

(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
2024年2月22日(22.02.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/038674 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/08 (2006.01) C25D 11/18 (2006.01)
C01F 17/218 (2020.01) H01L 21/3065 (2006.01)
C23C 14/22 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)
C23C 14/48 (2006.01)

(21) 国際出願番号 : PCT/JP2023/022986

(22) 国際出願日 : 2023年6月21日(21.06.2023)

(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 2022-131021 2022年8月19日(19.08.2022) JP
特願 2022-175428 2022年11月1日(01.11.2022) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目
5番1号 Tokyo (JP). つばさ真空理研株
式会社 (TSUBASA SCIENCE CORPORATION)

[JP/JP]; 〒2220024 神奈川県横浜市港北区篠
原台町36番34号 Kanagawa (JP).

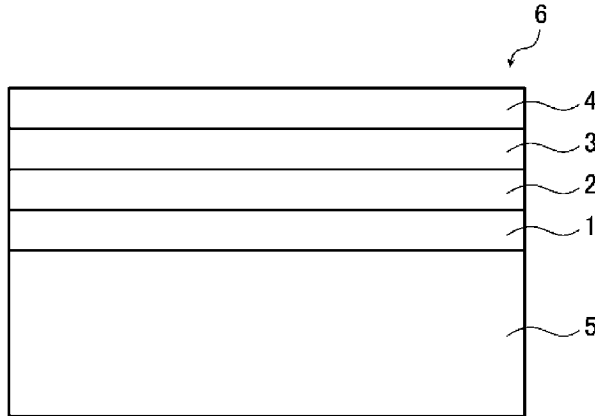
(72) 発明者: 小川 修平 (OGAWA Shuhei); 〒1008405
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G
C株式会社内 Tokyo (JP). 小川 朝敬 (OGAWA
Tomonori); 〒1008405 東京都千代田区丸の内
一丁目5番1号 A G C株式会社内 Tokyo (JP).
石川 道夫 (ISHIKAWA Michio); 〒2220024 神奈
川県横浜市港北区篠原台町36番34号 つ
ばさ真空理研株式会社内 Kanagawa (JP). 谷
村 径夫 (TANIMURA Michio); 〒2220024 神奈
川県横浜市港北区篠原台町36番34号 つ
ばさ真空理研株式会社内 Kanagawa (JP). 岡
田 英一 (OKADA Hidekazu); 〒2220024 神奈川
県横浜市港北区篠原台町36番34号 つば
さ真空理研株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 T. S. パートナー
ズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010047 東京

(54) Title: YTTRIUM-BASED PROTECTIVE FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND MEMBER

(54) 発明の名称: イットリウム質保護膜およびその製造方法ならびに部材

[図1]



(57) Abstract: Provided is an yttrium-based protective film having excellent plasma resistance and appearance. The yttrium-based protective film provided herein contains an yttrium oxide, has a porosity of less than 0.5 vol% and a Vickers hardness of at least 800 HV. The yttrium-based protective film preferably has a thickness of at least 0.3 μm , a crystallite size of at most 40 nm, a Y_2O_3 (222) plane orientation of at least 50%, a hydrogen atom number of at most $5.0 \times 10^{21}/\text{cm}^3$, and a compressive stress of 100-1,700 MPa.



WO 2024/038674 A1

都千代田区内神田一丁目18番13号内
神田中央ビル7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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 耐プラズマ性および外観に優れるイットリウム質保護膜を提供する。酸化イットリウムを含有し、気孔率が0.5体積%未満であり、ビッカース硬さが800HV以上である、イットリウム質保護膜を提供する。このイットリウム質保護膜は、厚さが0.3 μm 以上、結晶子サイズが40nm以下、 Y_2O_3 の(222)面の配向度が50%以上、水素原子数が 5.0×10^{21} 個/ cm^3 以下、圧縮応力が100~1700MPaであることが好ましい。

明 細 書

発明の名称：

イットリウム質保護膜およびその製造方法ならびに部材

技術分野

[0001] 本発明は、イットリウム質保護膜およびその製造方法ならびに部材に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスを製造する際、例えば、チャンバ内において、ハロゲン系ガスのプラズマを用いたドライエッチングによって半導体基板（シリコンウエハ）の表面を微細加工したり、ドライエッチング後に半導体基板を取り出したチャンバ内を酸素ガスのプラズマを用いてクリーニングしたりする。

[0003] このとき、チャンバ内においてプラズマに曝された部材は腐食し、腐食した部材から腐食部分が粒子状に脱落する場合がある。脱落した粒子（パーティクル）は、半導体基板に付着して、回路に欠陥をもたらす異物となり得る。

[0004] そこで、従来、プラズマに曝される部材を保護する保護膜として、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）を含有する保護膜（イットリウム質保護膜）が知られている。

特許文献1には、溶射によって形成される、酸化イットリウムを含有する溶射皮膜が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2018-76546号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らが検討したところ、従来のイットリウム質保護膜は、耐プラズマ性（プラズマに対する耐食性）が不十分な場合があることが分かった。

[0007] また、イットリウム質保護膜の外観に不良が生じている場合（例えば、イットリウム質保護膜に、クラックが発生していたり、シワが生じていたりする場合）がある。この場合、用途によっては、イットリウム質保護膜を、そのまま使用することは適さない。

[0008] 本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、耐プラズマ性および外観に優れるイットリウム質保護膜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] 本発明者らは、鋭意検討した結果、下記構成を採用することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔22〕を提供する。

〔1〕酸化イットリウムを含有し、気孔率が0.5体積%未満であり、ビッカース硬さが800HV以上である、イットリウム質保護膜。

〔2〕厚さが0.3 μ m以上である、上記〔1〕に記載のイットリウム質保護膜。

〔3〕厚さが15 μ m以下である、上記〔1〕または〔2〕に記載のイットリウム質保護膜。

〔4〕結晶子サイズが40nm以下である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のイットリウム質保護膜。

〔5〕結晶子サイズが6nm以上である、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のイットリウム質保護膜。

〔6〕 Y_2O_3 の(222)面の配向度が50%以上である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のイットリウム質保護膜。

〔7〕水素原子数が 5.0×10^{21} 個/cm³以下である、上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のイットリウム質保護膜。

〔8〕圧縮応力が100～1700MPaである、上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のイットリウム質保護膜。

〔9〕基材と、上記基材の表面である成膜面に配置された、上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のイットリウム質保護膜と、を有する部材。

[10] 上記基材が、カーボン、セラミックスおよび金属からなる群から選ばれる少なくとも1種で構成され、上記セラミックスが、ガラス、石英、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、コージェライト、酸化イットリウム、炭化ケイ素、Si含浸炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロンおよび酸窒化アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、上記金属が、アルミニウムおよびアルミニウムを含有する合金からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[9]に記載の部材。

[11] 上記基材が、酸化アルミニウムで構成される、上記[9]に記載の部材。

[12] 上記基材が、石英で構成される、上記[9]に記載の部材。

[13] 上記成膜面の表面粗さが、算術平均粗さRaで、 $1.0\mu\text{m}$ 未満である、上記[9]～[12]のいずれかに記載の部材。

[14] 上記成膜面の表面粗さが、算術平均粗さRaで、 $0.01\mu\text{m}$ 以上である、上記[9]～[13]のいずれかに記載の部材。

[15] 上記成膜面の最大長さが 30mm 以上である、上記[9]～[14]のいずれかに記載の部材。

[16] 上記基材と上記イットリウム質保護膜との間に、1層以上の下地層を有し、上記下地層は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Eu_2O_3 および Gd_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含有する、上記[9]～[15]のいずれかに記載の部材。

[17] 上記基材と上記イットリウム質保護膜との間に、2層以上の上記下地層を有し、上記酸化物は、隣接する上記下地層どうしで互いに異なる、上記[16]に記載の部材。

[18] 上記基材が、上記成膜面として、最大長さを規定する第一成膜面と、上記第一成膜面とは異なる第二成膜面と、を有し、上記第一成膜面と上記第二成膜面とのなす角が、 $20^\circ\sim 120^\circ$ であり、上記成膜面の全面積に対する上記第二成膜面の面積の割合が、 60% 以下である、上記[9]～

[17] のいずれかに記載の部材。

[19] プラズマエッチング装置またはプラズマCVD装置の内部で使用される、上記[9]～[18]のいずれかに記載の部材。

[20] 上記[1]～[8]のいずれかに記載のイットリウム質保護膜を製造する方法であって、真空中において、酸素、アルゴン、ネオン、クリプトンおよびキセノンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のイオンを照射しながら、蒸発源を蒸発させて基材に付着させ、上記蒸発源として、 Y_2O_3 を用いる、イットリウム質保護膜の製造方法。

[21] 上記蒸発源を上記基材に付着させる前に、上記基材を $300^{\circ}C$ 以上で加熱する、上記[20]に記載のイットリウム質保護膜の製造方法。

[22] 上記蒸発源を上記基材に付着させる前に、上記基材の表面に、1層以上の下地層を形成し、上記下地層は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Eu_2O_3 および Gd_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含有する、上記[20]または[21]に記載のイットリウム質保護膜の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、耐プラズマ性および外観に優れるイットリウム質保護膜を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]部材の一例を示す模式図である。

[図2]リング状の基材の半分を切り欠いて示す模式図である。

[図3]別のリング状の基材の断面の一部を示す模式図である。

[図4]更に別のリング状の基材の断面の一部を示す模式図である。

[図5]イットリウム質保護膜の製造に用いる装置を示す模式図である。

[図6]例1のイットリウム質保護膜のXRDパターンである。

[図7]例1のイットリウム質保護膜の表面SEM写真である。

[図8]例1のイットリウム質保護膜の断面SEM写真である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明における用語の意味は、以下のとおりである。

「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下
限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0014] [イットリウム質保護膜]

本実施形態のイットリウム質保護膜は、酸化イットリウムを含有し、気孔
率が0.5体積%未満であり、ビッカース硬さが800HV以上である。

[0015] 以下、イットリウム質保護膜を単に「保護膜」ともいい、本実施形態のイ
ットリウム質保護膜（保護膜）を「本保護膜」ともいう。

本保護膜は、耐プラズマ性および外観に優れる。

以下、本保護膜について、より詳細に説明する。

[0016] 〈ビッカース硬さ〉

本保護膜の耐プラズマ性が優れるという理由から、本保護膜のビッカース
硬さは、800HV以上であり、1000HV以上が好ましく、1100H
V以上がより好ましく、1200HV以上が更に好ましく、1250HV以
上が特に好ましく、1300HV以上が最も好ましい。

一方、本保護膜のビッカース硬さは、例えば1800HV以下であり、1
600HV以下が好ましい。

[0017] ビッカース硬さを上記範囲にするためには、後述する方法（本製造方法）
により保護膜を製造することが好ましい。

[0018] 保護膜のビッカース硬さは、JIS Z 2244に準拠して、求める。

より詳細には、本保護膜のビッカース硬さは、マイクロビッカース硬さ試
験機（HM-220、ミットヨ社製）を用いて、対面角136°のダイヤモンド
圧子によって、試験力0.049Nを負荷したときに求められるビッカ
ース硬さ（HV0.005）である。

[0019] 〈気孔率〉

本保護膜の耐プラズマ性および外観が優れるという理由から、本保護膜の
気孔率は、0.5体積%未満であり、0.3体積%以下が好ましく、0.2
体積%以下がより好ましく、0.1体積%以下が更に好ましい。

[0020] 気孔率を上記範囲にするためには、後述する方法（本製造方法）により保護膜を製造することが好ましい。

[0021] 保護膜の気孔率は、次のように求める。

まず、収束イオンビーム（FIB）を用いて、保護膜および後述する基材の一部に対して、保護膜の表面から基材に向けて、 52° の角度で厚さ方向にスロープ加工を実施して、断面を露出させる。露出した断面を、電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、20000倍の倍率で観察し、その断面画像を撮影する。

断面画像は、複数の箇所において撮影する。具体的には、例えば、保護膜および基材が円形状である場合は、保護膜の表面（または基材の表面）の中央の1点と、外周から10mm離れた位置にある4点との計5点において撮影し、断面画像の大きさは、 $6\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ とする。保護膜の厚さが $5\mu\text{m}$ 以上である場合には、保護膜の断面を厚さ方向に全て観察できるように、複数の撮影箇所において、それぞれ、断面画像を撮影する。

続いて、得られた断面画像を、画像解析ソフトウェア（ImageJ、National Institute of Health社製）を用いて解析することにより、断面画像中の気孔部分の面積を特定する。保護膜の全断面の面積に対する気孔部分の面積の割合を算出し、これを、保護膜の気孔率（単位：体積％）とみなす。なお、画像解析ソフトウェアによって検出できないほど微細な気孔（孔径が20nm以下である気孔）については、その面積を0とみなす。

[0022] 〈組成〉

本保護膜は、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）を含有する。本保護膜の Y_2O_3 含有量は、95質量％以上が好ましく、98質量％以上がより好ましく、100質量％が更に好ましい。

後述する方法（本製造方法）によって製造される保護膜は、実質的に Y_2O_3 のみからなり、その Y_2O_3 含有量は上記範囲を満たすものとする。

[0023] 〈配向度〉

保護膜を大面積化する場合、保護膜中にクラック（シワを含む。以下同様）が発生することを抑制する観点から、保護膜の Y_2O_3 の（222）面の配向度（以下、単に「配向度」ともいう）は、高い方が好ましい。

具体的には、配向度は、50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。

配向度を上記範囲にするためには、後述する方法（本製造方法）により保護膜を製造することが好ましい。

配向度は、保護膜のXRDパターン（図6参照）において、 Y_2O_3 の各面のピーク強度の合計を100とした場合における、（222）面のピーク強度の割合（単位：%）である。

[0024] 保護膜のXRDパターンは、X線回折装置（D8 DISCOVER Plus、Bruker社製）を用いて、下記条件にて、微小部2D（2次元）モードで、XRD測定することにより得られる。

- ・ X線源：CuK α 線（出力：45kV、電流：120mA）
- ・ 走査範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$
- ・ ステップ時間：0.2s / step
- ・ スキャンスピード： $10^\circ / \text{min}$
- ・ ステップ幅： 0.02°
- ・ 検出器：マルチモード検出器EIGER（2Dモード）
- ・ 入射側光学系：多層膜ミラー+1.0mm ϕ マイクロスリット+1.0mm ϕ コリメータ
- ・ 受光側光学系：OPEN

[0025] 〈結晶子サイズ〉

上述したように、例えば、プラズマに曝された部材から脱落した粒子（パーティクル）は、半導体基板に付着して、回路に欠陥をもたらす異物となり得る。

このとき、パーティクルのサイズが小さいほど、欠陥の発生を抑制できる。

したがって、本保護膜の結晶子サイズは、40 nm以下が好ましく、30 nm以下がより好ましく、20 nm以下が更に好ましく、15 nm以下がより更に好ましく、11 nm以下が特に好ましく、10 nm以下がより特に好ましく、9 nm以下が非常に好ましく、8 nm以下が最も好ましい。

一方、本保護膜の結晶子サイズは、2 nm以上が好ましく、6 nm以上がより好ましく、7 nm以上が更に好ましい。

[0026] 結晶子サイズを上記範囲にするためには、後述する方法（本製造方法）により保護膜を製造することが好ましい。

[0027] 保護膜における結晶子サイズは、鏡面研磨した保護膜のXRD測定により得られるXRDパターンのデータに基づいて、シェラーの式を用いて求める。

[0028] 〈厚さ〉

本保護膜の厚さは、例えば0.3 μm 以上であり、1.0 μm 以上が好ましく、1.5 μm 以上がより好ましく、5 μm 以上が更に好ましく、10 μm 以上が特に好ましく、15 μm 以上が最も好ましい。

一方、本保護膜の厚さは、例えば300 μm 以下であり、200 μm 以下が好ましく、100 μm 以下がより好ましく、50 μm 以下が更に好ましく、30 μm 以下が特に好ましい。本保護膜の厚さは、10 μm 以下であってもよい。

[0029] 保護膜の厚さは、次のように測定する。

走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、保護膜の断面を観察し、保護膜の厚さを任意の5点で測定し、測定した5点の平均値を、この保護膜の厚さ（単位： μm ）とみなす。

[0030] 〈水素原子数〉

本保護膜の水素原子数は少ないことが好ましい。これにより、本保護膜の耐プラズマ性がより優れる。

この理由は、次のように推測される。すなわち、保護膜中の水素が多いと、この水素が、プラズマ（またはプラズマの発生に用いるガス）に含まれる

フッ素と反応しやすく、その結果、保護膜が損傷やすい。一方で、保護膜中の水素が少なければ、相対的に、フッ素との反応が減少し、保護膜の損傷が抑制される。

[0031] 具体的には、本保護膜の水素原子数（膜内水素原子数）は、 5.0×10^{21} 個/cm³以下が好ましく、 4.5×10^{21} 個/cm³以下がより好ましく、 3.5×10^{21} 個/cm³以下が更に好ましく、 3.0×10^{21} 個/cm³以下がより更に好ましく、 2.5×10^{21} 個/cm³以下が特に好ましく、 2.3×10^{21} 個/cm³以下が最も好ましい。

[0032] なお、保護膜中の水素は、後述する基材中に含まれる水分の影響である可能性が高い。

特に、基材の材質がセラミックスである場合、保護膜の形成前に基材を加熱（事前加熱）することにより、形成される保護膜の水素原子数を低減できる。

そのほか、保護膜の水素原子数を少なくする方法については、後述する。

[0033] 一方、本保護膜の水素原子数は、 0.1×10^{21} 個/cm³以上が好ましく、 0.5×10^{21} 個/cm³以上がより好ましい。

[0034] 保護膜の水素原子数は、二次イオン質量分析装置（型式IMS-6f、アメテック社製）を用いて、一次イオン種Cs⁺、一次加速電圧15.0kV、検出領域φ8μm測定深さ500nmの条件で求める。

[0035] 〈圧縮応力〉

本保護膜の応力（膜内応力、残留応力）は、引張応力ではなく、圧縮応力が好ましい。

本保護膜の圧縮応力は、100MPa以上が好ましく、200MPa以上がより好ましく、300MPa以上が更に好ましい。

一方、本保護膜の圧縮応力は、1700MPa以下が好ましく、1600MPa以下がより好ましく、1500MPa以下が更に好ましい。

[0036] 保護膜の圧縮応力は、次のように求める。

石英ガラス製の基板に、保護膜を形成し、形成した保護膜の表面形状を表

面形状測定装置（サーフコムNEX 241 SD2-13、東京精密社製）を用いて測定し、Stoneyの式（下記式）から、保護膜の圧縮応力（膜応力 σ ）を求める。

Stoneyの式は、以下のように表される。

$$\sigma = Y d^2 / 6 (1 - \nu) t \times 8 h / c^2 + 4 h^2$$

上記式中、 σ ：膜応力、 Y ：基板のヤング率、 d ：基板の厚さ、 ν ：基板のポアソン比、 t ：保護膜の厚さ、 h ：反り量、 c ：曲率半径、である。

[0037] [部材]

図1は、部材6の一例を示す模式図である。

部材6は、基材5およびイットリウム質保護膜4を有する。

基材5とイットリウム質保護膜4との間には、図1に示すように、下地層（下地層1、下地層2および下地層3）が配置されていてもよい。ただし、下地層は、3層に限定されない。

[0038] 本実施形態の部材（以下、「本部材」ともいう）は、イットリウム質保護膜として、上述した本保護膜を有する。

本部材は、その表面が本保護膜で覆われているため、本保護膜と同様に、耐プラズマ性に優れる。

[0039] 以下、本部材が備える各部について、詳細に説明する。

[0040] 〈基材〉

基材は、少なくとも、イットリウム質保護膜（または、後述する下地層）が形成される表面を有する。この表面を、以下、便宜的に「成膜面」と呼ぶ場合がある。

[0041] 《材質》

基材の材質は、部材の用途等に応じて、適宜選択される。

基材は、例えば、カーボン（C）、セラミックスおよび金属からなる群から選ばれる少なくとも1種で構成される。

ここで、セラミックスは、例えば、ガラス（ソーダライムガラスなど）、石英、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、窒化アルミニウム（AlN）、コー

ジェライト、酸化イットリウム、炭化ケイ素（SiC）、Si含浸炭化ケイ素、窒化ケイ素（SiN）、サイアロンおよび酸窒化アルミニウム（AlON）からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

Si含浸炭化ケイ素は、Si単体を、加熱して熔融させ、炭化ケイ素（SiC）に含浸させることにより得られる。

金属は、例えば、アルミニウム（Al）およびアルミニウム（Al）を含有する合金からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0042] 《形状》

基材の形状としては、特に限定されず、例えば、平板状、リング状、ドーム状、凹状または凸状が挙げられ、部材の用途等に応じて、適宜選択される。

[0043] 《成膜面の表面粗さ》

基材の成膜面の表面粗さは、後述する理由から、算術平均粗さRaとして、 $1.0\mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下がより更に好ましく、 $0.08\mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以下がより特に好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以下が非常に好ましく、 $0.005\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

一方、基材の成膜面の表面粗さは、算術平均粗さRaとして、 $0.01\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

成膜面の表面粗さ（算術平均粗さRa）は、JIS B 0601：2001に準拠して測定する。

[0044] 《成膜面の最大長さ》

基材の成膜面の最大長さは、 30mm 以上が好ましく、 100mm 以上がより好ましく、 200mm 以上が更に好ましく、 300mm 以上がより更に好ましく、 500mm 以上が特に好ましく、 800mm 以上が非常に好ましく、 1000mm 以上が最も好ましい。

なお、「最大長さ」とは、成膜面が有する最大の長さを意味する。具体的

には、例えば、成膜面が平面視で円である場合はその直径であり、平面視でリングである場合はその外径であり、平面視で四角形である場合は最大の対角線の長さである。

一方、成膜面の最大長さは、例えば2000mm以下であり、1500mm以下が好ましい。

[0045] 図2は、リング状の基材5の半分を切り欠いて示す模式図である。

図2に示す基材5について、例えば、外径 D_1 が100mm、内径 D_2 が90mm、厚さ t が5mmである場合、その最大長さは100mmである。

基材5は、成膜面7を有するが、図2に示すように、最大長さ（外径 D_1 ）を規定する第一成膜面7aと、第一成膜面7aとは異なる第二成膜面7bと、を有していてもよい。

成膜面7の全面積に対する、第二成膜面7bの面積の割合は、例えば、60%以下である。

[0046] 図3は、別のリング状の基材5の断面の一部を示す模式図である。

図3に示すように、基材5は、複数の第二成膜面7bを有していてもよい。

[0047] 図4は、更に別のリング状の基材5の断面の一部を示す模式図である。

第一成膜面7aと第二成膜面7bとのなす角は、例えば、 $20^\circ \sim 120^\circ$ である。図4に示す基材5において、第一成膜面7aと、第一成膜面7aに接続する第二成膜面7bとのなす角は、約 30° である。

[0048] 〈下地層〉

上述したように、基材とイットリウム質保護膜との間には、1層以上の下地層が配置されていてもよい。

下地層を形成することにより、イットリウム質保護膜の引張応力が緩和されて圧縮応力が生じたり、イットリウム質保護膜の基材に対する密着性が増したりする。

[0049] 下地層の層数は、上限は特に限定されないが、5層以下が好ましく、4層以下がより好ましく、3層以下が更に好ましく、2層以下が特に好ましく、

1層が最も好ましい。

[0050] 下地層は、アモルファス膜または微結晶膜であることが好ましい。

[0051] 下地層は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Eu_2O_3 および Gd_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含有することが好ましい。

[0052] 基材とイットリウム質保護膜との間に、2層以上の下地層が配置される場合、下地層の酸化物は、隣接する下地層どうしで、互いに異なることが好ましい。

隣接する下地層どうしで酸化物が互いに異なる場合とは、具体的には、例えば、下地層1の酸化物が「 SiO_2 」、下地層2の酸化物が「 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 」、下地層3の酸化物が「 Al_2O_3 」である場合が挙げられる。

[0053] 下地層の厚さは、それぞれ、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

一方、下地層の厚さは、それぞれ、例えば $15\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

下地層の厚さは、イットリウム質保護膜の厚さと同様に測定する。

[0054] 〈部材の用途〉

本部材は、例えば、半導体デバイス製造装置（プラズマエッチング装置、プラズマCVD装置など）の内部において、天板などの部材として使用される。

ただし、本部材の用途はこれに限定されない。

[0055] [イットリウム質保護膜および部材の製造方法]

次に、本実施形態のイットリウム質保護膜を製造する方法（以下、「本製造方法」ともいう）を説明する。本製造方法は、上述した本部材を製造する方法でもある。

[0056] 本製造方法は、いわゆる、イオンアシスト蒸着（IAD）法である。

概略的には、真空中において、イオンを照射しながら、蒸発源（ Y_2O_3 ）を蒸発させて基材に付着させることにより、 Y_2O_3 を含有するイットリウム

質保護膜を形成する。

[0057] 本製造方法によれば、イットリウム質保護膜を、非常に緻密に形成できる。すなわち、得られるイットリウム質保護膜は、気孔率が小さい。また、結晶子サイズも小さい。

[0058] ところで、イットリウム質保護膜は、厚さが増すほど、クラックが入りやすい。

また、成膜面が大面積化することにより、その成膜面に形成されるイットリウム質保護膜も大面積化する。その場合も、イットリウム質保護膜にはクラックが入りやすい。

[0059] しかし、本製造方法によれば、緻密で硬いイットリウム質保護膜が得られる。

更に、下地層を形成する場合は、イットリウム質保護膜の引張応力が緩和される。

このため、本製造方法により得られるイットリウム質保護膜は、厚さが増したり大面積化したりしても、クラックが入りにくい。

[0060] また、基材の成膜面の表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）は、上述した範囲が好ましい。これにより、形成されるイットリウム質保護膜は、より緻密で硬くなり、かつ、クラックが入りにくい。

[0061] なお、溶射法、エアロゾルデポジション（AD）法、イオンプレーティング（IP）法などの方法では、得られるイットリウム質保護膜に気孔が多く残存しやすい。

[0062] 〈装置構成〉

本製造方法を、図5に基づいて、より詳細に説明する。

図5は、イットリウム質保護膜の製造に用いる装置を示す模式図である。

図5に示す装置は、チャンバ11を有する。チャンバ11の内部は、真空ポンプ（図示せず）を駆動して排気することにより、真空にできる。

チャンバ11の内部には、るつぼ12およびるつぼ13と、イオンガン14とが配置され、これらの上方には、ホルダ17が配置されている。

ホルダ 17 は、支持軸 16 と一体化しており、支持軸 16 の回転に伴い回転する。ホルダ 17 の周囲には、ヒータ 15 が配置されている。

ホルダ 17 には、上述した基材 5 が、その成膜面を下方に向けた状態で保持されている。ホルダ 17 に保持された基材 5 は、ヒータ 15 によって加熱されながら、ホルダ 17 の回転に伴い、回転する。

更に、チャンバ 11 には、水晶式膜厚モニタ 18 および水晶式膜厚モニタ 19 が取り付けられている。

[0063] 〈イットリウム質保護膜の形成〉

図 5 に示す装置において、基材 5 にイットリウム質保護膜（図 5 には図示せず）を形成する場合について説明する。

まず、るつぼ 12 およびるつぼ 13 の一方または両方に蒸発源 Y_2O_3 を充填する。

ホルダ 17 に基材 5 を保持させてから、チャンバ 11 の内部を排気して真空にする。

次いで、ヒータ 15 を駆動させながら、ホルダ 17 を回転させる。これにより、基材 5 を加熱しながら回転させる。

この状態において、イオンアシスト蒸着を実施して、基材 5 に成膜する。

すなわち、イオンガン 14 からイオン（イオンビーム）を照射しながら、るつぼ 12 およびるつぼ 13 の一方または両方に充填された蒸発源 Y_2O_3 を蒸発させる。

イオンガン 14 が照射するイオンは、酸素、アルゴン、ネオン、クリプトンおよびキセノンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素のイオンが好ましい。

蒸発源は、電子ビーム（図示せず）を照射することにより、溶融および蒸発させる。

こうして、基材 5（の成膜面）に、蒸発した蒸発源が付着し、イットリウム質保護膜が形成される。

[0064] 《チャンバ内圧力》

成膜は真空中で実施するが、具体的には、チャンバ11の内部の圧力は、 $6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下が好ましく、 $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下がより好ましく、 $3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下が更に好ましい。

一方、チャンバ11の内部の圧力は、 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 超が好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以上が好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以上がより好ましい。

[0065] 《基材の温度》

成膜中、ヒータ15によって加熱される基材5の温度は、 200°C 以上が好ましく、 250°C 以上がより好ましい。

一方、この温度は、 400°C 以下が好ましく、 350°C 以下がより好ましい。

[0066] 《成膜速度》

あらかじめ、るつぼ12およびるつぼ13の蒸発源が蒸発して膜が形成される速度（成膜速度）を、それぞれ、水晶式膜厚モニタ18および水晶式膜厚モニタ19を用いてモニタリングする。

成膜速度は、蒸発源に照射する電子ビームの条件や、イオンガン14のイオンビームの条件（電流値、電流密度など）を制御することによって、調整される。

イットリウム質保護膜の成膜中は、各蒸発源の成膜速度（単位： nm/min ）を、所望の値に調整する。

[0067] 蒸発源 Y_2O_3 の成膜速度は、 $1 \text{ nm}/\text{min}$ 以上が好ましく、 $1.5 \text{ nm}/\text{min}$ 以上がより好ましく、 $2 \text{ nm}/\text{min}$ 以上が更に好ましい。

蒸発源 Y_2O_3 の成膜速度は、 $20 \text{ nm}/\text{min}$ 以下が好ましく、 $15 \text{ nm}/\text{min}$ 以下がより好ましく、 $10 \text{ nm}/\text{min}$ 以下が更に好ましい。

[0068] 《イオン照射の条件》

イオンガン14と基材5との距離は、 700 mm 以上が好ましく、 900 mm 以上がより好ましい。一方、この距離は、 1500 mm 以下が好ましく、 1300 mm 以下がより好ましい。

イオンビームの電流値は、 1000 mA 以上が好ましく、 1500 mA 以

上がより好ましい。一方、イオンビーム電流値は、3000 mA以下が好ましく、2500 mA以下がより好ましい。

[0069] イオンビーム電流密度は、得られるイットリウム質保護膜がより硬くなるという理由から、 $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上が好ましく、 $65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上がより好ましく、 $75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上が更に好ましく、 $77 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上が特に好ましい。

一方、イオンビーム電流密度は、 $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下が更に好ましい。

[0070] 〈下地層の形成〉

イットリウム質保護膜を形成する前に、基材5の成膜面に、上述した下地層（例えば、下地層1、下地層2および下地層3）を形成することが好ましい。

下地層は、イットリウム質保護膜と同様に、イオンアシスト蒸着を実施して形成する。

例えば、 Al_2O_3 からなる下地層を形成する場合は、るつぼ12およびるつぼ13の一方または両方に蒸発源として Al_2O_3 を充填し、イオンガン14からイオン（イオンビーム）を照射しながら、蒸発源を蒸発させて、基材5の成膜面に付着させる。

下地層を形成する際の条件は、イットリウム質保護膜を形成する際の条件に準ずる。

[0071] ところで、基材は、結晶水を含む場合がある。

例えば、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）製の基材を、室温から昇温させると、 520°C 付近に、酸化アルミニウムの低温安定相（例えばペーマイトγアルミナ）である水和物に起因する結晶水の発生が観測される。

基材の結晶水に起因する水分が、形成されるイットリウム質保護膜に含まれると、イットリウム質保護膜の水素原子数は増加しやすい。

[0072] そこで、蒸発源 Y_2O_3 を基材の成膜面に付着させる（つまり、イットリウ

ム質保護膜を形成する)前に、基材の成膜面に下地層を形成する。

これにより、基材の少なくとも成膜面が覆われるため、基材の結晶水が、形成されるイットリウム質保護膜に含まれにくくなり、ひいては、イットリウム質保護膜の水素原子数が減少するので、好ましい。

[0073] 〈基材の事前加熱〉

下地層の形成と同様に、基材の結晶水がイットリウム質保護膜に含まれにくくなるという理由から、蒸発源 Y_2O_3 を基材の成膜面に付着させる(つまり、イットリウム質保護膜を形成する)前に、基材を高温で加熱(事前加熱)することが好ましい。

事前加熱の温度は、 $300^{\circ}C$ 以上が好ましく、 $400^{\circ}C$ 以上がより好ましく、 $450^{\circ}C$ 以上が更に好ましく、 $500^{\circ}C$ 以上が特に好ましい。

一方、事前加熱の温度は、例えば $800^{\circ}C$ 以下であり、 $750^{\circ}C$ 以下が好ましく、 $700^{\circ}C$ 以下がより好ましい。

[0074] 事前加熱の時間は、 60 分以上が好ましく、 120 分以上がより好ましく、 240 分以上が更に好ましく、 480 分以上が特に好ましい。

一方、事前加熱の時間は、 1200 分以下が好ましく、 1000 分以下がより好ましく、 800 分以下が更に好ましく、 600 分以下が特に好ましい。

[0075] 事前加熱の雰囲気は、例えば、大気雰囲気である。

実施例

[0076] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施例に限定されない。

以下、例1～例27、例30～例31および例39～例42が実施例であり、例28～例29、例32～例33および例37～例38が比較例であり、例34～例36が参考例である。

[0077] 〈例1〉

図5に基づいて説明した装置を用いて、下記表1に示す条件にて、イットリウム質保護膜(保護膜)を製造した。

[0078] 基材として、酸化アルミニウム (Al_2O_3) からなり、直径 (最大長さ) が下記表 1 に示す値である成膜面を有する円形状の基材 (厚さ: 10 mm) を用いた。

この基材を、チャンバ内のホルダに保持させた状態で、大気雰囲気下で、事前加熱した。事前加熱の温度は下記表 1 に示す温度 (単位: $^{\circ}C$) とし、事前加熱の時間は 600 分間とした。基材を事前加熱しなかった場合は、事前加熱の温度の欄に「-」を記載した。

[0079] 次に、下記表 1 に示す製造条件にて、基材の成膜面に、下記表 1 に示す下地層およびイットリウム質保護膜 (保護膜) を形成した。

下記表 1 に記載しない製造条件として、イオンガンから酸素 (O) イオンを照射し、イオンガンと基材との距離は 1100 mm、イオンビームの電流値は 2000 mA とした。

[0080] 図 6 は、例 1 のイットリウム質保護膜の XRD パターンである。

図 6 に示すように、例 1 のイットリウム質保護膜においては、 28° 付近に、立法晶構造の最稠密面である (222) 面が優先配向していることが分かる。

[0081] 例 1 のイットリウム質保護膜を、SEM を用いて、50000 倍の倍率で観察した。

図 7 は、例 1 のイットリウム質保護膜の表面 SEM 写真である。図 8 は、例 1 のイットリウム質保護膜の断面 SEM 写真である。

図 7 および図 8 に示すように、例 1 のイットリウム質保護膜は、非常に緻密であり、平滑性に優れることがうかがえる。また、粒径が均一であることも分かる。

[0082] 〈例 2 ~ 例 33〉

例 2 ~ 例 33 では、例 1 から 1 つまたは 2 つ以上の条件を変更した。それ以外は、例 1 と同様にして、イットリウム質保護膜 (保護膜) を製造した。

概略的には、例えば、以下のとおりである。なお、各例においては、以下の記載以外にも、例 1 から変更している場合がある。

- [0083] 例2では、イオンビーム電流密度を、例1から変更した。
例3～例6では、下地層の層数および／または組成を、例1から変更した。
例7～例10では、下地層を形成しなかった。
- [0084] 例11～例20では、基材および／または下地層を、例1から変更した。
なお、例13では、基材（ガラス）として、市販品のソーダライムガラスを使用した。
例15では、アルミニウム単結晶からなる基材の一面側を、アルマイト処理し、その後に研磨処理することにより、 Al_2O_3 からなる下地層とした。この下地層を、下記表1では「アルマイト」と記載した。
例16では、アルミニウム製の基材の一面側を、シュウ酸を用いて陽極酸化することにより、 Al_2O_3 からなる下地層とした。この下地層を、下記表1では「陽極酸化層」と記載した。
- [0085] 例21～例22では、保護膜の厚さを、例1から変更した。
例23～例24では、成膜面の面積を、例1から変更した。
例25～例29では、チャンバ内圧力を、例1から変更した。なお、例28の保護膜はアモルファスであった（このため、「配向度」の欄には「－」を記載した）。
例30～例31では、成膜速度を、例1から変更した。
例32～例33では、成膜面の表面粗さ（Ra）を、例1から変更した。
- [0086] 〈例34～例36〉
例34では、サファイアを保護膜とした。
例35では、金属アルミニウムを保護膜とした。
例36では、石英を保護膜とした。
- [0087] 〈例37～例38〉
例37では、IAD法ではなく、IP法を用いて、 Y_2O_3 の保護膜を形成した。
例38では、IAD法ではなく、CVD法を用いて、 Y_2O_3 の保護膜を形

成した。

[0088] 〈例39～例42〉

例39～例42では、基材を事前加熱しなかった以外は、それぞれ、例7、例1、例3および例26と同様にして、保護膜を形成した。

[0089] 〈保護膜の物性〉

各例の保護膜について、上述した方法に基づいて、水素原子数、ビッカース硬さ、気孔率、結晶子サイズ、配向度、厚さ、および、圧縮応力を求めた。結果を下記表1に示す。

なお、圧縮応力については、数値をマイナスで記載している。

[0090] 〈エッチング量〉

各例の保護膜について、イオンエッチングおよび／またはラジカルエッチングを施して、耐プラズマ性を評価した。

[0091] 具体的には、まず、保護膜における10mm×5mmの面を鏡面加工し、鏡面加工した面（「試験面」という）の一部にカプトンテープを貼ってマスキングした。

次いで、CCP型のプラズマエッチング装置を用いて、圧力10Pa、RFパワー600Wの条件下で、後述するガス中で放電することによりプラズマを生成させ、生成したプラズマに試験面を曝す試験（曝露試験）を実施した。

[0092] イオンエッチングでは、CF₄ガス（流量：100sccm）およびO₂ガス（流量：100sccm）を用いて、放電（プラズマの生成）を実施し、プラズマ中にCF₄のイオンを発生させた。

ラジカルエッチングでは、CF₄ガス（流量：100sccm）、Arガス（流量：50sccm）およびO₂ガス（流量：100sccm）を用いて、放電（プラズマの生成）を実施し、プラズマ中にFのラジカルを発生させた。

[0093] 15分間の放電（プラズマの生成）を5回繰り返し、合計150分間の曝露試験を実施した。こうして、試験面の非マスキング部をエッチングした。

その後、触針式表面形状測定機（アルバック社製、D e c t a k 1 5 0）を用いて、試験面のマスキング部と非マスキング部とに生じた段差を測定することにより、エッチング量を求めた。結果を下記表1に示す。

なお、イオンエッチングまたはラジカルエッチングを実施しなかった場合は、下記表1に「－」を記載した。

[0094] エッチング量（単位：nm）が小さいほど、耐プラズマ性に優れると評価できる。

具体的には、エッチング量（イオンエッチング量、ラジカルエッチング量）が200nm以下であれば、耐プラズマ性に優れると評価できる。

[0095] 〈外観〉

形成された保護膜の外観を目視し、クラック（シワを含む。以下同様）の発生の有無を確認した。

1. 0mm以上のクラックが発生していた場合は「有り」を、1.0mm未満のクラックが発生していた場合は「軽微」を、クラックが発生していなかった場合は「無し」を、下記表1に記載した。「軽微」または「無し」であれば、外観に優れると評価できる。

なお、「軽微」の場合、保護膜のエッジ面に微細クラックが発生していたものの、保護膜の中央部にはクラックは発生していなかった。

[0096]

表1(その2)

製造条件		例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28	
チャンバ内圧力 [Pa]		1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}	
	基材の温度 [°C]	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	
蒸着源 成膜速度 [nm/min]	Y ₂ O ₃	2.1	3.42	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	1.9	2.1	2.5	4.0	
イオンビーム電流密度 [μA/cm ²]		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	78	75	
基材	素材	Al	Al	AlN	AlN	AlN	AlN	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	事前加熱の温度 [°C]	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550
	成膜面積 [cm ²]	0.03	0.09	0.03	0.05	0.1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.11	0.11	0.19	0.02
	面最大長さ [mm]	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	9503.0	9503.0	314.2	314.2	17670.9	9503.0	314.2	314.2	314.2	314.2
下地層	組成	アルミナ作 陽極酸化層	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
	厚さ [μm]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	1	-	1	1	
	組成	-	Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	Al ₂ O ₃ +SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-
保護層	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
水素原子数 [×10 ²¹ 個/cm ³]	水素原子数	2.1	2.2	2.0	2.0	2.0	0.2	0.8	2.1	2.1	2.6	1.2	2.6	1.5	2.2	
	ヒッカース硬さ [HV]	1322	1187	1267	1234	1189	1326	1330	1222	1315	1283	1250	1310	1364	420	
	気孔率 [体積%]	0.05	0.33	0.05	0.11	0.18	0.05	0.08	0.07	0.18	0.44	0.06	0.05	0.05	0	
	結晶サイズ [nm]	8.8	13.6	12.3	12.1	12.4	8.8	18.2	7.8	12.1	8.8	8.8	12	14	7.9	
	配向度 [%]	88.2	79.6	84.9	80.1	74.8	84.8	82.7	95.2	88.9	87.9	78.4	77.5	67.3	-	
	厚さ [μm]	15.2	11.1	10.3	10.2	10.3	15.3	204.1	1.4	10.4	10.4	10.4	15.2	15.2	15.4	12.4
圧縮応力 [MPa]	圧縮応力 [MPa]	-1216	-1173	-1091	-1044	-1032	-1211	-1442	-1034	-1275	-1422	-1275	-1688	-1620	-411	
	イオンエンタング量 [nm]	77	83	69	69	73	75	65	70	66	103	71	106	69	234	
	ファンデルワールス量 [nm]	-	-	95	97	102	94	97	94	97	121	82	89	86	-	
外観	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	軽微	無し	無し	無し	有り	

表 1(その3)

	例29	例30	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38	例39	例40	例41	例42
製造条件	チャンバ内圧力 [Pa]	7×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	-	-	-	-	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-4}
	基材の温度 [°C]	300	300	300	300	300	-	-	-	-	300	300	300	300
	蒸着源 Y ₂ O ₃ 成膜速度 [nm/min]	2.1	3.6	1.9	2.1	2.1	-	-	-	-	-	3.42	3.42	3.42
基材	イオン電流密度 [μA/cm ²]	70	80	80	85	80	-	-	-	-	80	80	80	80
	素材	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	-	Al ₂ O ₃	石英	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	事前加熱の温度 [°C]	550	550	550	550	550	-	-	-	550	550	-	-	-
成膜面	Ra [μm]	0.02	0.11	0.11	1.0	1.5	0.091	-	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.11
	面積 [cm ²]	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2
	最大長さ [mm]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
下地層	組成	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	Al ₂ O ₃	SiO ₂	-
	厚さ [μm]	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	1	0.5	-
	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Al ₂ O ₃ +SiO ₂	-
保護膜	厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	水素原子数 [×10 ² 個/cm ²]	3.0	2.4	1.9	2.2	2.1	-	-	5.2	6.7	4.4	3.2	3.1	3.9
	ヒックス硬さ [HV]	685	1145	1288	494	494	-	-	780	560	1410	1432	1429	1298
保護膜	気孔率 [体積%]	1.2	0.05	0.05	1.57	1.57	0	0	0.21	0.87	0.38	0.09	0.08	0.09
	結晶子サイズ [nm]	10	8.8	8.8	11.2	11.8	-	-	7.1	7.9	8.5	7.8	8.4	11.6
	配向度 [%]	67.2	75.6	77.3	33.1	23.8	-	-	48.3	55.2	86.9	90.4	91.2	77.6
	厚さ [μm]	18.5	14.3	14.6	12.2	12.2	-	-	9.4	7.1	13.3	15.3	15.3	15.2
	圧縮応力 [MPa]	-587	-412	-1591	-1547	-1682	-	-	-1560	-569	-1139	-1239	-1244	-1567
	イオンエッチング量 [nm]	224	99	97	135	168	781	845	1620	247	256	174	139	131
デシカルエッチング量 [nm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	109
外観	無し	無し	軽微	有り	有り	-	-	-	無し	有り	無し	無し	無し	無し

[0097] 〈評価結果まとめ〉

上記表 1 に示すように、例 1～例 27 および例 30～例 31 のイットリウム質保護膜は、耐プラズマ性および外観に優れることが分かった。これに対して、例 28～例 29、例 32～例 33 および例 37～例 38 のイットリウム質保護膜は、耐プラズマ性および外観の少なくともいずれかが不十分であった。

[0098] 以下、いくつかの例について、解説する。

例 2：イオンビーム電流密度を小さくしたことにより、保護膜の圧縮応力は低下した。

例 8～例 10：成膜面の表面粗さが大きくなるに従い、保護膜の圧縮応力が低下した。

例 12：成膜速度を上げたため、イオン照射の効果が小さくなり、保護膜の圧縮応力は低下した。

例 13：基材としてソーダライムガラスを用いた例であり、基材の温度を下げたことにより、保護膜の圧縮応力は低下した。

例 26～例 27：成膜時のチャンバ内圧力を下げたため、平均自由行程が長くなり、照射イオンと粒子（蒸発源）との衝突による運動エネルギーが大きくなるため、保護膜の圧縮応力は増大した。

例 28：成膜速度を上げたため、イオン照射の効果が小さくなり、保護膜の圧縮応力は低下した。

例 29：イオンビーム電流密度を小さくしたことにより、保護膜の圧縮応力は低下した。

例 30：蒸着源の温度を下げたため、結晶成長が遅くなり、保護膜の圧縮応力は低下した。

例 31：成膜時のチャンバ内圧力を下げ、更に、成膜速度を下げたため、イオン照射の効果が大きくなり、保護膜の圧縮応力は増大した。

例 32～例 33：成膜時のチャンバ内圧力を下げたため、平均自由行程が長くなり、照射イオンと粒子（蒸発源）との衝突による運動エネルギーが大

きくなるため、保護膜の圧縮応力は増大した。

例39～例42：基材を事前加熱しなかったため、それぞれ、基材を事前加熱した例7、例1、例3および例26と比較して、保護膜の水素原子数が増大した。

なお、2022年8月19日に出願された日本特許出願2022-131021号および2022年11月1日に出願された日本特許出願2022-175428号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

符号の説明

- [0099] 1、2、3：下地層
4：イットリウム質保護膜
5：基材
6：部材
7：成膜面
7a：第一成膜面
7b：第二成膜面
11：チャンバ
12、13：るつぼ
14：イオンガン
15：ヒータ
16：支持軸
17：ホルダ
18、19：水晶式膜厚モニタ

請求の範囲

- [請求項1] 酸化イットリウムを含有し、
気孔率が0.5体積%未満であり、
ビッカース硬さが800HV以上である、イットリウム質保護膜。
- [請求項2] 厚さが0.3 μm 以上である、請求項1に記載のイットリウム質保護膜。
- [請求項3] 厚さが15 μm 以下である、請求項1に記載のイットリウム質保護膜。
- [請求項4] 結晶子サイズが40nm以下である、請求項1に記載のイットリウム質保護膜。
- [請求項5] 結晶子サイズが6nm以上である、請求項1に記載のイットリウム質保護膜。
- [請求項6] Y_2O_3 の(222)面の配向度が50%以上である、請求項1に記載のイットリウム質保護膜。
- [請求項7] 水素原子数が 5.0×10^{21} 個/ cm^3 以下である、請求項1に記載のイットリウム質保護膜。
- [請求項8] 圧縮応力が100~1700MPaである、請求項1に記載のイットリウム質保護膜。
- [請求項9] 基材と、
前記基材の表面である成膜面に配置された、請求項1~8のいずれか1項に記載のイットリウム質保護膜と、を有する部材。
- [請求項10] 前記基材が、カーボン、セラミックスおよび金属からなる群から選ばれる少なくとも1種で構成され、
前記セラミックスが、ガラス、石英、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、コーゼライト、酸化イットリウム、炭化ケイ素、Si含浸炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロンおよび酸窒化アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、
前記金属が、アルミニウムおよびアルミニウムを含有する合金から

なる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項9に記載の部材。

[請求項11] 前記基材が、酸化アルミニウムで構成される、請求項9に記載の部材。

[請求項12] 前記基材が、石英で構成される、請求項9に記載の部材。

[請求項13] 前記成膜面の表面粗さが、算術平均粗さ R_a で、 $1.0\mu\text{m}$ 未満である、請求項9に記載の部材。

[請求項14] 前記成膜面の表面粗さが、算術平均粗さ R_a で、 $0.01\mu\text{m}$ 以上である、請求項9に記載の部材。

[請求項15] 前記成膜面の最大長さが 30mm 以上である、請求項9に記載の部材。

[請求項16] 前記基材と前記イットリウム質保護膜との間に、1層以上の下地層を有し、

前記下地層は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Eu_2O_3 および Gd_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含有する、請求項9に記載の部材。

[請求項17] 前記基材と前記イットリウム質保護膜との間に、2層以上の前記下地層を有し、

前記酸化物は、隣接する前記下地層どうしで互いに異なる、請求項16に記載の部材。

[請求項18] 前記基材が、前記成膜面として、最大長さを規定する第一成膜面と、前記第一成膜面とは異なる第二成膜面と、を有し、

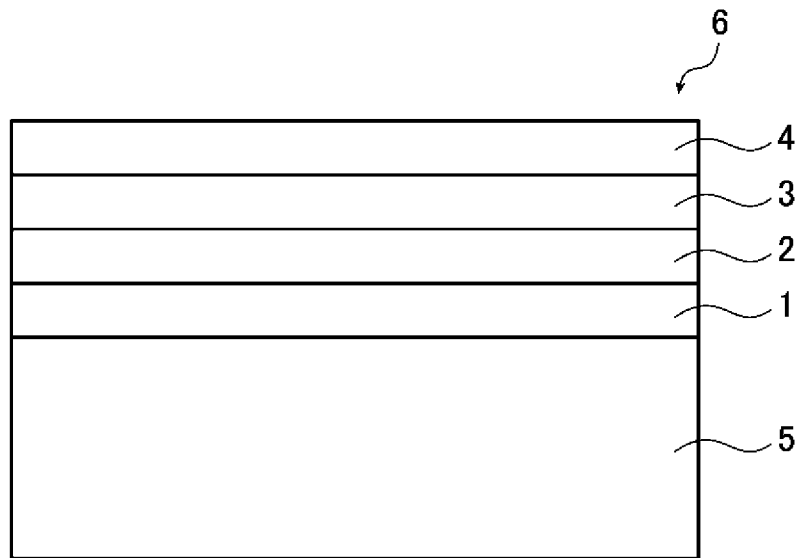
前記第一成膜面と前記第二成膜面とのなす角が、 $20^\circ \sim 120^\circ$ であり、

前記成膜面の全面積に対する前記第二成膜面の面積の割合が、 60% 以下である、請求項9に記載の部材。

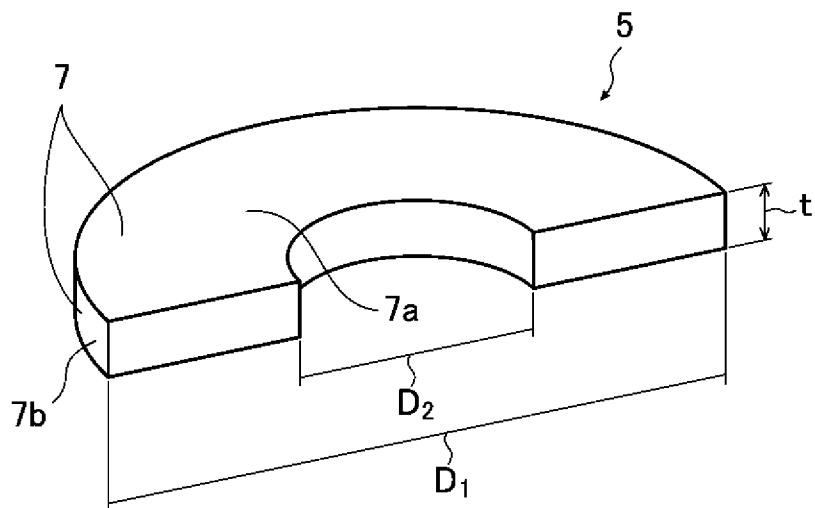
[請求項19] プラズマエッチング装置またはプラズマCVD装置の内部で使用される、請求項9に記載の部材。

- [請求項20] 請求項1～8のいずれか1項に記載のイットリウム質保護膜を製造する方法であって、真空中において、酸素、アルゴン、ネオン、クリプトンおよびキセノンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のイオンを照射しながら、蒸発源を蒸発させて基材に付着させ、
前記蒸発源として、 Y_2O_3 を用いる、イットリウム質保護膜の製造方法。
- [請求項21] 前記蒸発源を前記基材に付着させる前に、
前記基材を $300^{\circ}C$ 以上で加熱する、請求項20に記載のイットリウム質保護膜の製造方法。
- [請求項22] 前記蒸発源を前記基材に付着させる前に、
前記基材の表面に、1層以上の下地層を形成し、
前記下地層は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Eu_2O_3 および Gd_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含有する、請求項20に記載のイットリウム質保護膜の製造方法。

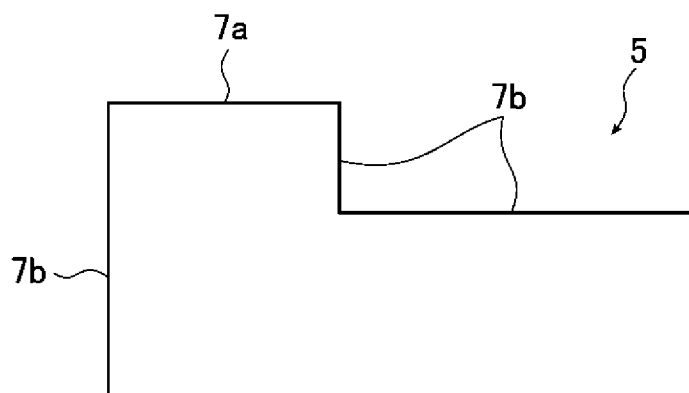
[図1]



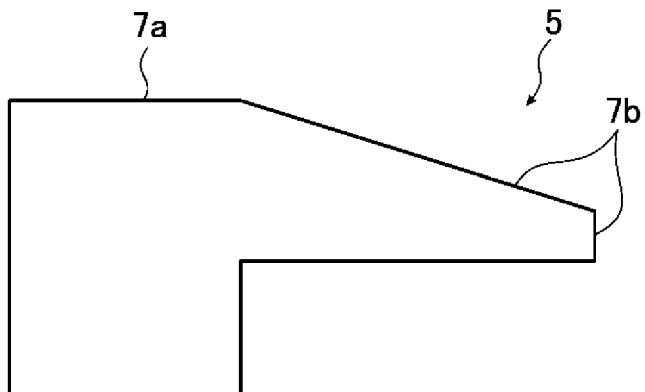
[図2]



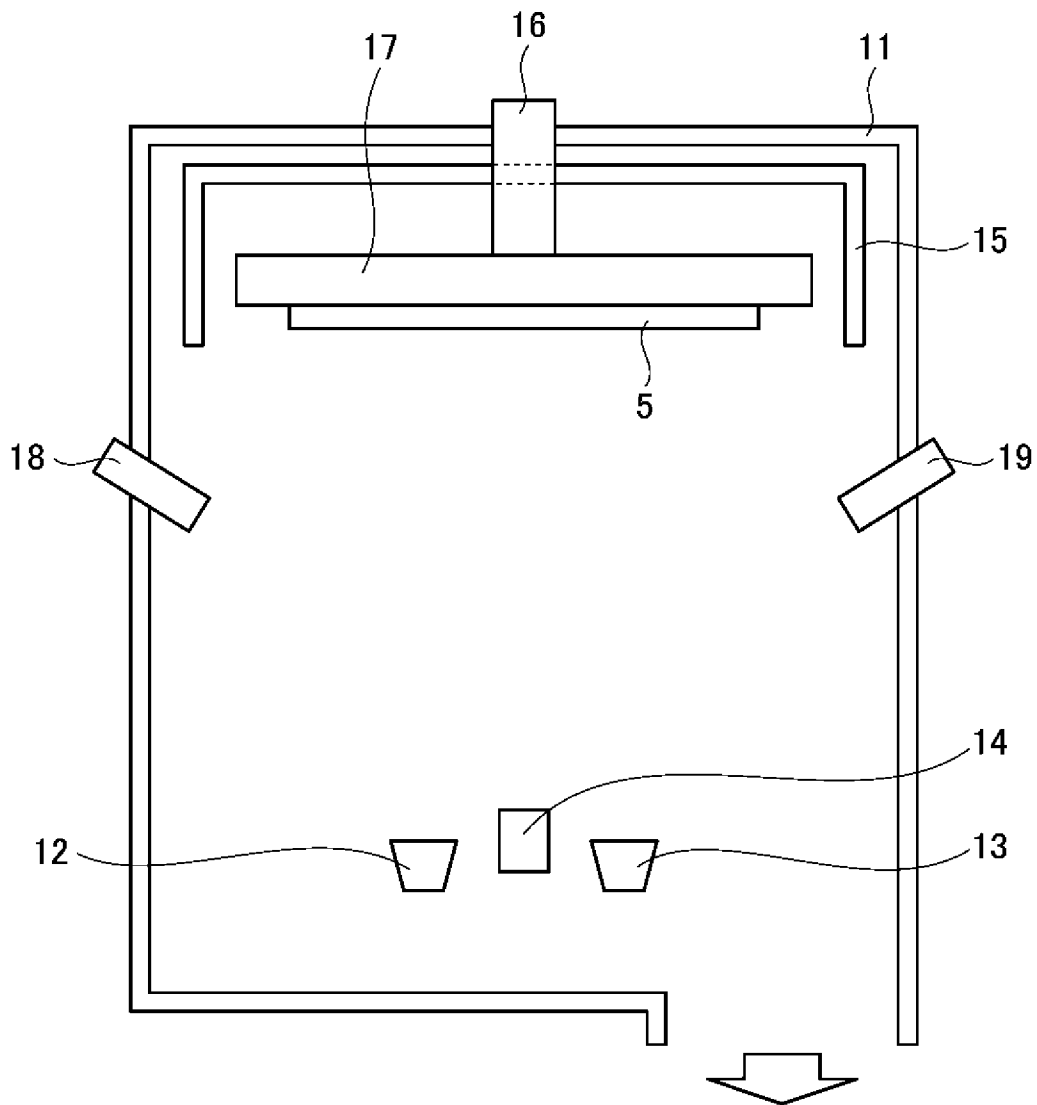
[図3]



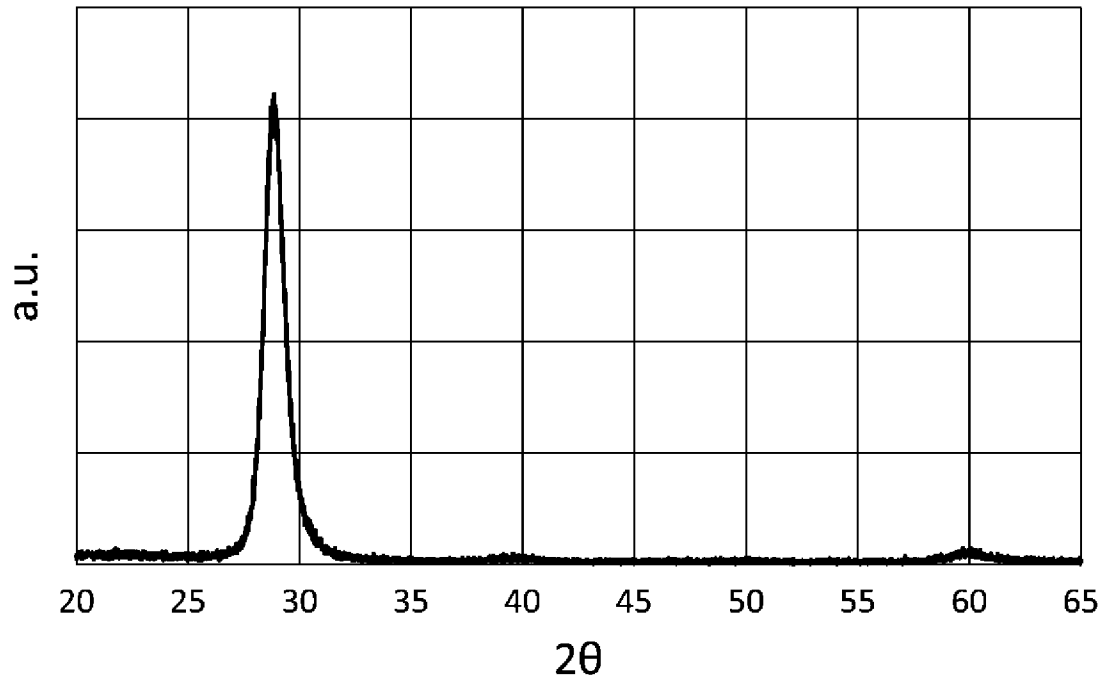
[図4]



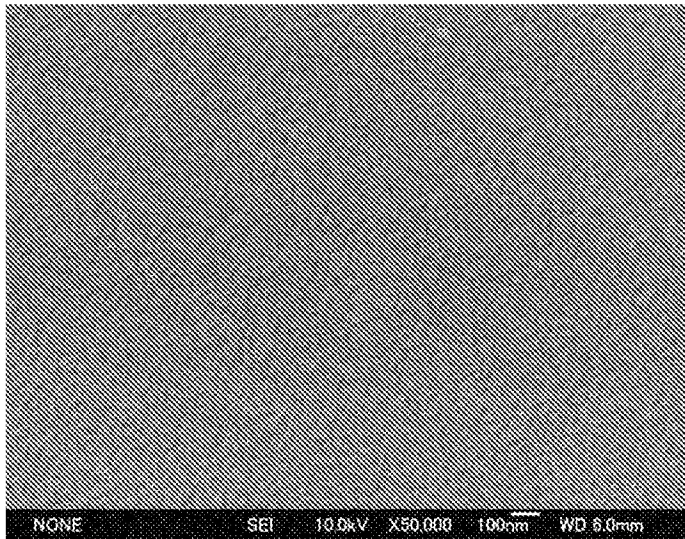
[図5]



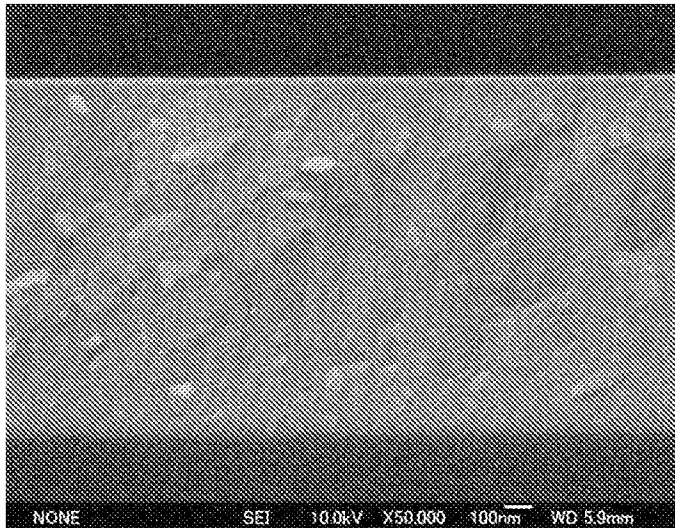
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>C23C 14/08(2006.01)i; C01F 17/218(2020.01)i; C23C 14/22(2006.01)i; C23C 14/48(2006.01)i; C25D 11/18(2006.01)i; H01L 21/3065(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i</p> <p>FI: C23C14/08 J; C01F17/218; C23C14/08 N; C23C14/22 A; C23C14/48 D; C25D11/18 312; H01L21/302 101G; H01L21/31 C</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C23C4/00-28/04; C30B1/00-35/00; C04B41/80-41/91; C01F17/218; C25D11/18-11/24; H01L21/00-21/98		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	清原正勝, 低発塵性コーティング技術, J. Vac. Soc. Jpn. 2010, vol. 53, no. 10, pp. 573-577, (KIYOHARA, Masakatsu. A New Plasma Resistant Coating Reducing Particle Generations.)	1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19
Y		11, 13, 14, 16, 17
A		6, 20-22
X	JP 2007-131943 A (TOTO LTD.) 31 May 2007 (2007-05-31) claim 1, paragraphs [0001], [0008]-[0036]	1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19
Y		1-5, 7-19
A		6, 20-22
X	US 2018/0371634 A1 (KANG, Dong Won) 27 December 2018 (2018-12-27) paragraphs [0001], [0044]-[0049]	1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19
Y		11, 13, 14, 16, 17
A		6, 20-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
05 September 2023		19 September 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		
		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022986

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-227190 A (TOTO LTD.) 25 September 2008 (2008-09-25) claims 1, 3-5, paragraphs [0001], [0022], [0025], [0055]-[0084]	11, 13, 14
Y	JP 2001-240482 A (KYOCERA CORP.) 04 September 2001 (2001-09-04) claims, paragraphs [0001], [0014], [0017], [0021], [0026], [0029], [0054], [0072]	16, 17
Y	JP 2007-162099 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 28 June 2007 (2007-06-28) paragraphs [0062], [0069]	1-5, 7-19
A	WO 2019/044850 A1 (SHIBAURA INST. OF TECHNOLOGY) 07 March 2019 (2019-03-07) entire text	1-22
A	JP 2013-136814 A (FUJIMI INC.) 11 July 2013 (2013-07-11) entire text	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/022986

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007-131943	A	31 May 2007	US 2009/0233126 A1 claim 1, paragraphs [0001], [0005]-[0057]	
				WO 2007/043520 A1	
				CN 101283118 A	
				KR 10-2008-0044335 A	
				TW 200734485 A	
US	2018/0371634	A1	27 December 2018	CN 109137026 A	
				KR 10-1815810 B1	
JP	2008-227190	A	25 September 2008	(Family: none)	
JP	2001-240482	A	04 September 2001	(Family: none)	
JP	2007-162099	A	28 June 2007	US 2007/0141347 A1 paragraphs [0071], [0076]	
				EP 1798305 A1	
				CN 1982051 A	
WO	2019/044850	A1	07 March 2019	US 2020/0208253 A1 entire text	
JP	2013-136814	A	11 July 2013	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C23C 14/08(2006.01)i; C01F 17/218(2020.01)i; C23C 14/22(2006.01)i; C23C 14/48(2006.01)i; C25D 11/18(2006.01)i; H01L 21/3065(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i FI: C23C14/08 J; C01F17/218; C23C14/08 N; C23C14/22 A; C23C14/48 D; C25D11/18 312; H01L21/302 101G; H01L21/31 C</p>																																
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C23C4/00-28/04; C30B1/00-35/00; C04B41/80-41/91; C01F17/218; C25D11/18-11/24; H01L21/00-21/98</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																						
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																															
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																															
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																															
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>清原 正勝, 低発塵性コーティング技術, J. Vac. Soc. Jpn., 2010, Vo. 53, No. 10, P. 573-577 P. 573-576</td> <td>1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>11, 13, 14, 16, 17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6, 20-22</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2007-131943 A (東陶機器株式会社) 31.05.2007 (2007 - 05 - 31) 請求項1, [0001], [0008]-[0036]</td> <td>1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-5, 7-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6, 20-22</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2018/0371634 A1 (KANG, Dong Won) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27) [0001], [0044]-[0049]</td> <td>1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>11, 13, 14, 16, 17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6, 20-22</td> </tr> </tbody> </table>			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	清原 正勝, 低発塵性コーティング技術, J. Vac. Soc. Jpn., 2010, Vo. 53, No. 10, P. 573-577 P. 573-576	1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19	Y		11, 13, 14, 16, 17	A		6, 20-22	X	JP 2007-131943 A (東陶機器株式会社) 31.05.2007 (2007 - 05 - 31) 請求項1, [0001], [0008]-[0036]	1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19	Y		1-5, 7-19	A		6, 20-22	X	US 2018/0371634 A1 (KANG, Dong Won) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27) [0001], [0044]-[0049]	1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19	Y		11, 13, 14, 16, 17	A		6, 20-22
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	清原 正勝, 低発塵性コーティング技術, J. Vac. Soc. Jpn., 2010, Vo. 53, No. 10, P. 573-577 P. 573-576	1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19																														
Y		11, 13, 14, 16, 17																														
A		6, 20-22																														
X	JP 2007-131943 A (東陶機器株式会社) 31.05.2007 (2007 - 05 - 31) 請求項1, [0001], [0008]-[0036]	1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19																														
Y		1-5, 7-19																														
A		6, 20-22																														
X	US 2018/0371634 A1 (KANG, Dong Won) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27) [0001], [0044]-[0049]	1-5, 7-10, 12, 15, 18, 19																														
Y		11, 13, 14, 16, 17																														
A		6, 20-22																														
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																																
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																																
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.09.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.09.2023</p>																															
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>末松 佳記 4G 3443</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3465</p>																															

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2008-227190 A (T O T O株式会社) 25.09.2008 (2008 - 09 - 25) 請求項1, 3-5, [0001], [0022], [0025], [0055]-[0084]	11, 13, 14
Y	JP 2001-240482 A (京セラ株式会社) 04.09.2001 (2001 - 09 - 04) 請求項1, [0001], [0014], [0017], [0021], [0026], [0029], [0054], [0072]	16, 17
Y	JP 2007-162099 A (トヨタ自動車株式会社) 28.06.2007 (2007 - 06 - 28) [0062], [0069]	1-5, 7-19
A	WO 2019/044850 A1 (学校法人 芝浦工業大学) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 全文	1-22
A	JP 2013-136814 A (株式会社フジミインコーポレーテッド) 11.07.2013 (2013 - 07 - 11) 全文	1-22

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/022986

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2007-131943	A	31.05.2007	US	2009/0233126	A1	
					請求項1, [0001], [0005]-		
					[0057]		
				WO	2007/043520	A1	
				CN	101283118	A	
				KR	10-2008-0044335	A	
				TW	200734485	A	
US	2018/0371634	A1	27.12.2018	CN	109137026	A	
				KR	10-1815810	B1	
JP	2008-227190	A	25.09.2008	(ファミリーなし)			
JP	2001-240482	A	04.09.2001	(ファミリーなし)			
JP	2007-162099	A	28.06.2007	US	2007/0141347	A1	
					[0071], [0076]		
				EP	1798305	A1	
				CN	1982051	A	
WO	2019/044850	A1	07.03.2019	US	2020/0208253	A1	
				全文			
JP	2013-136814	A	11.07.2013	(ファミリーなし)			