するためのペースト組成物であって、
- アルミニウム及びゲルマニウムを含み、前記ゲルマニウムの含有量は、前記アルミニウム100質量部に対して1質量部を超え、1000質量部以下である、ことを特徴とするペースト組成物。
- [請求項2] 更に、樹脂成分を含む、請求項1に記載のペースト組成物。
- [請求項3] 前記樹脂成分の含有量は、前記アルミニウム100質量部に対して0.1～10質量部である、請求項2に記載のペースト組成物。
- [請求項4] 更に、ガラス成分を含む、請求項1～3のいずれかに記載のペースト組成物。
- [請求項5] 前記ガラス成分の含有量は、前記アルミニウム100質量部に対して0.01～3質量部である、請求項4に記載のペースト組成物。
- [請求項6] シリコンゲルマニウム層の形成方法であって、
- (1) ケイ素含有基板上に、アルミニウム及びゲルマニウムを含み、前記ゲルマニウムの含有量が、前記アルミニウム100質量部に対して1質量部を超え、10000質量部以下であるペースト組成物を塗布する工程1、及び
- (2) 前記ペースト組成物が塗布されたケイ素含有基板を焼成する工程2
- を有する、ことを特徴とする形成方法。
- [請求項7] 前記焼成は、500～1000℃の温度で行われる、請求項6に記載の形成方法。

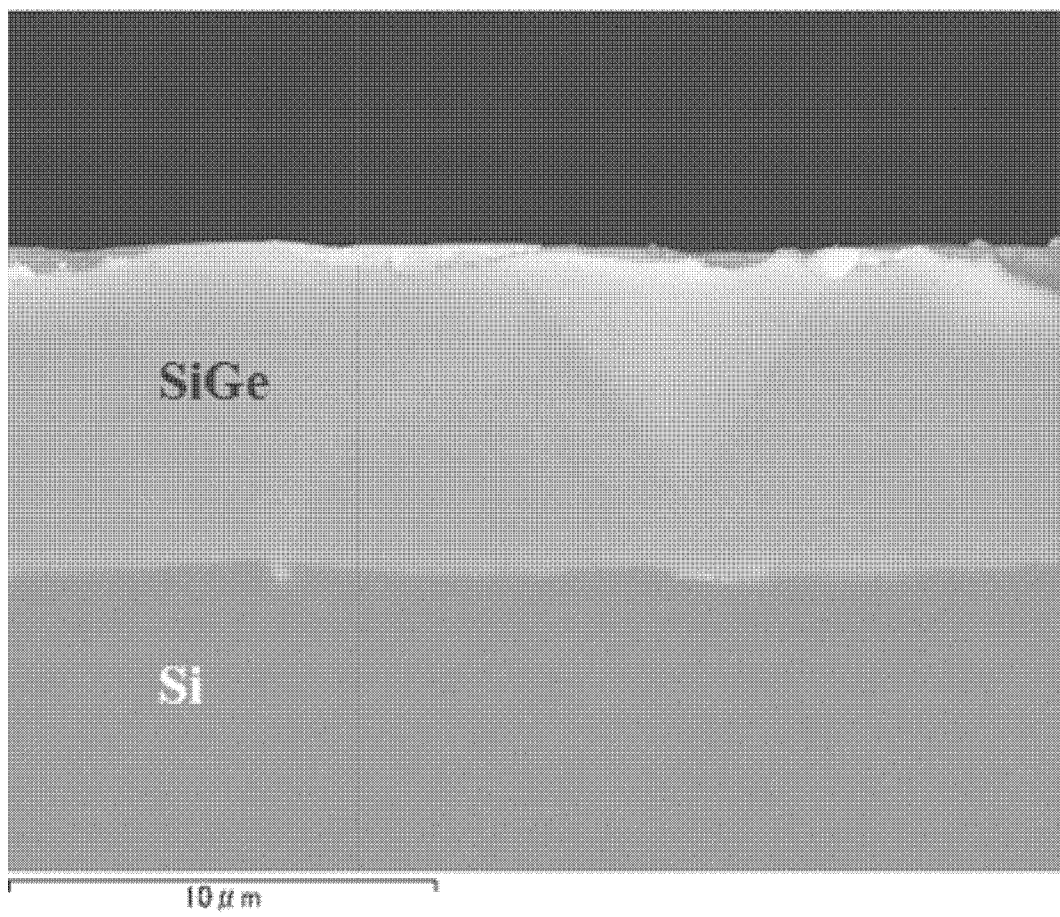
[図1]



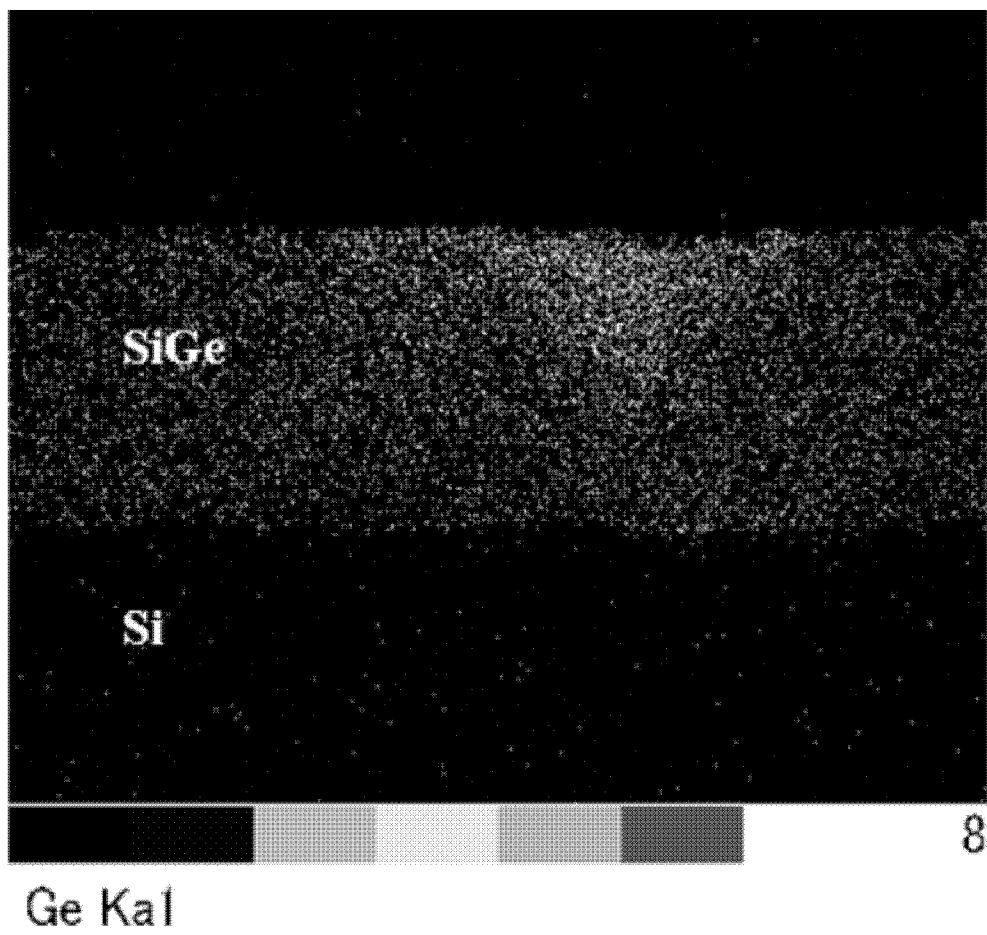
[図2]



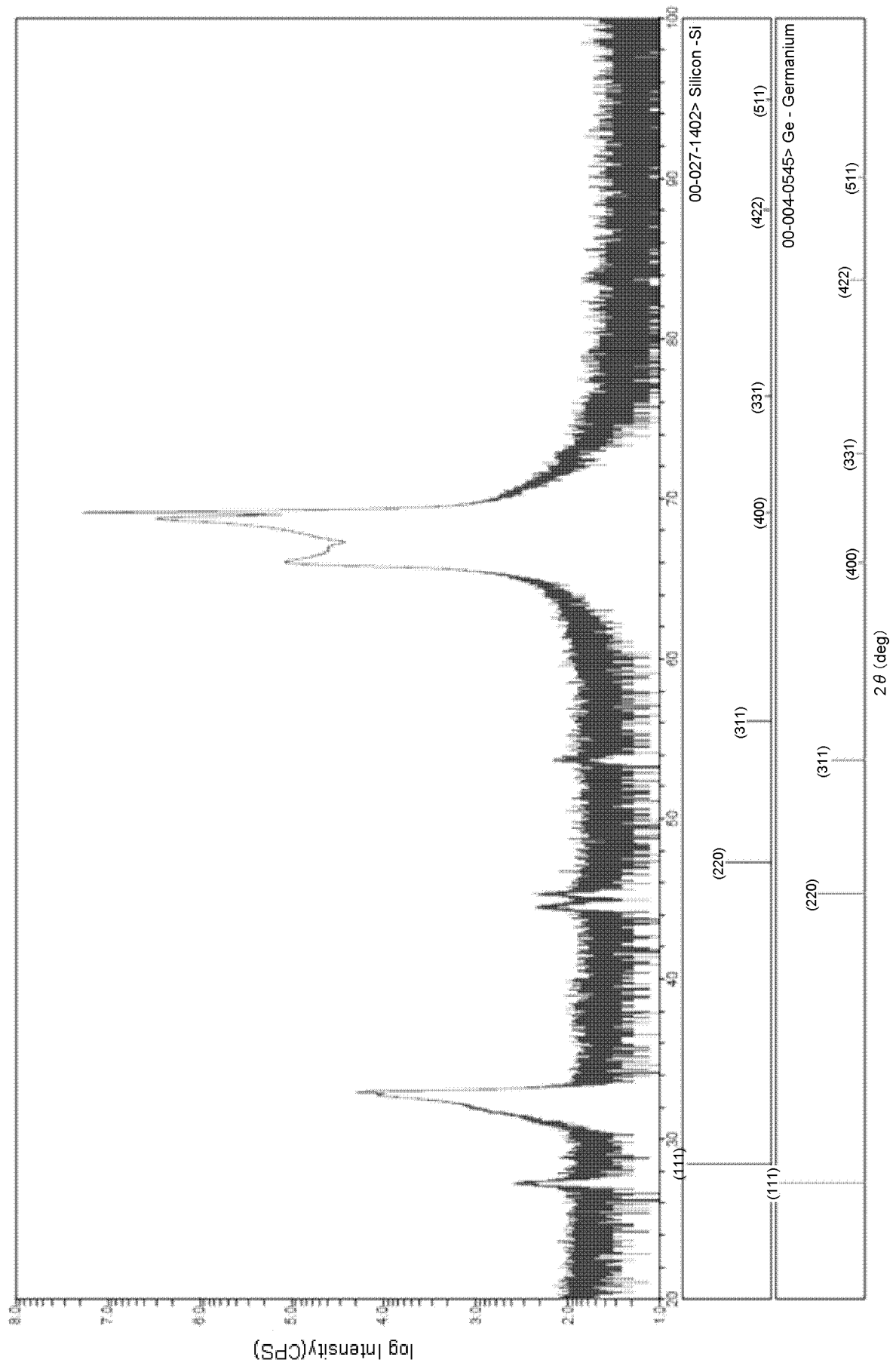
[図3]



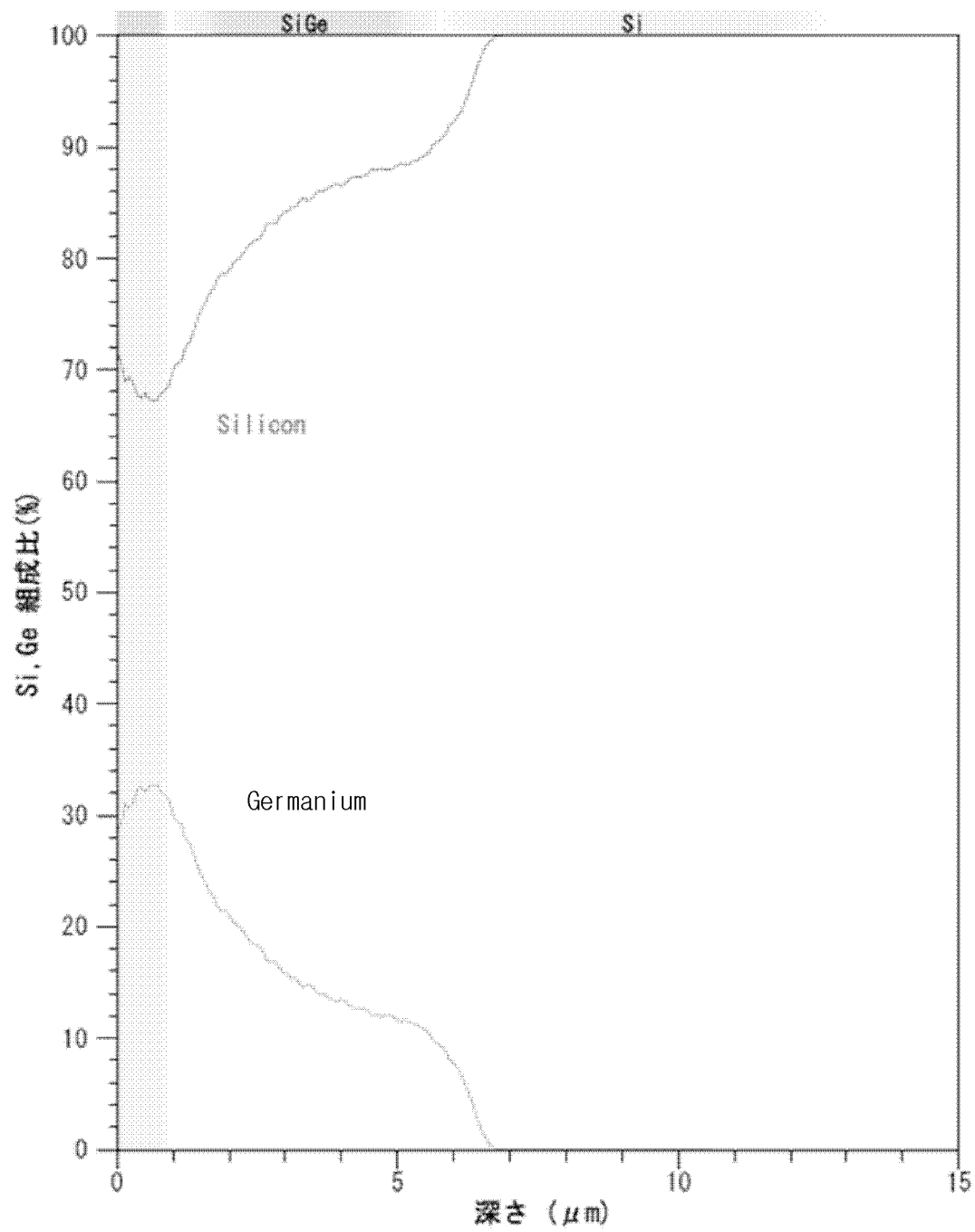
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L21/208(2006.01)i, H01L21/20(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/208, H01L21/20 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	JP 09-172204 A (NGK Insulators, Ltd., Nissan Motor Co., Ltd.), 30 June 1997 (30.06.1997), paragraphs [0024], [0054] to [0063] (Family: none)	1, 6
X Y	JP 2015-153567 A (Daiken Chemical Co., Ltd.), 24 August 2015 (24.08.2015), paragraphs [0026] to [0031], [0042], [0061] to [0064], [0080] to [0086]; fig. 2 (Family: none)	1, 4-7 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 28 November 2016 (28.11.16)		Date of mailing of the international search report 06 December 2016 (06.12.16)
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/JP2016/077439

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 2015-122506 A (Kyoto Elex Co., Ltd.), 02 July 2015 (02.07.2015), paragraphs [0044] to [0045], [0065] & US 2011/0192457 A1 paragraphs [0059] to [0062], [0096] & US 2015/0020880 A1 & EP 2323171 A1 & EP 2637215 A1 & EP 2637216 A1 & KR 10-2010-0075661 A & CN 101828267 A & TW 201007957 A	2, 3
A	JP 05-298917 A (Okuno Chemical Industries Co., Ltd.), 12 November 1993 (12.11.1993), entire text (Family: none)	1-7
A	US 2015/0090325 A1 (SEWELL et al.), 02 April 2015 (02.04.2015), paragraphs [0048], [0082]; fig. 7 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/208(2006.01)i, H01L21/20(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. H01L21/208, H01L21/20

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利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	JP 09-172204 A（日本碍子株式会社，日産自動車株式会社） 1997.06.30，段落[0024]，[0054]-[0063] （ファミリーなし）	1, 6
X Y	JP 2015-153567 A（大研化学工業株式会社） 2015.08.24，段落[0026]-[0031]，[0042]，[0061]-[0064]， [0080]-[0086]，図2 （ファミリーなし）	1, 4-7 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 8 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 6

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）

長谷川 直也

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

50

4549

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 2015-122506 A (京都エレクトクス株式会社) 2015.07.02, 段落[0044]-[0045], [0065] & US 2011/0192457 A1, 段落[0059]-[0062], [0096] & US 2015/0020880 A1 & EP 2323171 A1 & EP 2637215 A1 & EP 2637216 A1 & KR 10-2010-0075661 A & CN 101828267 A & TW 201007957 A	2, 3
A	JP 05-298917 A (奥野製薬工業株式会社) 1993.11.12, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	US 2015/0090325 A1 (SEWELL et al.) 2015.04.02, 段落[0048], [0082], 図7 (ファミリーなし)	1-7