

(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6月4日(04.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/080135 A1

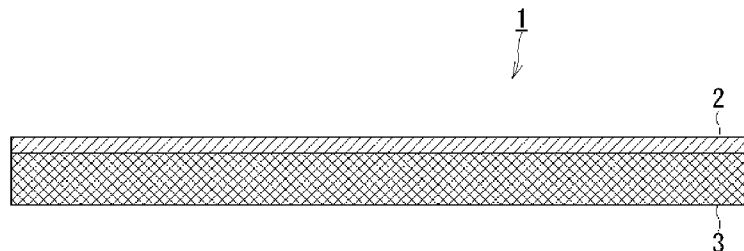
- (51) 国際特許分類:
C23C 24/04 (2006.01) *H01L 21/3065* (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081190
- (22) 国際出願日: 2014年11月26日(26.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-248236 2013年11月29日(29.11.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社 (TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2358522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 道雄 (SATO, Michio). 日野 高志 (HINO, Takashi). 中谷 仁 (NAKATANI, Masashi).
- (74) 代理人: 特許業務法人 東京国際特許事務所 (TOKYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目17番16号 宮田ビル2階 Tokyo (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, 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 DEVICE PART AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: プラズマ装置用部品及びその製造方法



(57) Abstract: A plasma device part obtained from a metal or ceramic substrate and an aluminum nitride film formed on the outermost surface of said substrate and having an aluminum nitride film comprising microparticles formed by impact sintering with a particle diameter of not more than 1 μm . The plasma device part is characterized in that: the thickness of the aluminum nitride film is at least 10 μm ; the film density is at least 90%; and the area ratio of aluminum nitride particles, present in a 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ unit area of the aluminum nitride film, for which the grain boundaries are visible is 0-90% while the area ratio of aluminum nitride particles for which the grain boundaries are not visible is 10-100%. Said configuration provides: a plasma device part having an aluminum nitride film with strong resistance to plasma attack and radical attack; and a manufacturing method therefor.

(57) 要約: 金属またはセラミックスから成る基材と、この基材上の最表面に形成された窒化アルミニウム被膜とから成り、衝撃焼結法により形成された粒径が1 μm 以下の微小粒子を含む窒化アルミニウム被膜を有するプラズマ装置用部品において、上記窒化アルミニウム被膜の厚さが10 μm 以上であり、膜密度が90%以上であり、窒化アルミニウム被膜の単位面積20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 中に存在する粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子の面積率が0~90%である一方、粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子の面積率が10~100%であることを特徴とするプラズマ装置用部品である。上記構成によれば、プラズマアタックおよびラジカルアタックに強い耐性を有する窒化アルミニウム被膜を有するプラズマ装置用部品およびその製造方法が提供できる。

WO 2015/080135 A1

明 細 書

発明の名称： プラズマ装置用部品及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマに対する耐食性に優れ、半導体・液晶製造用等に使用されるプラズマ処理装置に好適に用いることができる、窒化アルミニウム膜で被覆されたプラズマ装置用部品及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造装置のうち、プラズマプロセスが主体であるエッチング工程、CVD成膜工程、レジストを除去するアッシング工程における装置用部品は、反応性が高いフッ素、塩素等のハロゲン系腐食性ガスに曝される。

[0003] このため、上記のような工程においてハロゲンプラズマに曝される部品には、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化イットリウム、YAG等のセラミックスが構成材料として使用されている。特に、セラミックスの中でも、性能とコストとのバランスを考慮すれば、熱伝導率が高く、耐食性にも優れた窒化アルミニウムが好適である。

[0004] このような従来のセラミックス製のプラズマ装置用部品としては、例えば特許文献1に開示された静電チャックがあり、窒化アルミニウムの内部に金属電極を埋設しており、ウェーハと内部電極との間に設ける誘電層の体積固有抵抗率を $10^8 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ とすることにより、低温度でウェーハの吸着力を高めた所謂ジョンソンラーベック力を発生させてウェーハを吸着させている。

[0005] しかしながら、窒化アルミニウムは難焼結性材料であるため、窒化アルミニウム原料粉末に焼結助剤を添加して焼結を実施している。焼結のメカニズムは、焼結助剤を添加することにより粒界に低融点の反応生成物が生じて液相化し、この液相を介して窒化アルミニウムの物質移動が行われるものである。したがって、焼結体の粒子間には粒界層が多く存在し、応力が集中した場

合には粒界から破壊が進行し、粒子の脱落が発生する。

[0006] そのため、プラズマ装置用部品（静電チャック）の場合、ウェーハの吸着と離脱とを繰り返すため、吸着面に応力が生じて窒化アルミニウムから成るプラズマ装置用部品では、脱粒によるパーティクルが発生し、ウェーハを汚染する問題があった。

[0007] そこで、特許文献1には、焼結助剤を制御したパーティクルの発生源となり易い粒界の破壊を抑制した窒化アルミニウムを用いたプラズマ装置用部品（静電チャック）が提案されている。

[0008] また、窒化チタニウム等を添加することにより、パーティクルの発生を抑制した窒化アルミニウムを用いたプラズマ装置用部品（静電チャック）も提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2003-133196号公報

[0010] 特許文献1のように、窒化アルミニウムを素材として用いたプラズマ装置用部品（静電チャック）において、粒界破壊に起因するパーティクルが大きな問題となっている。そのため、焼結助剤の種類や添加量を調節することがなされているが、焼結助剤の添加量を少なくすると焼結が不完全となり、静電チャックの機能として重要な体積抵抗率を制御することが困難となる。

[0011] また、窒化チタニウムを添加してパーティクルの発生を抑制しているが、近年ではパーティクルの低減要請が厳しくなっており、窒化チタニウムの添加のみでは不十分であり、パーティクル発生量の低減は困難となっている。

[0012] さらに、粒界層が存在することにより、研磨仕上げ等を施しても、表面に不規則な凹凸が残存し、また、エッチング等の処理時に誘電層の表面に存在する粒子が脱粒し、これらに起因するパーティクルの発生が問題となっている。

[0013] さらに、窒化アルミニウムに酸化アルミニウム、窒化チタニウムを添加し

た場合、ハロゲンガスなどの腐食性ガスやプラズマに曝されるプラズマ装置用部品（静電チャック）では高い耐食性が要求されるため、形成された粒界層に伴い、耐食性が低下してパーティクルの発生を誘発する問題がある。

- [0014] 最近の半導体素子においては、高集積度を達成するために配線幅の狭小化（例えば24 nmないし19 nm）が進められている。このように狭小化された配線やそれを有する素子においては、例えば直径40 nm程度の極微小粒子（微小パーティクル）が混入しても、配線不良（導通不良）や素子不良（短絡）などの欠陥を引起すことになるため、装置構成部品に起因する微細なパーティクルの発生をより一層厳格に抑制することが強く望まれている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、エッチング工程中に被膜自体の耐プラズマ性及び耐食性を向上させて粒子脱落などのパーティクルの発生を安定的かつ効果的に抑制し、装置クリーニングや部品の交換などに伴う生産性の低下やエッチングや成膜コストの増加を押さえると共に、膜剥離を防止し、微細なパーティクルの発生を抑制して、不純物による汚染を防止することを可能にしたプラズマ装置用部品および再生処理での薬液処理やブラスト処理で部材に腐食や変形等のダメージを与えないプラズマ装置用部品及びその製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明の衝撃焼結法により形成された窒化アルミニウム被膜を有するプラズマ装置用部品は、窒化アルミニウム（AlN）被膜に窒化アルミニウム粒子を含有し、被膜の厚さが10 μm以上であり、被膜の密度が90%以上であり、被膜組織の単位面積20 μm×20 μm中に存在する粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子の面積率が0～90%である一方、粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子の面積率が10～100%であることを特徴とするものである。

- [0017] 窒化アルミニウム被膜は膜厚が10～200 μmであり、被膜の密度が9

9%以上100%以下であることが好ましい。前記の窒化アルミニウム粒子は、 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含み、前記の粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子は平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0018] なお、窒化アルミニウム粒子の全体の平均粒径は $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記窒化アルミニウム被膜において、被膜をXRD分析したとき、 Al_2O_3 の最強ピーク I_c に対する AlN の最強ピーク I_m の比(I_m/I_c)が8以上であることが好ましい。前記窒化アルミニウム被膜は研磨処理によって、その表面粗さ R_a が $0.5\mu\text{m}$ 以下とされることが好ましい。

[0019] 本発明の衝撃焼結法により窒化アルミニウム被膜を形成したプラズマ装置用部品の製造方法は、燃焼フレーム炎に窒化アルミニウム粒子を含むスラリーを供給する工程と、窒化アルミニウム粒子を、噴射速度が $400\sim1000\text{m/sec}$ に調整して基材上に噴射させる工程とを具備することを特徴とする製造方法である。

[0020] 窒化アルミニウム粒子の平均粒径は $0.05\sim5\mu\text{m}$ であることが好ましい。窒化アルミニウム被膜の厚さは $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、窒化アルミニウム粒子を含むスラリーを燃焼フレーム炎の中心に供給することが好ましい。

[0021] このような窒化アルミニウム被膜を、プラズマ放電を利用するプラズマ装置用部品に施すことによって、部品の耐プラズマ性を向上させることができ、パーティクルの発生量や不純物汚染量を大幅に抑制することができると共に、再生処理での薬液処理やブラスト処理で部材に腐食や変形等のダメージを与えないため、装置クリーニングや部品交換の回数を大幅に減らすことができる。パーティクル発生量の低減は、プラズマ処理する各種の薄膜、さらにはそれを用いた素子や部品の歩留り向上に大きく寄与する。また、装置クリーニングや部品交換回数の低減は、生産性の向上ならびにエッチングコストや成膜コストの削減に大きく寄与する。

[0022] 本発明によれば、部品から発生する微細なパーティクルの発生が安定的にかつ有効的に抑制され、頻繁な装置クリーニングや部品の交換などに伴う生

産性の低下や部品コストの増加を抑制することができ、高集積化された半導体素子の製造にも適用可能であり、プラズマ装置の稼働率の改善によりエッチングや成膜コストの低減などを図ることも可能であるプラズマ装置用部品およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明のプラズマ装置用部品の断面構造を概略的に図示した断面図である。

[図2]窒化アルミニウム被膜の一例を示す顕微鏡組織図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

[0025] 本発明に係る、衝撃焼結法により形成された窒化アルミニウム被膜を基材表面に有するプラズマ装置用部品は、窒化アルミニウム被膜に窒化アルミニウム粒子を含有し、被膜の厚さが $10\mu\text{m}$ 以上であり、被膜の密度が90%以上であり、被膜組織の単位面積 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 中に存在する粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子の面積率が0~90%である一方、粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子の面積率が10~100%であることを特徴とするものである。

[0026] 図1に本発明に係るプラズマ装置用部品の一実施例を示す。図中、符号1はプラズマ装置用部品であり、3は基材であり、2は基材3の表面に一体に形成された窒化アルミニウム被膜である。

[0027] 上記被膜構成材としては、プラズマアタックやラジカルアタック（例えば、活性なFラジカルやCラジカル）及び、特に塩素系プラズマやフッ素系プラズマに強い耐性を有する窒化アルミニウム（AlN）が好ましい。

[0028] 粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子は、被膜組織の拡大写真により確認できる。例えば、走査型電子顕微鏡写真により5000倍の拡大写真を撮る。図2に窒化アルミニウム被膜の一例を示す組織図（拡大写真）を示す。図中、符号4は粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子であり、5は粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子である。

- [0029] 「粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子」は、個々の粒子の粒界がコントラストの差で確認できる。一方、「粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子」は、隣り合うA I N粒子同士が結合して個々の粒子の粒界が確認できない。
- [0030] 被膜の組織状態を観察する視野となる単位面積は $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ とした。また、この単位面積について任意の3ヵ所測定し、その平均値を「粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子」および「粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子」の面積率とする。図2では「粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子」の粒子群と「粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子」の粒子群が混在している状態を示している。
- [0031] 衝撃焼結法は、燃焼フレイム炎により粒子を噴射して成膜する被膜方法であり、粒子が高速度で基材に衝突し、その衝突による粒子の破砕熱で粒子が焼結結合して被膜を形成する方法である。
- [0032] そのため、窒化アルミニウム粒子は原料粉末の粒子形状より破砕形状となった被膜が形成し易くなる傾向がある。また、窒化アルミニウム粒子の噴射速度を高速制御し粒子が堆積し始める臨界速度以上に加速することにより、窒化アルミニウム粒子を溶融・分解させずに成膜することができ、原料粉末の粒子形状をほぼ維持した膜密度の高い窒化アルミニウム被膜を得ることができる。衝撃焼結法は、高速噴射が可能であるため、「粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子」と「粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子」とが混在した組織が得易い。
- [0033] 「粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子」と「粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子」との面積率の合計を100%としたとき、「粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子」が面積率で0～90%であり、粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子が面積率10～100%であることが重要である。
- [0034] 前記衝撃焼結法は、窒化アルミニウム粒子を高速噴射し、基材に衝突する際の破壊熱で粒子を堆積していく成膜方法である。破壊熱による堆積の際に

窒化アルミニウム粒子が熱により結合することにより粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子が形成される。また、高速噴射を使うことにより、溶射のように原料粉末を溶かして噴射しないため、原料粉末としての窒化アルミニウム粒子の粉末形状を維持した状態で堆積できる。そのため、膜内部の応力が発生せず、緻密で結合力が強い膜を形成することができる。

[0035] 「粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子」の面積率が90%を超えると、衝撃による破壊熱が不十分であるため、堆積時において急激な冷却状態となり膜の低密度化や結合力が低下し、場合によってはクラックが発生する。

「粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子」の面積率は0～50%が好ましい。このことは、「粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子」の面積率が50～100%の範囲が好ましいことと同じ意義である。

[0036] また、窒化アルミニウム被膜の膜厚は10 μ m以上が必要である。この膜厚が10 μ m未満では、窒化アルミニウム被膜を設ける効果が十分得られず、返って膜剥がれの原因となる恐れがある。窒化アルミニウム被膜の厚さの上限は特に限定されるものではないが、過度に厚いとそれ以上の効果が得られず、またコストアップの要因ともなる。そのため、窒化アルミニウム被膜の厚さは10～200 μ mの範囲であり、より好ましくは50～150 μ mの範囲である。

[0037] また、被膜の密度は90%以上となることが必要である。被膜密度とは気孔率の反対の用語であり、被膜密度が90%以上とは、気孔率が10%以下と同じ意味である。

[0038] 被膜密度の測定方法は、窒化アルミニウム被膜を膜厚方向に断面組織写真を光学顕微鏡により500倍の拡大写真を撮り、そこに写る気孔の面積率を算出する。具体的には、

$$\text{「膜密度（％）} = 100 - \text{気孔の面積率」}$$

の算式により膜密度を算出する。膜密度の算出には、被膜組織の単位面積200 μ m $\times$ 200 μ mの面積を分析するものとする。なお、膜厚が薄いときは、合計の単位面積が200 μ m $\times$ 200 μ mとなるまで複数個所を測定す

るものとする。

[0039] 被膜の密度は90%以上であり、より好ましくは95%以上であり、さらには99%以上100%以下であることが好ましい。窒化アルミニウム被膜中に気孔（ボイド）多くあると、その気孔からプラズマアタックなどの浸食が進行して窒化アルミニウム被膜の寿命を低下させる。特に窒化アルミニウム被膜の表面に気孔が少ないことが重要である。

[0040] また、窒化アルミニウム被膜の表面粗さは、研磨処理によってRa0.5 μm 以下にすることが好ましい。研磨加工後の表面粗さがRa0.5 μm 以下になると、ウェーハが誘電体層と密着してエッチングの均一性が向上する。一方、研磨加工後の表面粗さがRa0.5 μm を超えると、ウェーハが変形して密着性が低下し、エッチング性が不均一となると共に、パーティクルが発生し易くなる難点がある。

[0041] また、粒界を確認できる窒化アルミニウム粒子の平均粒径は2 μm 以下、粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子を含めた全体の窒化アルミニウム粒子の平均粒径は5 μm 以下であることが好ましい。

[0042] 後述するように衝撃焼結法で用いる原料粉末としての窒化アルミニウム粉末は、平均粒径が0.05～5 μm の範囲であることが好ましい。原料粉末としての窒化アルミニウム粒子の平均粒径が5 μm を超えると、粒子が衝突した際に破碎されずに飛び散って被膜が形成され難くなり、さらに粒子自体のブラスト作用により被膜にダメージを与えてクラックが発生する恐れがある。

[0043] また、窒化アルミニウム粒子が5 μm 以下になると、微粒子が衝突した際に破碎が適度に進行して破碎による発熱で粒子結合が助長されて被膜が形成され易くなる。その形成された被膜は、粒子間の結合力が大きく、プラズマアタック及びラジカルアタックによる損耗が低減してパーティクル発生量が少なくなり、耐プラズマ性が向上する。

[0044] 窒化アルミニウム粒子の粒径のより好ましい値は、0.05 μm 以上3 μm 以下であるが、粒径が0.05 μm 未満となると、粒子の破碎が進行し難

くなり、被膜として形成されるものの、低密度の被膜となって耐プラズマ性及び耐食性が低下するため、微粒子粒径の適用範囲は $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0045] ただし、粒径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満である微粒子が窒化アルミニウム粒子全体の5%未満であれば、被膜形成を悪化しないため、 $0.05 \mu\text{m}$ 未満の微粒子を含有した粉末を使用しても構わない。

[0046] 窒化アルミニウム粒子の平均粒径の求め方は、図2のような拡大写真を使用して実施する。粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子は、写真に写る個々の粒子においてもっとも長い対角線を粒径とする。粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子は、個々の粒子の仮説円を使ってその直径を粒径とする。この作業をそれぞれ50粒子ずつ、合計100粒子について測定し、その平均値を平均粒径とする。

[0047] また、前記窒化アルミニウム被膜において、被膜をXRD分析したとき、 Al_2O_3 の最強ピーク I_c に対する AlN の最強ピーク I_m の比(I_m/I_c)が8以上であることが好ましい。

[0048] 次に、本発明のプラズマ装置用部品の製造方法について説明する。

[0049] 本発明の、衝撃焼結法により窒化アルミニウム被膜を基材表面に形成したプラズマ装置用部品の製造方法は、燃焼フレイム炎に窒化アルミニウム粒子を含むスラリーを供給する工程と、窒化アルミニウム粒子を、噴射速度を $400 \sim 1000 \text{ m/sec}$ に調整して基材上に噴射させる工程とを具備することを特徴とするものである。

[0050] 窒化アルミニウム粒子の平均粒径は $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。窒化アルミニウム被膜の膜厚は $10 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。窒化アルミニウム粒子を含むスラリーは燃焼フレイム炎の中心に供給することが好ましい。

[0051] 衝撃焼結法は、燃焼フレイム炎中に、窒化アルミニウム粒子を含むスラリーを供給して窒化アルミニウム粒子を高速噴射させる成膜方法である。

[0052] 衝撃焼結法を実施する成膜装置は、燃焼源を供給する燃焼源供給口と、そ

ここに接続された燃焼室とを具備している。燃焼室で燃焼源を燃焼させることにより、燃焼フレイム口に燃焼フレイム炎を発生させる。燃焼フレイム炎の近傍にはスラリー供給口があり、スラリー供給口から供給された窒化アルミニウム粒子スラリーは、燃焼フレイム炎からノズルを介して基材に噴射され成膜されていく。燃焼源は、酸素、アセチレン、灯油などが使用され、必要に応じ2種以上を用いてもよい。

[0053] さらに、燃焼フレイムの温度は、成膜する窒化アルミニウム粒子の沸点未満となるよう、燃焼源の配合比や冷却ガスの投入量などの燃焼条件を調整して制御される。燃焼フレイムの温度が沸点以上では、高速噴射といえども、スラリーとして供給する窒化アルミニウム粒子が蒸発、分解あるいは溶融してしまう結果、被膜が堆積しないか、または堆積しても溶射と同様の形態になってしまう。

[0054] 衝撃焼結法により窒化アルミニウム被膜を形成する場合、窒化アルミニウム粒子の噴射速度が 400 m/sec 以上 1000 m/sec 以下の範囲であることが好ましい。噴射速度が 400 m/sec 未満と遅いと、粒子が衝突した際の粉砕が不十分となり、膜密度が高い膜が得られない恐れがある。また、噴射速度が 1000 m/sec を超えると、衝突力が過大になり、窒化アルミニウム粒子によるブラスト効果が生じ易く、目的とする膜が得られ難くなる。

[0055] 窒化アルミニウム粒子スラリーをスラリー供給口に投入する場合、スラリーが燃焼フレイム炎の中心に位置するように供給することが好ましい。燃焼フレイム炎の外側に窒化アルミニウム粒子スラリーを供給すると噴射速度が安定しない。また、一部の窒化アルミニウム粒子は燃焼フレイム炎の外側で噴射され、一部は中心まで到達してから噴射される。同じ燃焼フレイム炎でも外側と内側とでは温度が若干異なる。可及的に同じ温度、同じ噴射速度で成膜することにより「粒界が確認できる粒子」および「粒界が確認できない粒子」の組織の制御が可能となる。

[0056] 衝撃焼結法は、燃焼フレイム炎により粒子を噴射して成膜する被膜方法で

あり、粒子が高速度で衝突し、その衝突による粒子の破砕熱で焼結結合して被膜を形成する方法である。そのため、被膜中の窒化アルミニウム粒子は原料粉末の粒子形状より破砕形状となった被膜が形成し易くなる傾向がある。

[0057] また、窒化アルミニウム粒子の噴射速度を高速度に制御し、粒子が堆積し始める臨界速度以上に加速することにより、窒化アルミニウム粒子を溶融・分解させずに成膜することができ、膜密度の高い窒化アルミニウム被膜を得ることができる。

[0058] また衝撃焼結法は、高速噴射が可能であるため「粒界が確認できない粒子」が得易い。本発明のように粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子の面積率が0～90%である一方、粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子の面積率が10～100%である窒化アルミニウム被膜を効率的に得ることができる。

[0059] また、「粒界が確認できる粒子」および「粒界が確認できない粒子」を制御するためには、ノズルから基材までの噴射距離Lを調整することも効果的である。前述のように衝撃焼結法は、燃焼フレーム炎を使用して窒化アルミニウム粒子を高速噴射し、衝突時の粒子の破壊熱を利用して焼結結合して堆積させる方法である。

[0060] 一旦、燃焼フレーム炎で温められた窒化アルミニウム粒子を溶融した扁平形状とさせずに成膜するには、噴射距離Lを100～400mmに調整することが好ましい。噴射距離Lが100mm未満では、距離が近すぎて窒化アルミニウム粒子が破砕されずに焼結結合した被膜が得られ難くなる。一方、噴射距離Lが400mmを超えると離れ過ぎているため、衝撃力が弱くなり目的とする窒化アルミニウム被膜が得られ難い。前述の噴射速度や原料粉末としての窒化アルミニウム粒子サイズを制御することにより、溶融・未溶融の組織が制御できる。好ましくは噴射距離Lは100～200mmである。

[0061] 窒化物粒子スラリーは、原料粉末として平均粒径が0.05～5 μ mである窒化物粒子を含有するスラリーが好ましい。スラリー化する溶媒は、メチルアルコールやエチルアルコールなどの比較的揮発し易い溶媒が好ましい。

窒化物粒子は、十分に粉砕して粗大粒子が無い状態にしてから溶媒と混合することが好ましい。例えば、粒径が $20\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子が存在すると均一な被膜を得にくくなる。また、スラリー中の窒化物粒子の割合は $30\sim 80\text{vol}\%$ が好ましい。適度な流動性を有するスラリーである方が、供給口への供給がスムーズとなり、供給量が安定するため均一な被膜が得られる。

[0062] このような衝撃焼結法を用いることにより、原料粉末（窒化アルミニウム粒子）の結晶構造を維持して耐プラズマ性が高い窒化アルミニウム被膜を構成することができる。

[0063] 上記構成によれば、プラズマ装置用部品における耐プラズマ性が著しく向上し、パーティクル低減と不純物汚染の低減、さらに部品使用の長寿命化が可能となる。このため、このようなプラズマエッチング装置用部品を用いた装置設備であれば、プラズマ処理工程中にパーティクルの発生および部品交換回数の低減が可能となる。

[0064] また、衝撃焼結法によりスラリー粒子を高速度で基材上に吹付け、その衝突エネルギーで粒子を堆積しているため、構成部品に被膜を堆積する場合にはブラスト処理が不要となり、ブラスト材の残留や表面欠陥の発生が無いことにより、被膜の密着性が大幅に向上する。これは、粒子の高速衝突で構成部品の表面酸化被膜が破壊され、活性面が露出したことにより、部品表面に直接被膜が形成され、その後の粒子衝突によって粒子破壊による発熱で粒子間において接合が起こり、被膜として形成されるためと考えられる。

[0065] したがって、部品上に堆積する窒化アルミニウム被膜の剥離によるパーティクルの発生を効果的に抑制することができると共に、装置クリーニングや部品交換の回数を大幅に減少させることができる。パーティクル発生量の低減は、半導体製造装置でエッチングや成膜する各種の薄膜、さらにはそれを用いた素子や部品の製造歩留りの向上に大きく寄与する。また、装置クリーニングや部品交換回数の低減、ブラスト処理の不要化による部品の使用寿命の延伸は、生産性の向上ならびにエッチングコストの削減に大きく寄与する。

実施例

[0066] (実施例 1 ～ 7 および比較例 1)

燃焼フレーム型噴射装置を使用して衝撃焼結法により、アルミナ製基材（300mm×3mm）上に、表1示す条件で窒化アルミニウム被膜を形成してプラズマ装置用部品としての静電チャックを調製した。表1示す平均粒径を有する原料粉末としての窒化アルミニウム（AlN）粒子を分散したスラリーを調製するための溶媒は、いずれもエチルアルコールを使用した。また、使用した原料粉末はいずれも純度が99.9%以上である高純度窒化アルミニウム粒子を用いた。また、原料粉末としての窒化アルミニウム粒子としては、十分な粉碎および篩分け操作を実施して粒径が10 μ mを超えるような粗大粒子が無い原料粉末を使用した。

[0067] また、比較例1は焼結助剤を添加した窒化アルミニウム焼結体から成る被膜を有する部品である。

[表1]

試料No.	原料粉末	AlNスラリー		噴射速度 (m/sec)	噴射距離 L(mm)	AlN皮膜厚さ (μ m)
	AlN (平均粒径 μ m)	AlN粒子の割合 (vol%)	燃焼フレーム炎の中心への供給の有無			
実施例1	AlN (2.1)	40	有	520	140	100
実施例2	AlN (2.7)	60	有	610	100	120
実施例3	AlN (2.3)	50	有	750	150	80
実施例4	AlN (4.2)	40	有	430	130	30
実施例5	AlN (3.9)	30	有	550	180	150
実施例6	AlN (3.3)	50	有	450	200	190
実施例7	AlN (1.7)	40	無	560	130	60
比較例1	AlN (4)	焼結法により成膜				500

[0068] 次に各実施例および比較例において調製した部品の窒化アルミニウム被膜に関して、膜密度、粒界が確認できる粒子および粒界が確認できない粒子の面積比、窒化アルミニウム被膜中の粒界が確認できる粒子の平均粒径および

結晶構造を分析した。また、比較例 1 は Y_2O_3 の焼結助剤を 0.5% 添加して焼結法で得られた焼結体で被膜を形成した比較材とした。

[0069] 膜密度は、膜断面の合計の単位面積が $200\mu m \times 200\mu m$ となるように拡大写真（500倍）を撮り、そこに写る気孔の割合から求めた。また、粒界が確認できる粒子および粒界が確認できない粒子の面積比は、膜表面における単位面積 $20\mu m \times 20\mu m$ の拡大写真（5000倍）を撮り、窒化アルミニウム粒子 1 個の粒界が区別できるものを「粒界が確認できる粒子」とする一方、粒界が結合して区別できないものを「粒界が確認できない粒子」として面積比を求めた。この作業を任意の 3 ヶ所について実施し、その平均値を「粒界が確認できる粒子」および「粒界が確認できない粒子」の面積比（%）とした。また、同じ拡大写真を使って「粒界が確認できる粒子」の平均粒径を求めた。

[0070] また、XRD 分析により各被膜の結晶構造を調査した。XRD 分析は、Cu ターゲットを使用し、管電圧：40kV、管電流：40mA の条件で測定し、 Al_2O_3 の最強ピーク I_c に対する AlN の最強ピーク I_m の比（ I_m/I_c ）を調査した。その測定結果を下記表 2 に示す。

[表2]

試料No.	膜密度 (%)	粒界が確認できる粒子・ 粒界が確認できない粒子 の面積比		粒界が確 認できる 粒子	結晶構造
		粒界が確認で きる粒子の面 積比 (%)	粒界が確認で きない粒子の 面積比 (%)	平均粒径 (μm)	I_m/I_c
実施例1	98.2	33	67	2	8.9
実施例2	98.7	45	55	2.3	8.5
実施例3	99.1	30	70	2.4	8.7
実施例4	98.5	53	47	2.1	8.1
実施例5	99.4	10	90	3.4	9.2
実施例6	97.8	65	35	3.5	8.6
実施例7	95.8	78	22	4.7	8.1
比較例1	97.8	100	0	24.8	0

- [0071] 上記表 2 に示す結果から明らかなように、各実施例に係る部品の窒化アルミニウム被膜は膜密度が高く、「粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子」の割合（面積比）が 0～90% の範囲内であった。また、衝撃焼結法を用いることにより原料粉末のサイズより、やや小さい窒化アルミニウム粒子となっていた。また、必要以上に溶融されていないので結晶構造も原料粉末と同じであった。
- [0072] また、実施例 1～7 に係る部品の窒化アルミニウム被膜の表面粗さ R_a は、いずれも $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であった。また、比較例 1 における窒化アルミニウム被膜の表面粗さ R_a は、 $1.5\ \mu\text{m}$ であった。
- [0073] 次に、各実施例および比較例に係る静電チャック部品を、プラズマエッチング装置内に配置し、 CF_4 ($50\ \text{sccm}$) + O_2 ($20\ \text{sccm}$) + Ar ($50\ \text{sccm}$) の混合エッチングガスに晒した。エッチングチャンバー内の真空度を $10\ \text{mTorr}$ に設定し、出力を $300\ \text{W}$ （バイアス $100\ \text{W}$ ）とし、2 時間連続稼働させた後に、窒化アルミニウム被膜について、ピーリング評価として、テープ引き剥がし法による脱落付着粒子の付着面積率を測定した。具体的には、窒化アルミニウム被膜に導電性カーボンテープを貼り付けた後に、テープを剥がし、テープを SEM 観察して $125\ \mu\text{m} \times 95\ \mu\text{m}$ の視野に存在する窒化アルミニウム粒子の面積を測定した。また、前記混合エッチングガスへの暴露試験を実施した前後における部品の重量変化を測定し、単位面積当りの重量減少を求めた。その測定結果を下記表 3 に示す。

[表3]

試料No.	重量減少 (mg/cm ²)	ピーリング評価 (単位面積125μm×95 μm当りにおける取れ たAlN粒子面積)
実施例1	0.235	0.412
実施例2	0.247	0.398
実施例3	0.266	0.426
実施例4	0.271	0.388
実施例5	0.213	0.451
実施例6	0.227	0.432
実施例7	0.249	0.474
比較例1	0.965	7.659

[0074] また、各窒化アルミニウム被膜について、その体積抵抗率を、室温（25℃）にて、4端子法（JIS K 7194 準拠）により測定した結果、 $2.7 \sim 3.3 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0075] 上記表3に示す結果から明らかなように、各実施例に係るプラズマ装置用部品においては、プラズマアタックおよびラジカルアタックに強い耐性を有することが判明した。プラズマアタックおよびラジカルアタックに強い耐性を有するということは、各実施例に係る部品をドライエッチング装置に使用したときに、パーティクルの発生を効果的に抑制できることを意味するものである。

[0076] 以上の実施例では基材がアルミナセラミックスから成る場合で例示しているが、金属製の基材を使用した場合においても同等の効果が発揮されることが実験により確認されている。

[0077] 以上説明したように、本発明に係るプラズマ装置用部品によれば、構成部品から発生するパーティクルを安定的にかつ有効的に防止できる。また、腐食性ガスの活性ラジカルに対する被膜の腐食が抑制されるため、被膜からのパーティクル発生の防止が可能となり、腐食生成物の低減と共に、被膜の脱落防止によるパーティクル発生の抑制が可能となる。したがって、プラズマ

装置用部品のクリーニングや部品の交換回数を削減することができる。

符号の説明

- [0078] 1…プラズマ装置用部品
2…窒化アルミニウム被膜
3…基材
4…粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子
5…粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子

請求の範囲

- [請求項1] 金属またはセラミックスから成る基材と、この基材上の最表面に形成された窒化アルミニウム被膜とから成るプラズマ装置用部品において、上記窒化アルミニウム被膜の厚さが $10\mu\text{m}$ 以上であり、膜密度が90%以上であり、窒化アルミニウム被膜の単位面積 $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ 中に存在する粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子の面積率が0～90%である一方、粒界が確認できない窒化アルミニウム粒子の面積率が10～100%であることを特徴とするプラズマ装置用部品。
- [請求項2] 前記基材が金属電極を内部に埋設したセラミックスから成り、この基材上の最表面に前記窒化アルミニウム被膜を有していることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ装置用部品。
- [請求項3] 前記窒化アルミニウム被膜は、衝撃焼結法により形成された窒化アルミニウム被膜であることを特徴とする請求項1乃至2のいずれか1項に記載のプラズマ装置用部品。
- [請求項4] 前記窒化アルミニウム被膜を形成する粒子全体の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のプラズマ装置用部品。
- [請求項5] 前記窒化アルミニウム被膜を形成する粒子は、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のプラズマ装置用部品。
- [請求項6] 前記窒化アルミニウム被膜は、膜厚が $10\sim 200\mu\text{m}$ であり、膜密度が99%以上100%以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のプラズマ装置用部品。
- [請求項7] 前記粒界が確認できる窒化アルミニウム粒子の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載のプラズマ装置用部品。
- [請求項8] 前記窒化アルミニウム粒子の平均粒径が $0.05\sim 5\mu\text{m}$ であること

を特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のプラズマ装置用部品。

[請求項9] 前記窒化アルミニウム被膜を X R D 分析したとき、 Al_2O_3 の最強ピーク I_c に対する AlN の最強ピーク I_m の比 (I_m / I_c) が 8 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のプラズマ装置用部品。

[請求項10] 前記窒化アルミニウム被膜は、研磨処理によって表面粗さ R_a が $0.5 \mu m$ 以下に形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のプラズマ装置用部品。

[請求項11] 金属またはセラミックスから成る基材上の最表面に、衝撃焼結法により窒化アルミニウム被膜を形成したプラズマエッチング装置用部品の製造方法において、燃焼フレイム炎に窒化アルミニウム粒子を含むスラリーを供給する工程と、その窒化アルミニウム粒子を、噴射速度が $400 \sim 1000 m/sec$ となるように基材上に噴射させる工程とを具備することを特徴とするプラズマ装置用部品の製造方法。

[請求項12] 前記スラリーに含まれる窒化アルミニウム粒子は、純度が 99.9% 以上である窒化アルミニウム粒子であることを特徴とする請求項 11 に記載のプラズマ装置用部品の製造方法。

[請求項13] 前記窒化アルミニウム粒子の平均粒径が $0.05 \sim 5 \mu m$ であることを特徴とする請求項 11 乃至 12 のいずれか 1 項に記載のプラズマ装置用部品の製造方法。

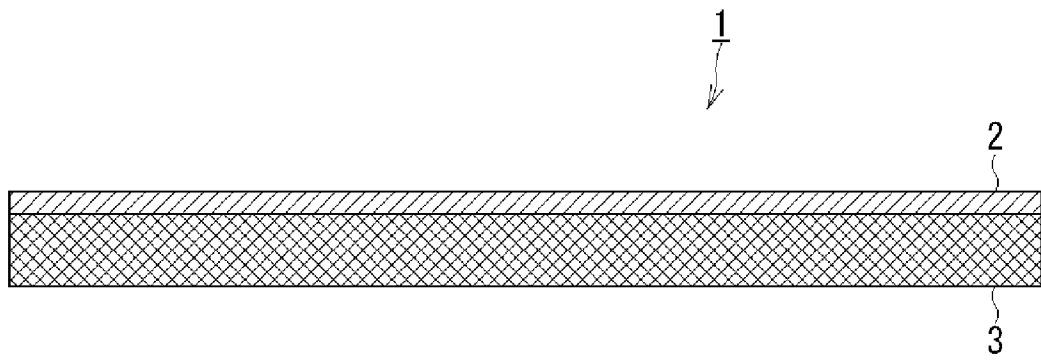
[請求項14] 前記窒化アルミニウム被膜の膜厚が $10 \mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 11 乃至 13 のいずれか 1 項に記載のプラズマ装置用部品の製造方法。

[請求項15] 前記窒化アルミニウム粒子を含むスラリーを燃焼フレイム炎の中心に供給することを特徴とする請求項 11 乃至 14 のいずれか 1 項に記載のプラズマ装置用部品の製造方法。

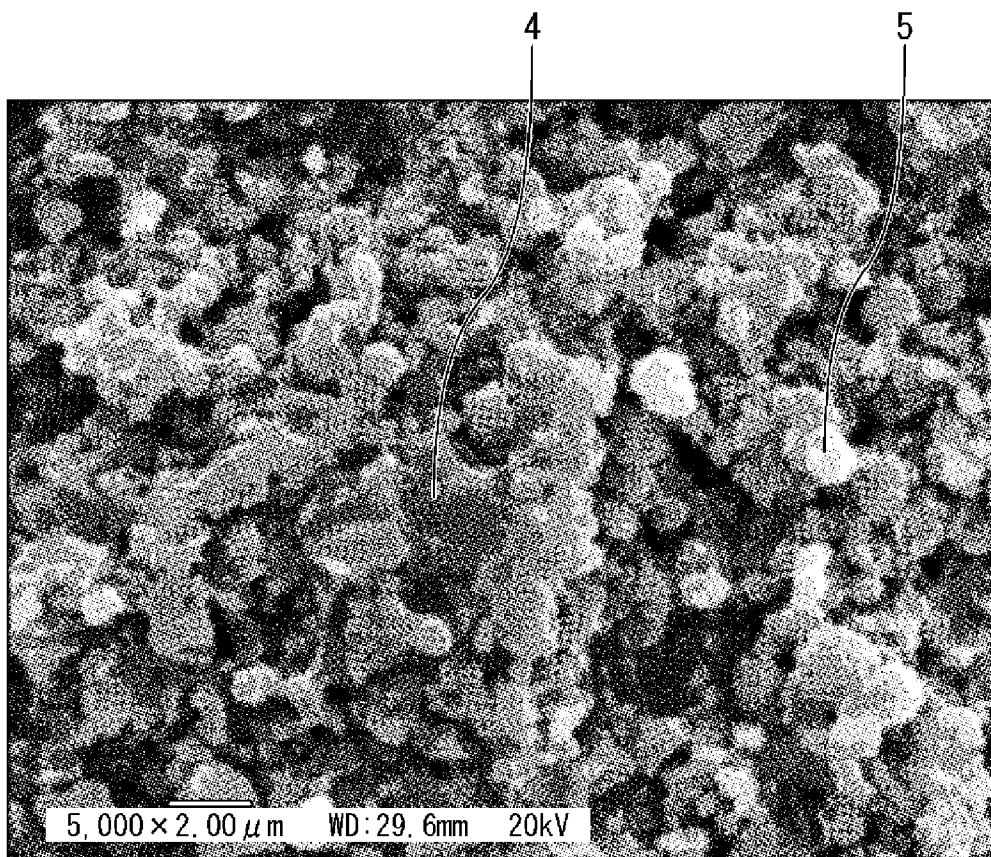
[請求項16] 前記窒化アルミニウム粒子を含むスラリーを供給する燃焼フレイムの

温度は、供給する窒化アルミニウム粒子の沸点未満に調整されていることを特徴とする請求項 1 1 乃至 1 5 のいずれか 1 項に記載のプラズマ装置用部品の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C24/04(2006.01)i, C04B41/87(2006.01)i, H01L21/3065(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)

C23C24/04, C04B41/87, H01L21/3065

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
<u>X</u> Y	JP 2007-508690 A (SNT Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), claims 1 to 13; paragraphs [0001], [0005], [0008], [0009], [0014], [0020] to [0026], [0036] to [0043], [0054]; fig. 1, 3 & US 2007/0065678 A1 & EP 1676309 A & WO 2005/034233 A1 & KR 10-2005-0034546 A & CN 1864255 A	<u>1-3, 6, 9, 10</u> 1-16
Y	JP 2009-293061 A (Riverstone Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 December 2009 (17.12.2009), claims; paragraphs [0001] to [0004], [0006], [0009] to [0014], [0016] to [0029], [0035], [0040], [0045], [0050] (Family: none)	1-16

☒ 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
06 February 2015 (06.02.15)

Date of mailing of the international search report
17 February 2015 (17.02.15)

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/JP2014/081190

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/176168 A1 (Toshiba Corp.), 28 November 2013 (28.11.2013), paragraphs [0011] to [0020], [0027] to [0029], [0043], [0044], [0066] to [0095], [0108] to [0116], [0120], [0155] to [0171]; claims (Family: none)	4-10, 12-16
Y	JP 2012-191200 A (Toshiba Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims; paragraphs [0004], [0005], [0015] to [0036], [0042] to [0068]; fig. 1, 4 & US 2012/0216955 A1	4-10, 12-16
Y	JP 07-297265 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 10 November 1995 (10.11.1995), claims; paragraphs [0001], [0005] to [0008], [0018] to [0020] (Family: none)	10
Y	JP 2000-158275 A (Kyocera Corp.), 13 June 2000 (13.06.2000), claims; paragraphs [0001], [0033], [0041], [0042] (Family: none)	12-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C24/04(2006.01)i, C04B41/87(2006.01)i, H01L21/3065(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. C23C24/04, C04B41/87, H01L21/3065

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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	JP 2007-508690 A（エスエヌティー コーポレイション, リミティッド）2007.04.05,	1-3, 6, 9, 10
Y	【請求項1】－【請求項13】、【0001】、【0005】、 【0008】、【0009】、【0014】、【0020】－【0026】、 【0036】－【0043】、【0054】、【図1】、【図3】 & US 2007/0065678 A1 & EP 1676309 A & WO 2005/034233 A1 & KR 10-2005-0034546 A & CN 1864255 A	1-16

☒ 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

06.02.2015

国際調査報告の発送日

17.02.2015

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）

称屋 健太郎

4E

3635

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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 2009-293061 A (リバストーン工業株式会社) 2009.12.17, 【特許請求の範囲】、【0001】－【0004】、【0006】、 【0009】－【0014】、【0016】－【0029】、 【0035】、【0040】、【0045】、【0050】 (ファミリーなし)	1-16
Y	WO 2013/176168 A1 (株式会社東芝) 2013.11.28, [0011]－[0020]、[0027]－[0029]、 [0043]、[0044]、[0066]－[0095]、 [0108]－[0116]、[0120]、 [0155]－[0171]、請求の範囲 (ファミリーなし)	4-10, 12-16
Y	JP 2012-191200 A (株式会社東芝) 2012.10.04, 【特許請求の範囲】、【0004】、【0005】、 【0015】－【0036】、【0042】－【0068】、【図1】、 【図4】 & US 2012/0216955 A1	4-10, 12-16
Y	JP 07-297265 A (信越化学工業株式会社) 1995.11.10, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0005】－【0008】、 【0018】－【0020】 (ファミリーなし)	10
Y	JP 2000-158275 A (京セラ株式会社) 2000.06.13, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0033】、【0041】、 【0042】 (ファミリーなし)	12-16