

(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5月16日(16.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/101102 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/08 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
C23C 14/48 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/037760

(22) 国際出願日: 2023年10月18日(18.10.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

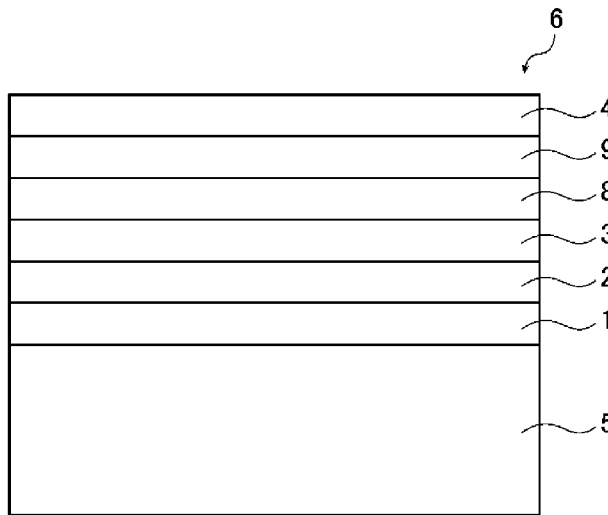
(30) 優先権データ:
特願 2022-181022 2022年11月11日(11.11.2022) JP
特願 2023-053613 2023年3月29日(29.03.2023) JP

(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3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).
河原 弘治 (KAWAHARA Koji); 〒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). 林 瑠衣 (HAYASHI Rui);
〒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3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3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3番34号 つばさ
真空理研株式会社内 Kanagawa (JP).

(54) Title: MEMBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 部材およびその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a member (6) having an yttrium-based protective film (4). The member (6) has a substrate (5), at least one stress relief layer (8, 9), and the yttrium-based protective film (4) in this order, wherein the yttrium-based protective film (4) has a Vickers hardness of at least 800 HV.

(57) 要約: 本発明は、イットリウム質保護膜 (4) を有する部材 (6) を提供する。部材 (6) は、基
材 (5) と、1層以上の応力緩和層 (8)、(9) と、イットリウム質保護膜 (4) と、をこの順に
有し、イットリウム質保護膜 (4) のビッカース硬さが800HV以上である。

WO 2024/101102 A1

(74) 代理人: 弁理士法人栄光事務所 (EIKOH, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10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))

明 細 書

発明の名称：部材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、部材およびその製造方法に関する。

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、酸化イットリウムまたは酸フッ化イットリウムを含有する保護膜（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、酸化イットリウムまたは酸フッ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：日本国特開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、耐熱性および耐プラズマ性（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] 本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、耐熱性および耐プラズ

マ性に優れるイットリウム質保護膜を有する部材の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 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。

[0009] すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔25〕を提供する。

〔1〕 基材と、1層以上の応力緩和層と、イットリウム質保護膜と、をこの順に有し、上記イットリウム質保護膜のビッカース硬さが800HV以上である、部材。

〔2〕 上記イットリウム質保護膜の耐熱温度が300℃以上である、上記〔1〕に記載の部材。

〔3〕 上記応力緩和層の厚さが0.05～9.0μmである、上記〔1〕または〔2〕に記載の部材。

〔4〕 上記基材の成膜面の表面粗さが、算術平均粗さRaで、0.001μm以上4.5μm未満である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の部材。

〔5〕 上記応力緩和層は、Al₂O₃、SiO₂、Y₂O₃、MgO、CaO、SrO、BaO、B₂O₃、SnO₂、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、ZrO₂、La₂O₃、Nd₂O₃、Yb₂O₃、Eu₂O₃およびGd₂O₃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〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の部材。

〔6〕 上記応力緩和層は、上記群から選ばれる少なくとも2種の酸化物を含有する、上記〔5〕に記載の部材。

〔7〕 上記応力緩和層は、Al₂O₃、SiO₂およびY₂O₃からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、Al₂O₃の含有量が0～70mol%であり、SiO₂の含有量が0～90mol%であり、Y₂O₃の含有量が0～60mol%であり、Al₂O₃、SiO₂およびY₂O₃を除く上記酸化物の含有量が20mol%以下である、上記〔5〕に記載の部材。

〔8〕 上記応力緩和層は、SiO₂およびY₂O₃を含有し、SiO₂とY₂O₃

3とのmol比 $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ が、 $90/10\sim 20/80$ であり、 SiO_2 および Y_2O_3 を除く上記酸化物の含有量が10mol%以下である、上記[5]に記載の部材。

[9] 上記応力緩和層は、 Al_2O_3 を含有し、 Al_2O_3 の含有量が10～70mol%である、上記[5]に記載の部材。

[10] 上記基材と、上記応力緩和層との間に、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[1]～[9]のいずれかに記載の部材。

[11] 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[10]に記載の部材。

[12] 上記下地層は、 SiO_2 を含有する、または、 Al_2O_3 、 SiO_2 および Y_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも2種の酸化物を含有する、上記[10]または[11]に記載の部材。

[13] 上記イットリウム質保護膜の気孔率が2.0体積%未満である、上記[1]～[12]のいずれかに記載の部材。

[14] 上記イットリウム質保護膜の厚さが $0.3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下である、上記[1]～[13]のいずれかに記載の部材。

[15] 上記イットリウム質保護膜の結晶子サイズが 6nm 以上 40nm 以下である、上記[1]～[14]のいずれかに記載の部材。

[16] 上記イットリウム質保護膜は、酸化イットリウムを含有する、上記[1]～[15]のいずれかに記載の部材。

[17] 上記イットリウム質保護膜は、 Y_2O_3 の(222)面の配向度が50%以上である、上記[16]に記載の部材。

[18] 上記イットリウム質保護膜は、X線回折パターンにおける $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$ のピーク強度比が60%以上である、上記[1]～[15]のいずれかに記載の部材。

[19] 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種で構成される、上記[1]～[18]のいずれかに記載の部材。

[20] 上記セラミックスが、酸化アルミニウムまたは石英である、上記[19]に記載の部材。

[21] 上記基材の成膜面の最大長さが30mm以上であり、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° ～ 120° 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[1]～[20]のいずれかに記載の部材。

[22] 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[1]～[21]のいずれかに記載の部材。

[23] 上記[1]～[22]のいずれかに記載の部材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上記応力緩和層の表面に付着させることにより、上記イットリウム質保護膜を形成し、上記蒸発源として、 Y_2O_3 、または、 Y_2O_3 および YF_3 を用いる、部材の製造方法。

[24] 上記イットリウム質保護膜の形成中、上記基材の温度が $320^{\circ}C$ 以上である、上記[23]に記載の部材の製造方法。

[25] 上記イットリウム質保護膜を形成する前に、上記基材の表面に、1層以上の上記応力緩和層を形成する、上記[23]または[24]に記載の部材の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、耐熱性および耐プラズマ性に優れるイットリウム質保護膜を有する部材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、部材の一例を示す模式図である。

[図2]図2は、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]図3は、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]図4は、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]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。

。

発明を実施するための形態

[0012] 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。

[0013] [部材]

図1は、部材6の一例を示す模式図である。

部材6は、少なくとも、基材5、応力緩和層（応力緩和層8および応力緩和層9）およびイットリウム質保護膜4を、この順に有する。ただし、応力緩和層は、2層に限定されない。

基材5と応力緩和層（応力緩和層8）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。

[0014] 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、後述する本保護膜を有する。

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。

[0015] 以下、本部材が備える各部について、詳細に説明する。

[0016] 〈イットリウム質保護膜〉

以下、イットリウム質保護膜を単に「保護膜」ともいい、本実施形態の部材（本部材）が有する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、耐熱性および耐プラズマ性に優れる。

以下、本保護膜について、より詳細に説明する。

[0017] 《ビッカース硬さ》

本保護膜の耐熱性および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、1100HV以上がより好ましく、1200HV以上が更に好ましく、1250HV以上がより更に好ましく、1300HV以上が特に好ましく、1350HV以上が非常に好ましく、1400HV以上が最も好ましい。

一方、本保護膜のビッカース硬さは、1800HV以下が好ましく、1600HV以下がより好ましい。

[0018] 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。

[0019] 保護膜のビッカース硬さは、JIS Z 2244（2009年）に準拠して、求める。

より詳細には、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4.9mN（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。

[0020] 《耐熱温度》

本保護膜の耐熱温度は、300℃以上が好ましく、350℃以上がより好ましく、450℃以上が更に好ましく、550℃以上がより更に好ましく、650℃以上が特に好ましく、750℃以上が最も好ましい。

[0021] 耐熱温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。

[0022] 保護膜の耐熱温度は、以下の試験（耐熱試験）を実施することにより、求める。

まず、保護膜を有する部材のサンプルを、大気焼成炉を用いて、昇温速度300℃/hrで昇温し、任意の温度T1で1時間加熱し、50℃/hrで降温させてサンプルを取り出す。その後、光学顕微鏡を用いて、保護膜にお

けるクラックの発生の有無を確認する。

このような耐熱試験を、100℃から800℃までの温度T1（50℃刻み）で実施し、クラックが発生しない最大の温度T1を、保護膜の耐熱温度とする。

[0023] 《気孔率》

本保護膜の耐熱性および耐プラズマ性が優れるという理由から、本保護膜の気孔率は、2.0体積%未満が好ましく、1.5体積%以下がより好ましく、1.0体積%以下が更に好ましく、0.5体積%以下がより更に好ましく、0.3体積%以下が特に好ましく、0.2体積%以下が非常に好ましく、0.1体積%以下が最も好ましい。

[0024] 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。

[0025] 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、保護膜を有する部材の一部に対して、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、6μm×5μmとする。保護膜の厚さが5μm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。

[0026] 《組成》

本保護膜は、酸化イットリウムまたは酸フッ化イットリウムを含有することが好ましい。

以下、それぞれの場合における本保護膜について説明する。

[0027] （酸化イットリウム）

まず、本保護膜が酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）を含有する場合について説明する。

この場合、本保護膜の Y_2O_3 の含有量は、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、蒸発源として Y_2O_3 のみを用い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。

[0028] （（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。

また、保護膜は、その配向度が高いほど、加熱されたときに応力がランダムに発生せず、耐熱性が向上する。

このため、本保護膜の配向度は、50％以上が好ましく、65％以上がより好ましく、80％以上が更に好ましく、85％以上がより更に好ましく、90％以上が特に好ましく、95％以上がより特に好ましく、98％以上が非常に好ましく、99％以上が最も好ましい。

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。

[0029] 保護膜(ならびに、後述する応力緩和層および下地層)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: 45 kV、電流: 120 mA)
- ・ 走査範囲: $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$
- ・ ステップ時間: 0.2 s / 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 + 1.0 mm ϕ マイクロスリット + 1.0 mm ϕ コリメータ
- ・ 受光側光学系: OPEN

[0030] (酸フッ化イットリウム)

次に、本保護膜が酸フッ化イットリウムを含有する場合について説明する。

酸フッ化イットリウムを表す化学式としては、YOF、 $Y_5O_4F_7$ などが挙げられる。YOFは硬度の低い斜方晶であるのに対して、 $Y_5O_4F_7$ は菱面体という特殊な結晶構造であり、硬度が高い。

本保護膜は、菱面体結晶構造を有する $Y_5O_4F_7$ の割合が多いことが好ましい。すなわち、X線回折パターンにおける $Y_5O_4F_7$ のピーク強度比が一定値以上であることが好ましい。これにより、本保護膜は、硬く、ビッカース硬さが一定値以上を示す。

更に、本保護膜は、後述する方法(本製造方法)により形成されることで、緻密であり、気孔率が小さい。

[0031] ((ピーク強度比))

本保護膜のX線回折パターンにおける $Y_5O_4F_7$ のピーク強度比（以下、「 $Y_5O_4F_7$ ピーク強度比」または単に「ピーク強度比」ともいう）は、60%以上であり、80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上が更に好ましく、98%以上がより更に好ましく、99%以上が特に好ましく、100%が最も好ましい。

[0032] $Y_5O_4F_7$ ピーク強度比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。

[0033] $Y_5O_4F_7$ ピーク強度比は、保護膜のX線回折（XRD）パターンにおいて、以下に示す結晶相のメインピーク強度の合計を100とした場合における、 $Y_5O_4F_7$ のメインピーク強度の割合（単位：%）である。

各結晶相のメインピークは、 $Y_5O_4F_7$ は $2\theta = 28.1^\circ$ 付近、 Y_2O_3 は $2\theta = 29.2^\circ$ 付近、 YOF は $2\theta = 29.2^\circ$ 付近に表れる。

$Y_5O_4F_7$ のメインピーク位置には、 $Y_6O_5F_8$ 結晶のピークと $Y_7O_6F_9$ 結晶のピークとが重なって表れる。更に、 YF_3 のメインピークも、 $Y_5O_4F_7$ のメインピーク位置に重なって表れる。

$Y_5O_4F_7$ のメインピーク位置にあるピークは、全て $Y_5O_4F_7$ のピークとして扱う。

YF_3 結晶が存在する場合には、 YF_3 結晶の第二メインピークである $2\theta = 24.5^\circ$ 付近のピークの強度を1.3倍にしてメインピーク相当に換算し、これを、 YF_3 のメインピーク強度とする。このとき、併せて、 $Y_5O_4F_7$ のピーク（ $Y_5O_4F_7$ のメインピーク位置にあるピーク）の強度から、1.3倍に換算された YF_3 結晶の第二メインピークの強度を減算する。仮に、 YF_3 結晶の第二メインピークの強度（相対強度）が「2.0」であり、 $Y_5O_4F_7$ のメインピーク位置にあるピークの強度（相対強度）が「6.0」である場合、 YF_3 結晶の第二メインピークの強度は「2.6」（ $= 2.0 \times 1.3$ ）に換算されるから、 $Y_5O_4F_7$ のメインピーク位置にあるピークの強度は、換算後の YF_3 結晶の第二メインピークの強度の分だけ減算されて「3.4」（ $= 6.0 - 2.6$ ）となる。

[0034] 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、上述した条件にて、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。

[0035] （（各元素の含有量））

本保護膜は、酸フッ化イットリウムを含有する場合、イットリウム（Y）、酸素（O）およびフッ素（F）を含有する。

[0036] 本保護膜のY含有量は、20原子%以上が好ましく、25原子%以上がより好ましく、26原子%以上が更に好ましく、27原子%以上が特に好ましく、27.5原子%以上が最も好ましい。

一方、本保護膜のY含有量は、35原子%以下が好ましく、30原子%以下がより好ましく、29原子%以下が更に好ましく、28原子%以下が特に好ましい。

[0037] 本保護膜のO含有量は、20原子%以上が好ましく、21原子%以上がより好ましく、22原子%以上が更に好ましく、23原子%以上が特に好ましく、24原子%以上が最も好ましくい。

一方、本保護膜のO含有量は、35原子%以下が好ましく、30原子%以下がより好ましく、28原子%以下が更に好ましく、26原子%以下が特に好ましく、25原子%以下が最も好ましい。

[0038] 本保護膜のF含有量は、35原子%以上が好ましく、40原子%以上がより好ましく、44原子%以上が更に好ましく、47原子%以上が特に好ましく、48原子%以上が最も好ましい。

一方、本保護膜のF含有量は、60原子%以下が好ましく、55原子%以下がより好ましく、52原子%以下が更に好ましく、50原子%以下がより更に好ましく、49.5原子%以下が特に好ましく、49原子%以下が最も好ましい。

[0039] 各元素の含有量を上記範囲にするためには、例えば、後述する方法（本製造方法）において、蒸発源の量などの製造条件を適宜調整する。

[0040] 保護膜における各元素の含有量（単位：原子%）は、エネルギー分散型X

線分析装置（EX-250SE、堀場製作所社製）を用いて測定する。

[0041] （（配向度））

保護膜を大面積化する場合、保護膜中にクラックが発生することを抑制する観点から、保護膜の $Y_5O_4F_7$ の（151）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。

また、保護膜は、その配向度が高いほど、加熱されたときに応力がランダムに発生せず、耐熱性が向上する。

配向度の指標として、 $Y_5O_4F_7$ の（151）面のロックンクカーブの半値幅を用いる。具体的には、2次元モードの検出器を用いて得られる $Y_5O_4F_7$ の（151）面のピークのロックンクカーブを 2θ 方向に積分し、その半値幅を用いて、配向性を評価する。この半値幅（単位： $^{\circ}$ ）が小さいほど、配向度が高いと言える。

$Y_5O_4F_7$ の（151）面のロックンクカーブの半値幅は、 40° 以下が好ましく、 30° 以下がより好ましく、 25° 以下が更に好ましく、 20° 以下がより更に好ましく、 15° 以下が特に好ましく、 10° 以下が最も好ましい。

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。

[0042] 《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、 40nm 以下が好ましく、 30nm 以下がより好ましく、 20nm 以下が更に好ましく、 15nm 以下がより更に好ましく、 11nm 以下が特に好ましく、 10nm 以下がより特に好ましく、 9nm 以下が非常に好ましく、 8nm 以下が最も好ましい。

[0043] 一方、保護膜は、その結晶子サイズが大きいほど、加熱されたときの結晶子サイズの変化が小さく安定であり、耐熱性が向上する。

このため、本保護膜の耐熱性がより優れるという理由からは、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以上が更に好ましく、10 nm以上が特に好ましい。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 《厚さ》

本保護膜の厚さは、0.3 μm以上が好ましく、1.0 μm以上がより好ましく、1.5 μm以上が更に好ましく、5 μm以上がより更に好ましく、10 μm以上が特に好ましい。本保護膜の厚さは、15 μm以上であってもよい。

一方、本保護膜の厚さは、300 μm以下が好ましく、200 μm以下がより好ましく、100 μm以下が更に好ましく、50 μm以下がより更に好ましく、30 μm以下が特に好ましく、15 μm以下が最も好ましい。本保護膜の厚さは、10 μm以下であってもよい。

[0047] 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。

[0048] 《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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 《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、700MPa以上が好ましく、1000MPa以上がより好ましく、1200MPa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。

[0054] 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。

$$\sigma = Y d^2 / (6 c (1 - \nu) t)$$

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 ：保護膜厚さ、 c ：曲率半径、である。

[0055] 〈基材〉

基材は、少なくとも、応力緩和層（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。

[0056] 《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 ）、コーゼライト、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種が好ましい。セラミックスとしては、酸化アルミニウムまたは石英がより好ましい。

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種が好ましい。

[0057] 《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

。

[0058] 《成膜面の表面粗さ》

基材の成膜面の表面粗さが小さいほど、成膜面上に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、加熱（特に、繰り返し加熱）されたときにもクラックが入りにくく、耐熱性がより優れる。

このため、基材の成膜面の表面粗さは、算術平均粗さ R_a として、 $4.5 \mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下がより更に好ましく、 $0.20 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $0.12 \mu\text{m}$ 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 R_a として、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.08 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

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

[0059] 《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、 2000mm 以下が好ましく、 1500mm 以下がより好ましい。

[0060] 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、60%以下が好ましい。

[0061] 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。

[0062] 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、 $20^\circ \sim 120^\circ$ が好ましい。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。

[0063] 〈応力緩和層〉

上述したように、基材とイットリウム質保護膜（本保護膜）との間には、1層以上の応力緩和層が配置されている。これにより、本保護膜は、耐熱性が優れる。これは、応力緩和層によって、本保護膜の応力（引張応力）が緩和されるためと推測される。

[0064] 《層数》

応力緩和層の層数は、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。

[0065] 《組成》

応力緩和層は、例えば、 Al_2O_3 （「 $\beta-Al_2O_3$ 」を含む。以下同様）、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 B_2O_3 、 SnO_2 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 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（便宜的に「群G」と呼ぶ）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。

応力緩和層は、群Gから選ばれる少なくとも2種の酸化物を含有すること

が好ましい。

[0066] 群Gは、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 B_2O_3 および ZrO_2 からなることが好ましく、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO および B_2O_3 からなることがより好ましく、 Al_2O_3 、 SiO_2 および Y_2O_3 からなることが更に好ましい。

[0067] 応力緩和層が1種の酸化物（例えば、 Al_2O_3 ）のみを含有する場合、応力緩和層におけるその酸化物（例えば、 Al_2O_3 ）の含有量は、100mol%が好ましい。

例えば、基材の材質が窒化アルミニウム（ AlN ）である場合、この基材と接する応力緩和層は、1種の酸化物（例えば、 Al_2O_3 、 MgO または ZrO_2 など）のみを含有することが好ましい。

[0068] 応力緩和層における Al_2O_3 の含有量は、0mol%以上が好ましく、5mol%以上がより好ましく、10mol%以上が更に好ましく、15mol%以上がより更に好ましく、20mol%以上が特に好ましく、25mol%以上が極めて好ましく、30mol%以上が最も好ましい。

一方、応力緩和層における Al_2O_3 の含有量は、70mol%以下が好ましく、60mol%以下がより好ましく、50mol%以下が更に好ましく、45mol%以下がより更に好ましく、40mol%以下が特に好ましく、35mol%以下が最も好ましい。

[0069] 応力緩和層における SiO_2 の含有量は、0mol%以上が好ましく、20mol%以上がより好ましく、30mol%以上が更に好ましく、40mol%以上がより更に好ましく、45mol%以上が特に好ましく、50mol%以上が最も好ましい。

一方、応力緩和層における SiO_2 の含有量は、90mol%以下が好ましく、85mol%以下がより好ましく、80mol%以下が更に好ましく、75mol%以下がより更に好ましく、70mol%以下が特に好ましく、65mol%以下が極めて好ましく、60mol%以下が非常に好ましく、55mol%以下が最も好ましい。

[0070] 応力緩和層における Y_2O_3 の含有量は、0mol%以上が好ましく、5mol%以上がより好ましく、10mol%以上が更に好ましく、13mol%以上がより更に好ましく、16mol%以上が特に好ましく、19mol%以上が最も好ましい。

一方、応力緩和層における Y_2O_3 の含有量は、60mol%以下が好ましく、40mol%以下がより好ましく、30mol%以下が更に好ましく、25mol%以下が特に好ましく、20mol%以下が最も好ましい。

[0071] 応力緩和層が Al_2O_3 、 SiO_2 および Y_2O_3 を含有する場合、応力緩和層における Al_2O_3 、 SiO_2 および Y_2O_3 を除く酸化物（例えば、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 B_2O_3 、 SnO_2 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Eu_2O_3 および Gd_2O_3 ）の含有量は、20mol%以下が好ましく、10mol%以下がより好ましく、5mol%以下が更に好ましく、1mol%以下が特に好ましく、0mol%以下が最も好ましい。

[0072] 応力緩和層が SiO_2 および Y_2O_3 を含有する場合、 SiO_2 と Y_2O_3 とのmol比（ SiO_2/Y_2O_3 ）は、90/10~20/80が好ましく、80/20~30/70がより好ましく、70/30~40/60が更に好ましい。

このとき、 SiO_2 および Y_2O_3 を除く酸化物（例えば、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 B_2O_3 、 SnO_2 、 P_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Eu_2O_3 および Gd_2O_3 ）の含有量は、10mol%以下が好ましく、5mol%以下がより好ましく、1mol%以下が更に好ましく、0mol%が特に好ましい。

[0073] 応力緩和層における各酸化物の含有量（単位：mol%）は、エネルギー分散型X線分析装置（EX-250SE、堀場製作所社製）を用いて測定する。

例えば、YとAlとSiとのmol比（ $Y/Al/Si$ ）が25/25/50であり、Y、Al、SiおよびO以外に元素が検出されない場合は、 Y_2

O_3 の含有量が25mol%であり、 Al_2O_3 の含有量が25mol%であり、 SiO_2 の含有量が50mol%であるとする。

これは、後述する下地層においても同様である。

[0074] 《層の状態》

応力緩和層は、アモルファス層であることが好ましい。

もっとも、アモルファス層である応力緩和層は、結晶を含有していてもよい。

[0075] 《熱安定温度》

応力緩和層の熱安定温度は、300℃以上が好ましく、350℃以上がより好ましく、400℃以上が更に好ましく、450℃以上が特に好ましい。

[0076] 応力緩和層の熱安定温度は、以下の試験を実施することにより、求める。

まず、石英上に応力緩和層を有する（イットリウム質保護膜は有しない）サンプルを準備する。次に、準備したサンプルを、大気焼成炉を用いて、昇温速度300℃/hrで昇温し、任意の温度T2で1時間加熱し、50℃/hrで降温させてサンプルを取り出す。その後、サンプルのXRD測定を実施し、結晶が生成しているか否かを確認する。

このような試験を、100℃から500℃までの温度T2（50℃刻み）で実施し、結晶が生成しない最大の温度T2を、応力緩和層の熱安定温度とする。

[0077] 《厚さ》

応力緩和層の厚さは、それぞれ、0.05μm以上が好ましく、0.5μm以上がより好ましく、0.8μm以上が更に好ましく、1.1μm以上がより更に好ましく、1.4μm以上が特に好ましく、1.7μm以上が非常に好ましく、2.0μm以上が最も好ましい。

一方、応力緩和層の厚さは、それぞれ、9.0μm以下が好ましく、5.0μm以下がより好ましく、7.0μm以下が更に好ましく、3.0μm以下が特に好ましい。

応力緩和層の厚さは、イットリウム質保護膜の厚さと同様に測定する。

[0078] 〈下地層〉

上述したように、基材と応力緩和層との間には、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。

[0079] なお、応力緩和層を構成する複数の層のうち、基材側の1層または2層以上の層を、下地層とみなしてもよい。

すなわち、下地層は、応力緩和層とは別の層であってもよいし、応力緩和層の少なくとも一部の層であってもよい。

[0080] 《層数》

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。

[0081] 《層の状態》

下地層は、アモルファス層または微結晶層（結晶を含有するアモルファス層）であることが好ましい。

[0082] 《組成》

下地層が応力緩和層の少なくとも1層である場合、下地層の組成としては、応力緩和層の組成として記載したものが好適に挙げられる。

一方、下地層が応力緩和層とは別の層である場合、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。

下地層は、 SiO_2 を含有する、または、 Al_2O_3 、 SiO_2 および Y_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも2種の酸化物を含有することがより好ましい。

[0083] 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。

[0084] 《厚さ》

下地層の厚さは、それぞれ、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより更に好ましく、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、 $1.1\ \mu\text{m}$ 以上が最も好ましい。

一方、下地層の厚さは、それぞれ、 $15.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $7.0\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

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。

[0085] 〈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。

[0086] [部材の製造方法]

次に、本実施形態の部材を製造する方法（以下、便宜的に、「本製造方法」ともいう）を説明する。

[0087] 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 、 YF_3 など）蒸発させて基材に付着させることにより、イットリウム質保護膜を形成する。

[0088] 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。

[0089] 更に、応力緩和層を形成することにより、イットリウム質保護膜は、引張応力が緩和されるので、高温で加熱されてもクラックが入りにくく、耐熱性に優れる。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 〈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19が取り付けられている。

[0093] 〈イットリウム質保護膜の形成（その1）〉

図5に示す装置において、基材5に、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）を含有する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、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）を含有するイットリウム質保護膜が形成される。

[0094] 《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、 $6 \times 10^{-2} Pa$ 以下が好ましく、 $5 \times 10^{-2} Pa$ 以下がより好ましく、 $3 \times 10^{-2} Pa$ 以下が更に好ましい。

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

[0095] 《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、形成されるイットリウム質保護膜の耐熱性がより優れるという理由から、 $200^\circ C$ 以上が好ましく、 $270^\circ C$ 以上がより好ましく、 $320^\circ C$ 以上が更に好ましく、 $370^\circ C$ 以上が特に好ましく、 $400^\circ C$ 以上が最も好ましい。

一方、この温度は、600℃以下が好ましく、500℃以下が好ましく、450℃以下がより好ましい。

[0096] 《成膜速度》

あらかじめ、るつぼ12および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。

[0097] 蒸発源Y₂O₃の成膜速度は、1nm/min以上が好ましく、1.5nm/min以上がより好ましく、2nm/min以上が更に好ましい。

蒸発源Y₂O₃の成膜速度は、20nm/min以下が好ましく、15nm/min以下がより好ましく、10nm/min以下が更に好ましく、5nm/min以下がより更に好ましく、3.5nm/min以下が特に好ましく、2.1nm/min以下が最も好ましい。

[0098] 《イオン照射の条件》

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

イオンビームの電流値は、1000mA以上が好ましく、1500mA以上がより好ましい。一方、イオンビーム電流値は、3000mA以下が好ましく、2500mA以下がより好ましい。

[0099] 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、40μA/cm²以上が好ましく、65μA/cm²以上がより好ましく、75μA/cm²以上が更に好ましく、77μA/cm²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。

[0100] 〈イットリウム質保護膜の形成（その2）〉

次に、基材5に、酸フッ化イットリウムを含有する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、一方のるつぼ12に蒸発源 Y_2O_3 を充填し、他方のるつぼ13に蒸発源 YF_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の蒸発源 Y_2O_3 と、るつぼ13の蒸発源 YF_3 とを並行して蒸発させる。

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（より詳細には、後述する応力緩和層の表面）に、蒸発した蒸発源が付着し、酸フッ化イットリウムを含有するイットリウム質保護膜が形成される。

[0101] 《成膜速度》

蒸発源 Y_2O_3 の成膜速度（単位： nm/min ）と、蒸発源 YF_3 の成膜速度（単位： nm/min ）との成膜速度比（ $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YF}_3$ ）は、 $1/9.5$ 以上が好ましく、 $1/8.0$ 以上がより好ましく、 $1/6.0$ 以上が更に好

ましく、 $1/4.5$ 以上が特に好ましい。

一方、この成膜速度比 (Y_2O_3/YF_3) は、 $1/1.1$ 以下が好ましく、 $1/1.3$ 以下がより好ましく、 $1/1.8$ 以下が更に好ましく、 $1/2.5$ 以下が特に好ましい。

[0102] 蒸発源 Y_2O_3 の成膜速度と、蒸発源 YF_3 の成膜速度との合計速度は、 $5\text{ nm}/\text{min}$ 以上が好ましく、 $8\text{ nm}/\text{min}$ 以上がより好ましく、 $10\text{ nm}/\text{min}$ 以上が更に好ましい。一方、この合計速度は、 $50\text{ nm}/\text{min}$ 以下が好ましく、 $35\text{ nm}/\text{min}$ 以下がより好ましく、 $20\text{ nm}/\text{min}$ 以下が更に好ましい。

[0103] 《チャンバ内圧力、基材の温度およびイオン照射の条件》

酸フッ化イットリウムを含有するイットリウム質保護膜を形成する際のチャンバ内圧力、基材の温度およびイオン照射の条件は、酸化イットリウム (Y_2O_3) を含有するイットリウム質保護膜を形成する場合に準ずる。

[0104] 〈応力緩和層の形成〉

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、上述した応力緩和層（例えば、応力緩和層8および応力緩和層9）を形成することが好ましい。

応力緩和層は、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、 Y_2O_3 および SiO_2 を含有する応力緩和層を形成する場合は、るつぼ12に蒸発源として Y_2O_3 を充填し、るつぼ13に蒸発源として SiO_2 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。

[0105] 3種以上の酸化物を含有する応力緩和層を形成する場合は、更に別のるつぼおよび水晶式膜厚モニタ（いずれも図示せず）をチャンバ11に設置して、応力緩和層を形成する。

例えば、 Y_2O_3 、 SiO_2 および Al_2O_3 を含有する応力緩和層を形成する場合は、るつぼ12に蒸発源として Y_2O_3 を充填し、るつぼ13に蒸発源と

して SiO_2 を充填し、更に別のるつぼ（図示せず）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。

応力緩和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。

[0106] 〈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。

[0107] 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（例えばペーサイト 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。

[0108] 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、基材の成膜面に応力緩和層（または応力緩和層および下地層）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。

[0109] 〈基材の事前加熱〉

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、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℃以上が好ましく、400℃以上がより好ましく、450℃以上が更に好ましく、500℃以上が特に好ましい。

一方、事前加熱の温度は、800℃以下が好ましく、750℃以下がより好ましく、700℃以下が更に好ましい。

[0110] 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。

[0111] 事前加熱の雰囲気は、例えば、大気雰囲気である。

実施例

[0112] 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49、例53～例58および例61～例82が実施例であり、例50～例52および例59～例60が比較例である。

[0113] 〈例1〉

図5に基づいて説明した装置を用いて、下記表1～表8に示す条件にて、イットリウム質保護膜を有する部材を製造した。

[0114] 基材として、石英からなり、直径（最大長さ）が下記表1～表8に示す値である成膜面を有する円形状の基材（厚さ：10mm）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550℃とし、事前加熱の時間は600分間とした。

[0115] 次に、下記表 1～表 8 に示す製造条件にて、基材の成膜面に、下記表 1～表 8 に示す下地層、応力緩和層およびイットリウム質保護膜を、この順に、形成した。

下記表 1～表 8 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。

[0116] 〈例 2～例 82〉

例 2～例 82 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、下地層、応力緩和層およびイットリウム質保護膜を、この順に、形成した。

下地層および／または応力緩和層を形成しなかった場合は、下記表 1～表 8 に該当する欄に「－」を記載した。

[0117] 概略的には、以下のとおりである。主に例 1 からの変更点を概説する。

例 2～例 4 では、イットリウム質保護膜を形成中の基材の温度を変更した。

例 5 では、基材の材質を、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に変更した。

例 6 では、下地層を形成しなかった。

例 7～例 9 では、イットリウム質保護膜の厚さを変更した。

例 10～例 16 では、応力緩和層の組成を変更した。

例 17～例 20 では、下地層を層数変更した。

例 21～例 27 では、応力緩和層の組成および／または層数を変更した。

例 28～例 31 では、応力緩和層の厚さを変更した。

例 32～例 38 では、主に、成膜面の Ra を変更した。

例 39 では、基材の材質を、ガラス（市販品のソーダライムガラス）に変更した。

例 40 では、基材の材質を、アルミニウム (Al) に変更した。

例 41 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～表8では「アルマイト」と記載した。

例42では、基材の材質を、窒化アルミニウム（AlN）に変更した。

例43では、基材の材質を、コージェライトに変更した。

例44～例45では、成膜面の面積を変更した（大面積化した）。

例46～例48では、蒸発源として Y_2O_3 と YF_3 とを併用し、酸フッ化イットリウムを含有するイットリウム質保護膜を形成した。

例49では、後述するように、イットリウム質保護膜を形成した後に、加熱を実施して、結晶を析出させた。

例50～例52では、応力緩和層を形成しなかった。

例53～例54では、応力緩和層の組成を変更した。

例55では、イットリウム質保護膜の厚さを増大させた。

例56では、成膜面のRaを大きくした。

例57では、イットリウム質保護膜の結晶子サイズを小さくした。

例58では、イットリウム質保護膜を形成中の基材の温度を変更した。

例59～例60では、IAD法ではなく、それぞれ、IP法およびCVD法を用いて、イットリウム質保護膜を形成した。

例61～例82では、基材の材質を、窒化アルミニウム（AlN）に変更した。

[0118] 〈組成〉

各例の下地層、応力緩和層およびイットリウム質保護膜について、組成を下記表1～表8に記載した。

下地層および応力緩和層に関して、例えば、「 $30Y_2O_3+70SiO_2$ 」は、 Y_2O_3 の含有量が30mol%、 SiO_2 の含有量が70mol%であることを意味する。

酸フッ化イットリウムを含有するイットリウム質保護膜を形成した場合、下記表1～表8には、その組成として、各元素（Y、O、Fなど）の含有量から求まる組成を記載した。

[0119] 〈応力緩和層の状態〉

得られた部材について、XRD測定を実施した。

イットリウム質保護膜の成分（酸化イットリウムまたは酸フッ化イットリウム）以外にピークが発生していなかった場合は、応力緩和層がアモルファス層であると判断し、下記表3に「アモルファス」と記載した。一方、ピークが発生していた場合は応力緩和層が結晶を含有すると判断し、「結晶」と記載した。

例49では、イットリウム質保護膜を形成した後、450℃で30分間加熱し、部分的に結晶（ $Y_2Si_7O_7$ 結晶）を析出させた。結晶の含有量は明確ではないが、厚さ1 μ mのイットリウム質保護膜（ Y_2O_3 ）のピーク強度に対して、ほぼ同じ厚さの応力緩和層中に生成させた $Y_2Si_7O_7$ 結晶のピーク強度は2.85%であった。このことから、生成した結晶量はわずかであったと考えられる。

[0120] 〈物性〉

各例の下地層について、上述した方法に基づいて、厚さを求めた。

各例の応力緩和層について、上述した方法に基づいて、厚さおよび熱安定温度を求めた。

各例のイットリウム質保護膜について、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（またはピーク強度比）、厚さおよび圧縮応力を求めた。

いずれも結果を下記表1～表8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。

[0121] 〈エッチング量〉

各例のイットリウム質保護膜に対して、イオンエッチングを施して、耐プラズマ性を評価した。

具体的には、まず、イットリウム質保護膜における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、R

Fパワー600Wの条件下で、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。

より詳細には、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。

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、試験面の非マスク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、Dectak150）を用いて、試験面のマスクング部と非マスク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～表8に示す。

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、エッチング量が200nm以下であれば、耐プラズマ性に優れると評価できる。

[0122] 〈耐熱温度〉

各例の部材について、上述した耐熱試験を実施して、イットリウム質保護膜にクラックが発生しない最大の温度T1を、耐熱温度（単位：℃）として求めた。結果を下記表1～表8に示す。

耐熱温度が300℃以上であれば、耐熱性に優れると評価できる。

[0123] 〈熱サイクル試験〉

一部の例の部材について、求めた耐熱温度で耐熱試験を3回繰り返す試験（熱サイクル試験）を実施した。その後、イットリウム質保護膜の端部（端面を含む部位）および端部以外の部位を目視し、クラックの有無を確認した。

クラックが無かった場合は「○」を、端部に10mm未満のクラックがあったが、端部以外の部位にクラックが無かった場合は「△」を、端部に10mm以上のクラックがあった場合、および／または、端部以外の部位にクラックがあった場合は「×」を下記表1～表8に記載した。

耐熱性がより優れるという観点からは、「○」または「△」が好ましく、「○」がより好ましい。

[0124] [表1]

表1

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	
製造条件	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}	
	基材の温度 [°C]	400	320	270	500	320	320	400	400	400	400	
	Y ₂ O ₃	蒸着源成膜速度 [nm/min]	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	
	YF ₃		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	イオンビーム電流密度 [$\mu A/cm^2$]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
基材	材質	石英	石英	石英	石英	Al ₂ O ₃	石英	石英	石英	石英	石英	
	成膜面	Ra [μm]	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
		面積 [cm ²]	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	
下地層	1	最大長さ [mm]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
		組成	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	-	-	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
応力緩和層	1	組成	30Y ₂ O ₃ +70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ +70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ +70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ +70SiO ₂	20Y ₂ O ₃ +80Al ₂ O ₃	30Y ₂ O ₃ +70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ +70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ +70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ +70SiO ₂	22Y ₂ O ₃ +19Al ₂ O ₃ +59SiO ₂
		厚さ [μm]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		状態	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス
		熱安定温度 [°C]	500	500	400	500	500	500	500	500	400	500
イットリウム質保護膜	組成	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
	水素原子数 [$\times 10^{21}$ 個/cm ³]	1.8	1.8	1.9	1.8	1.8	2.0	1.7	1.8	1.6	1.8	
	ビッカース硬さ [HV]	1336	1323	1309	1328	1398	1319	1436	1423	1441	1336	
	気孔率 [体積%]	0.02	0	0.01	0.05	0.02	0.08	0.02	0.03	0.05	0	
	結晶子サイズ [nm]	11.2	9.5	7.9	15.6	9.7	9.8	11.4	11.5	11.3	11.1	
	配向度 [%]	92.7	92.5	93.2	92.7	92.6	91.7	92.8	92.6	93.0	93	
	ピーク強度比 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	厚さ [μm]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	5.0	10.0	16.5	1.0	
	圧縮応力 [MPa]	-1266	-1247	-1233	-1266	-1229	-1187	-1268	-1240	-1237	-1269	
	エッチング量 [nm]	72	73	70	75	71	75	72	72	74	76	
耐熱温度 [°C]	600	500	400	600	600	500	600	500	400	800		

[0125]

[表2]

表2

		例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	
製造条件	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}	
	基材の温度 [°C]	320	270	400	320	320	320	320	320	320	320	
	Y ₂ O ₃	蒸着源 成膜速度 [nm/min]	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	
	YF ₃		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	イオンビーム電流密度 [μA/cm ²]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
基材	材質	石英	石英	石英	石英	石英	石英	石英	石英	石英	石英	
	成膜面	Ra [μm]	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
		面積 [cm 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	
下地層	1	組成	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	
		厚さ [μm]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	2	組成	-	-	-	-	-	-	20Al ₂ O ₃ +80SiO ₂	20Al ₂ O ₃ +80SiO ₂	ZrO ₂	MgO
	厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	
	3	組成	-	-	-	-	-	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
	厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	
応力緩和層	1	組成	22Y ₂ O ₃ + 19Al ₂ O ₃ + 59SiO ₂	22Y ₂ O ₃ + 19Al ₂ O ₃ + 59SiO ₂	22Y ₂ O ₃ + 19Al ₂ O ₃ + 59SiO ₂	13Y ₂ O ₃ + 19Al ₂ O ₃ + 68SiO ₂	18Y ₂ O ₃ + 19Al ₂ O ₃ + 63SiO ₂	25Y ₂ O ₃ + 25Al ₂ O ₃ + 50SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂
		厚さ [μm]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	状態	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	
	熱安定温度 [°C]	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	
イットリウム保護膜	組成	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
	水素原子数 [×10 ²¹ 個/cm ³]	1.8	1.9	1.8	2.0	1.8	2.1	1.8	1.8	1.9	1.8	
	ピッカース硬さ [HV]	1323	1309	1465	1376	1422	1383	1423	1422	1411	1416	
	気孔率 [体積%]	0	0.01	0	0.03	0.05	0.07	0.04	0.06	0.05	0.07	
	結晶子サイズ [nm]	9.9	7.7	11	9.8	9.2	9.5	8.3	8.2	8.8	8.4	
	配向度 [%]	92.7	92.5	93.5	90.5	92.2	93.0	91.6	91.7	91.9	90.9	
	ピーク強度比 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	厚さ [μm]	1.0	1.0	5.0	1.0	1.0	1.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	圧縮応力 [MPa]	-1249	-1236	-1259	-1223	-1241	-1235	-1240	-1235	-1234	-1231	
	エッチング量 [nm]	77	69	70	77	77	77	73	75	76	75	
耐熱温度 [°C]	800	700	800	800	800	800	500	500	500	500		

[0126]

[表3]

表3

		例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28	例29	例30	
製造条件	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}	
	基材の温度 [°C]	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	
	Y ₂ O ₃	蒸着源成膜速度	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	
	YF ₃	[nm/min]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	イオンビーム電流密度 [$\mu A/cm^2$]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
基材	材質	石英	石英	石英	石英	石英	石英	石英	石英	石英	石英	
	成膜面	Ra [μm]	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
		面積 [cm 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	
下地層	1	組成	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	
		厚さ [μm]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	3	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
応力緩和層	1	組成	60Al ₂ O ₃ + 40MgO	57SiO ₂ + 13MgO+ 30CaO	57SiO ₂ + 11MgO+ 27CaO+ 5SrO	10Y ₂ O ₃ + 90SiO ₂	80Y ₂ O ₃ + 20SiO ₂	50Y ₂ O ₃ + 50SiO ₂	80Y ₂ O ₃ + 20SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂
		厚さ [μm]	1.1	0.5	0.5	1.1	1.1	1.1	1.1	0.1	0.5	2.9
	2	組成	-	54SiO ₂ + 5Al ₂ O ₃ + 12MgO+ 29CaO	54SiO ₂ + 11MgO+ 27CaO+ 5SrO+ 3B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-
		状態	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス
	熱安定温度 [°C]	500	500	500	400	500	500	400	500	500	500	
イットリウム質保護膜	組成	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
	水素原子数 [$\times 10^{21}$ 個/cm ³]	1.9	2.1	2.0	1.8	1.8	1.8	1.9	1.8	1.9	1.8	
	ピッカース硬さ [HV]	13.56	1345	1378	1323	1323	1323	1323	1323	1323	1323	
	気孔率 [体積%]	0.04	0.05	0.02	0	0	0	0	0	0	0	
	結晶子サイズ [nm]	9.6	9.7	9.4	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	
	配向度 [%]	92.4	93.3	93.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	
	ピーク強度比 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	厚さ [μm]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	圧縮応力 [MPa]	-1217	-1234	-1241	-1247	-1238	-1229	-1278	-1289	-1262	-1259	
エッチング量 [nm]	73	72	73	71	68	72	73	79	80	85		
耐熱温度 [°C]	500	600	800	400	500	500	400	400	400	500		

[0127]

[表4]

表4

		例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38	例39	例40	
製造条件	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}	
	基材の温度 [°C]	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	
	Y ₂ O ₃	蒸着源 成膜速度 [nm/min]	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	
	YF ₃		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	イオンビーム電流密度 [μA/cm ²]	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
基材	材質	石英	石英	石英	石英	石英	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ガラス	Al	
	成膜面	Ra [μm]	0.02	0.05	0.11	0.32	0.82	0.44	2.77	4.03	0.02	0.02
		面積 [cm 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	
下地層	1	組成	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	-	-	-	SiO ₂	Al ₂ O ₃
		厚さ [μm]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	0.5	1
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
応力緩和層	1	組成	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	20Y ₂ O ₃ + 80Al ₂ O ₃	20Y ₂ O ₃ + 80Al ₂ O ₃	20Y ₂ O ₃ + 80Al ₂ O ₃	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	20Y ₂ O ₃ + 80Al ₂ O ₃
		厚さ [μm]	7.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		状態	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス
	熱安定温度 [°C]	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	
イットリウム保護膜	組成	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
	水素原子数 [× 10 ²¹ 個/cm ³]	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	1.9	2.2	2.4	1.5	1.4	
	ピッカース硬さ [HV]	1323	1345	1322	1275	1206	1387	1288	1079	1027	976	
	気孔率 [体積%]	0	0.01	0.09	0.32	0.46	0.38	0.73	1.03	0.01	0.13	
	結晶子サイズ [nm]	9.5	9.8	9.5	9.6	9.8	9.7	9.7	9.6	9.4	9.6	
	配向度 [%]	92.5	91.9	90.7	89.2	80.6	88.4	69.6	58.3	94.6	90.5	
	ピーク強度比 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	厚さ [μm]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	圧縮応力 [MPa]	-1247	-1222	-1189	-1120	-1067	-1054	-812	-723	-834	-1037	
	エッチング量 [nm]	86	72	75	82	101	85	128	143	83	99	
耐熱温度 [°C]	400	600	600	600	500	600	500	400	600	500		

[0128]

[表5]

表5

		例41	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例48	例49	例50	
製造条件	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}	
	基材の温度 [°C]	320	320	320	320	320	320	320	320	320	400	
	Y ₂ O ₃	蒸着源 成膜速度 [nm/min]	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	1.92	6.78	3.42	3.42	
	YF ₃		0	0	0	0	0	13.36	8.76	11.88	0	0
	イオンビーム電流密度 [μA/cm ²]	80	80	80	80	80	96	96	96	80	80	
基材	材質		Al	AlN	コーージェライト	石英	Al ₂ O ₃	石英	石英	石英	石英	
	成膜面	Ra [μm]	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
		面積 [cm ²]	314.2	314.2	314.2	9503.0	9503.0	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2
		最大長さ [mm]	200	200	200	1100	1100	200	200	200	200	200
下地層	1	組成	アルマイト	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	-	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	
		厚さ [μm]	1	1	1	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	3	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
応力緩和層	1	組成	20Y ₂ O ₃ + 80Al ₂ O ₃	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	20Y ₂ O ₃ + 80Al ₂ O ₃	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	80Y ₂ O ₃ + 20SiO ₂	-
		厚さ [μm]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	-
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		状態	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	結晶
	熱安定温度 [°C]	500	500	500	500	500	500	500	500	400	-	
イットリウム保護膜	組成		Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₅ O _{4.3} F _{0.8}	Y ₅ O _{4.3} F _{0.7}	Y ₅ O _{4.2} F _{0.1}	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
	水素原子数 [× 10 ²¹ 個/cm ³]		1.8	2.1	1.9	1.2	1.4	1.7	1.8	2.0	1.9	1.8
	ピッカース硬さ [HV]		1183	1261	1318	1320	1378	998	1068	1103	1201	1432
	気孔率 [体積%]		0.28	0.32	0.05	0.06	0.02	0.16	0.10	0.05	0.13	0.03
	結晶子サイズ [nm]		9.5	9.8	9.8	9.8	9.7	16.7	8.9	13.6	14.1	11.4
	配向度 [%]		91.8	90.9	92.2	90.3	91.2	-	-	-	91.2	92.3
	ピーク強度比 [%]		-	-	-	-	-	95.2	99.8	100	-	-
	厚さ [μm]		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	10.0
	圧縮応力 [MPa]		-1098	-1103	-1225	-1227	-1242	-798	-912	-831	-1084	-1235
	エッチング量 [nm]		72	70	74	77	80	97	78	75	84	73
耐熱温度 [°C]		500	600	500	500	600	400	500	500	400	250	

[0129]

[表6]

表6

		例51	例52	例53	例54	例55	例56	例57	例58	例59	例60	
製造条件	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}	-	-	
	基材の温度 [°C]	400	270	400	400	320	320	320	200	-	-	
	Y ₂ O ₃	蒸着源	3.42	1.92	3.42	3.42	3.42	3.42	3.31	3.42	-	-
	YF ₃	成膜速度 [nm/min]	0	13.36	0	0	0	0	0	0	-	-
	イオンビーム電流密度 [$\mu A/cm^2$]	80	96	80	80	80	80	80	80	-	-	
基材	材質	石英	石英	石英	石英	石英	Al ₂ O ₃	石英	石英	石英	石英	
	成膜面	Ra [μm]	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	6.74	0.02	0.02	0.02	0.02
		面積 [cm 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	
下地層	1	組成	-	-	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	-	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	-
		厚さ [μm]	-	-	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	-
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
応力緩和層	1	組成	-	-	5Y ₂ O ₃ + 95SiO ₂	90Y ₂ O ₃ + +10SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	20Y ₂ O ₃ + 80Al ₂ O ₃	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	-
		厚さ [μm]	-	-	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	-
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	状態	-	-	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	-
熱安定温度 [°C]	-	-	未測定	未測定	500	500	500	500	500	500	-	
イットリウム質保護膜	組成	Y ₂ O ₃	Y ₅ O _{4.3} F _{0.8}	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
	水素原子数 [$\times 10^{21}$ 個/cm ³]	2.0	1.7	2.2	1.9	2.0	2.4	2.1	2.4	5.1	6.4	
	ピッカース硬さ [HV]	1430	1021	1345	1372	1332	832	1310	1172	775	583	
	気孔率 [体積%]	0.03	0.12	0.06	0.02	0.07	2.12	0	0	0.05	0.03	
	結晶子サイズ [nm]	11.7	16.6	9.4	9.8	9.8	8.4	5.6	5.5	7.1	7.9	
	配向度 [%]	92.5	-	94.1	92.2	93.0	47.8	92.2	93.5	67.5	75.2	
	ピーク強度比 [%]	-	95.1	-	-	-	-	-	-	-	-	
	厚さ [μm]	10.0	1.0	1.0	1.0	114.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	圧縮応力 [MPa]	-1229	-1187	-1233	-1239	-1247	-589	-1324	-1302	-1537	-573	
	エッチング量 [nm]	72	97	81	82	73	190	92	88	205	219	
耐熱温度 [°C]	250	250	300	300	300	300	300	300	200	250		

[0130]

[表7]

表7

		例61	例62	例63	例64	例65	例66	例67	例68	例69	例70	例71	
製造条件	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}	
	基材の温度 [°C]	320	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	
	Y ₂ O ₃	蒸着源 成膜速度 [nm/min]	1.9	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42	3.42
		YF ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		イオン電流密度 [μA/cm ²]	85	80	80	80	70	80	80	80	80	80	80
基材	材質	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	
	成膜面	Ra [μm]	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05
		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
		最大長さ [mm]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
応力緩和層	1	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	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	MgO	Al ₂ O ₃
		厚さ [μm]	1	1	1	1	1	0.3	1.5	1	1	1	1
	2	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Al ₂ O ₃	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
	3	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		状態	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス
		熱安定温度 [°C]	600	600	600	600	600	600	600	未測定	未測定	未測定	600
	イットリウム質保護膜	組成	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
		水素原子数 [$\times 10^{21}$ 個/cm ³]	1.9	1.9	2.2	2.3	2.0	2.1	1.8	2.5	2.7	2.4	1.9
ビッカース硬さ [HV]		1263	1287	1098	1309	922	1255	1284	1055	1041	1201	1292	
気孔率 [体積%]		0.04	0.05	0	0.05	0.12	0.08	0	0.05	0.06	0.13	0.06	
結晶子サイズ [nm]		10.2	11.8	11.3	12.2	12.1	12.0	12.1	10.5	9.9	11.4	12.4	
配向度 [%]		92.1	91.8	93.2	92.0	91.9	90.5	92.9	90.1	89.7	90.3	90.8	
厚さ [μm]		10.5	10.2	1.2	15.1	10.6	10.1	10.3	10.2	10.1	10.2	10.0	
圧縮応力 [MPa]		-1349	-1393	-1089	-1407	-989	-1420	-1263	-1097	-1078	-1185	-1401	
エッチング量 [nm]		72	78	81	82	132	80	72	81	89	85	77	
耐熱温度 [°C]		600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	
熱サイクル試験		△	○	△	○	△	△	○	○	△	○	○	

[0131]

[表8]

表8

		例72	例73	例74	例75	例76	例77	例78	例79	例80	例81	例82	
製造条件	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}	5×10^{-2}	
	基材の温度 [°C]	350	350	350	300	300	300	320	350	350	350	350	
	Y ₂ O ₃	蒸着源成膜速度 [nm/min]	3.42	3.42	3.42	2.1	2.1	2.1	3.42	3.42	3.42	3.61	3.42
		YF ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	イオン電流密度 [μ A/cm ²]		80	80	80	80	80	80	80	80	80	75	80
基材	材質	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	
	成膜面	Ra [μ m]	0.11	0.02	0.02	0.03	0.05	0.1	0.02	0.02	0.22	0.02	0.02
		面積 [cm ²]	314.2	17670.9	3848.3	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2
		最大長さ [mm]	200	1500	700	200	200	200	200	200	200	200	200
応力緩和層	1	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	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	β -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
		厚さ [μ m]	1	1	1	1	1	1	1	0.02	1	1	1
	2	組成	-	-	-	-	-	-	30Y ₂ O ₃ + 70SiO ₂	-	-	-	-
		厚さ [μ m]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	組成	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		厚さ [μ m]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	状態	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス
	熱安定温度 [°C]	600	600	600	600	600	600	500	600	600	600	未測定	600
	イットリウム質保護膜	組成	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
		水素原子数 [$\times 10^{21}$ 個/cm ³]	1.9	1.9	2.1	2.0	2.0	2.0	2.1	2.2	1.9	2.1	3.1
ビッカース硬さ [HV]		1032	1180	1254	1102	1094	1032	1109	1226	1018	979	1030	
気孔率 [体積%]		0.14	0	0	0.05	0.11	0.18	0.32	0.11	0.21	0.15	0.11	
結晶子サイズ [nm]		12.3	12.6	12.5	12.3	12.1	12.4	9.8	11.9	11.8	10.2	10.1	
配向度 [%]		90.2	90.9	91.2	84.9	80.1	74.8	90.9	90.7	70.3	89.7	83.4	
厚さ [μ m]		10.0	9.8	10.3	10.3	10.2	10.3	1.0	10.2	10.2	10.1	10.6	
圧縮応力 [MPa]		-1084	-1288	-1328	-1081	-1043	-1019	-1103	-1367	-1095	-1017	-1003	
エッチング量 [nm]		122	78	82	75	75	76	79	86	110	121	131	
耐熱温度 [°C]		600	600	600	500	500	500	600	600	600	500	500	
熱サイクル試験	Δ	Δ	\circ	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times	

[0132] <評価結果まとめ>

上記表1～表8に示すように、例1～例49、例53～例58および例61～例82は、耐熱性および耐プラズマ性に優れることが分かった。

これに対して、応力緩和層を有さない例50～例52およびイットリウム質保護膜のビッカース硬さが800HV未満である例59～例60は、耐熱性および耐プラズマ性の少なくともいずれかが不十分であった。

[0133] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2022年11月11日出願の日本特許出願（特願2022-181022）、2023年3月29日出願の日本特許出願（特願2023-053613）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0134] 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
7 a：第一成膜面
7 b：第二成膜面
8、9：応力緩和層
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] 基材と、1層以上の応力緩和層と、イットリウム質保護膜と、をこの順に有し、
前記イットリウム質保護膜のビッカース硬さが800HV以上である、部材。
- [請求項2] 前記イットリウム質保護膜の耐熱温度が300℃以上である、請求項1に記載の部材。
- [請求項3] 前記応力緩和層の厚さが0.05～9.0μmである、請求項1に記載の部材。
- [請求項4] 前記基材の成膜面の表面粗さが、算術平均粗さRaで、0.001μm以上4.5μm未満である、請求項1に記載の部材。
- [請求項5] 前記応力緩和層は、Al₂O₃、SiO₂、Y₂O₃、MgO、CaO、SrO、BaO、B₂O₃、SnO₂、P₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、ZrO₂、La₂O₃、Nd₂O₃、Yb₂O₃、Eu₂O₃およびGd₂O₃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1に記載の部材。
- [請求項6] 前記応力緩和層は、前記群から選ばれる少なくとも2種の酸化物を含有する、請求項5に記載の部材。
- [請求項7] 前記応力緩和層は、
Al₂O₃、SiO₂およびY₂O₃からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、
Al₂O₃の含有量が0～70mol%であり、
SiO₂の含有量が0～90mol%であり、
Y₂O₃の含有量が0～60mol%であり、
Al₂O₃、SiO₂およびY₂O₃を除く前記酸化物の含有量が20mol%以下である、請求項5に記載の部材。
- [請求項8] 前記応力緩和層は、
SiO₂およびY₂O₃を含有し、

SiO_2 と Y_2O_3 とのm o l比 $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ が、 $90/10\sim 20/80$ であり、

SiO_2 および Y_2O_3 を除く前記酸化物の含有量が10m o l%以下である、請求項5に記載の部材。

[請求項9] 前記応力緩和層は、
 Al_2O_3 を含有し、
 Al_2O_3 の含有量が10～70m o l%である、請求項5に記載の部材。

[請求項10] 前記基材と、前記応力緩和層との間に、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1に記載の部材。

[請求項11] 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10に記載の部材。

[請求項12] 前記下地層は、 SiO_2 を含有する、または、 Al_2O_3 、 SiO_2 および Y_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも2種の酸化物を含有する、請求項10に記載の部材。

[請求項13] 前記イットリウム質保護膜の気孔率が2.0体積%未満である、請求項1に記載の部材。

[請求項14] 前記イットリウム質保護膜の厚さが0.3 μm 以上15 μm 以下である、請求項1に記載の部材。

[請求項15] 前記イットリウム質保護膜の結晶子サイズが6nm以上40nm以下である、請求項1に記載の部材。

[請求項16] 前記イットリウム質保護膜は、酸化イットリウムを含有する、請求項1に記載の部材。

[請求項17] 前記イットリウム質保護膜は、 Y_2O_3 の(222)面の配向度が

50%以上である、請求項16に記載の部材。

[請求項18] 前記イットリウム質保護膜は、X線回折パターンにおける $Y_5O_4F_7$ のピーク強度比が60%以上である、請求項1に記載の部材。

[請求項19] 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種で構成される、請求項1に記載の部材。

[請求項20] 前記セラミックスが、酸化アルミニウムまたは石英である、請求項19に記載の部材。

[請求項21] 前記基材の成膜面の最大長さが30mm以上であり、
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1に記載の部材。

[請求項22] 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1に記載の部材。

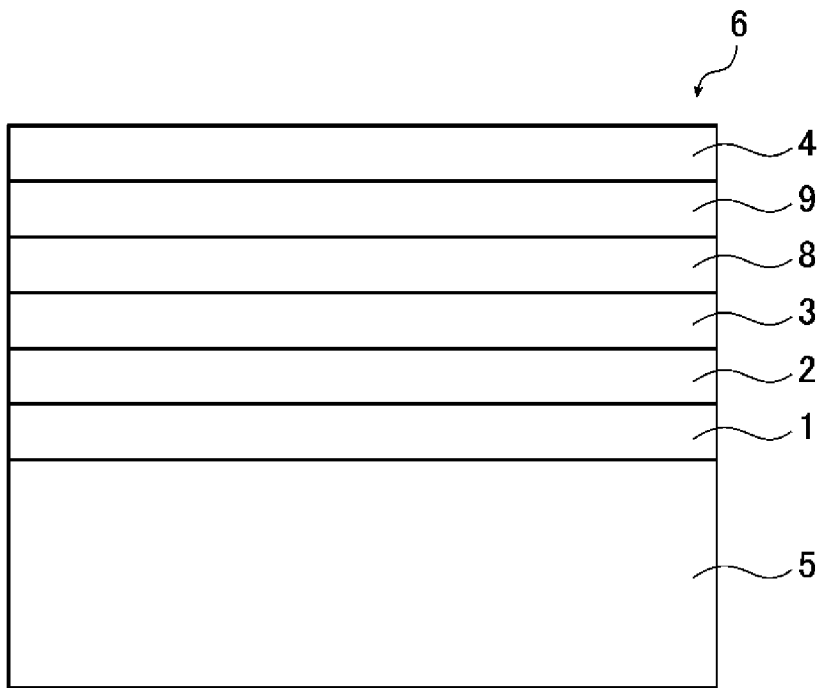
[請求項23] 請求項1～22のいずれか1項に記載の部材を製造する方法であって、
真空中において、酸素、アルゴン、ネオン、クリプトンおよびキセノンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のイオンを照射しながら、蒸発源を蒸発させて前記応力緩和層の表面に付着させることにより、前記イットリウム質保護膜を形成し、
前記蒸発源として、 Y_2O_3 、または、 Y_2O_3 および YF_3 を用いる、部材の製造方法。

[請求項24] 前記イットリウム質保護膜の形成中、前記基材の温度が $320^\circ C$ 以上である、請求項23に記載の部材の製造方法。

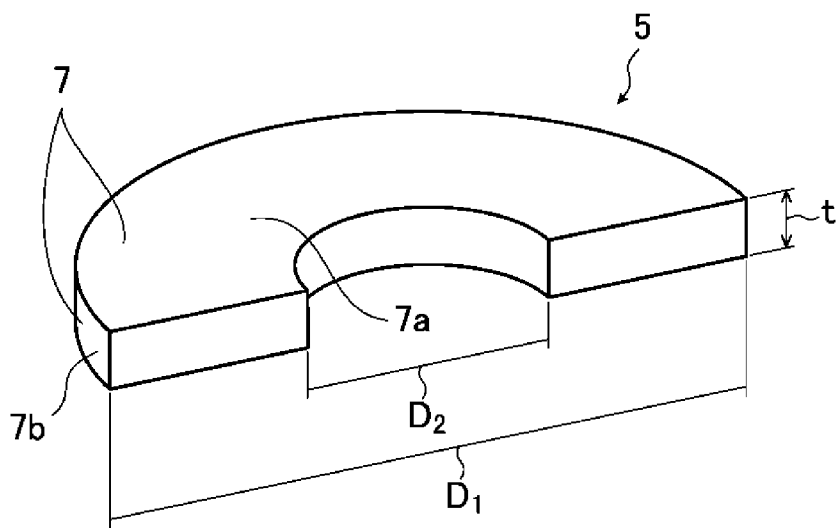
[請求項25] 前記イットリウム質保護膜を形成する前に、
前記基材の表面に、1層以上の前記応力緩和層を形成する、請求項

2 3 に記載の部材の製造方法。

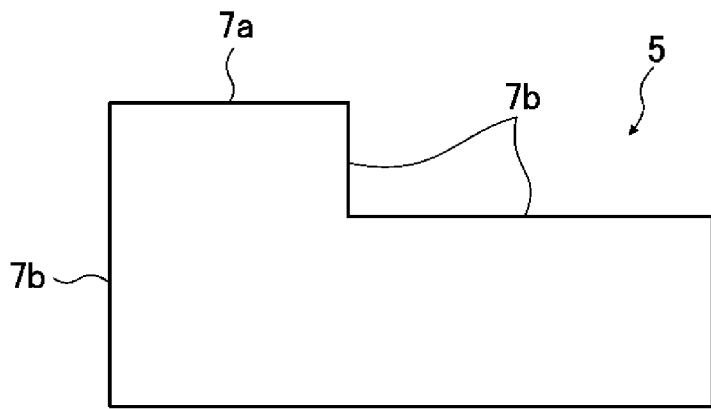
[図1]



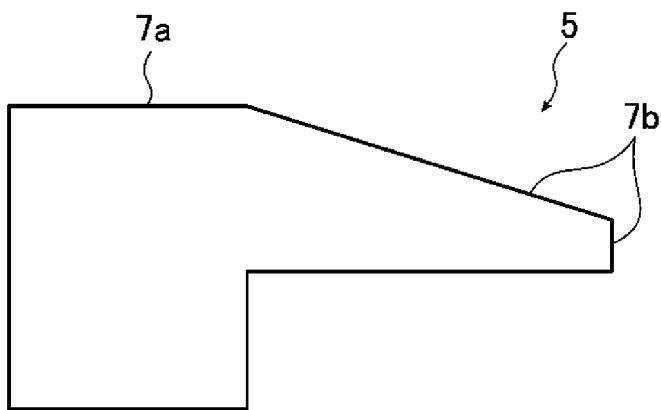
[図2]



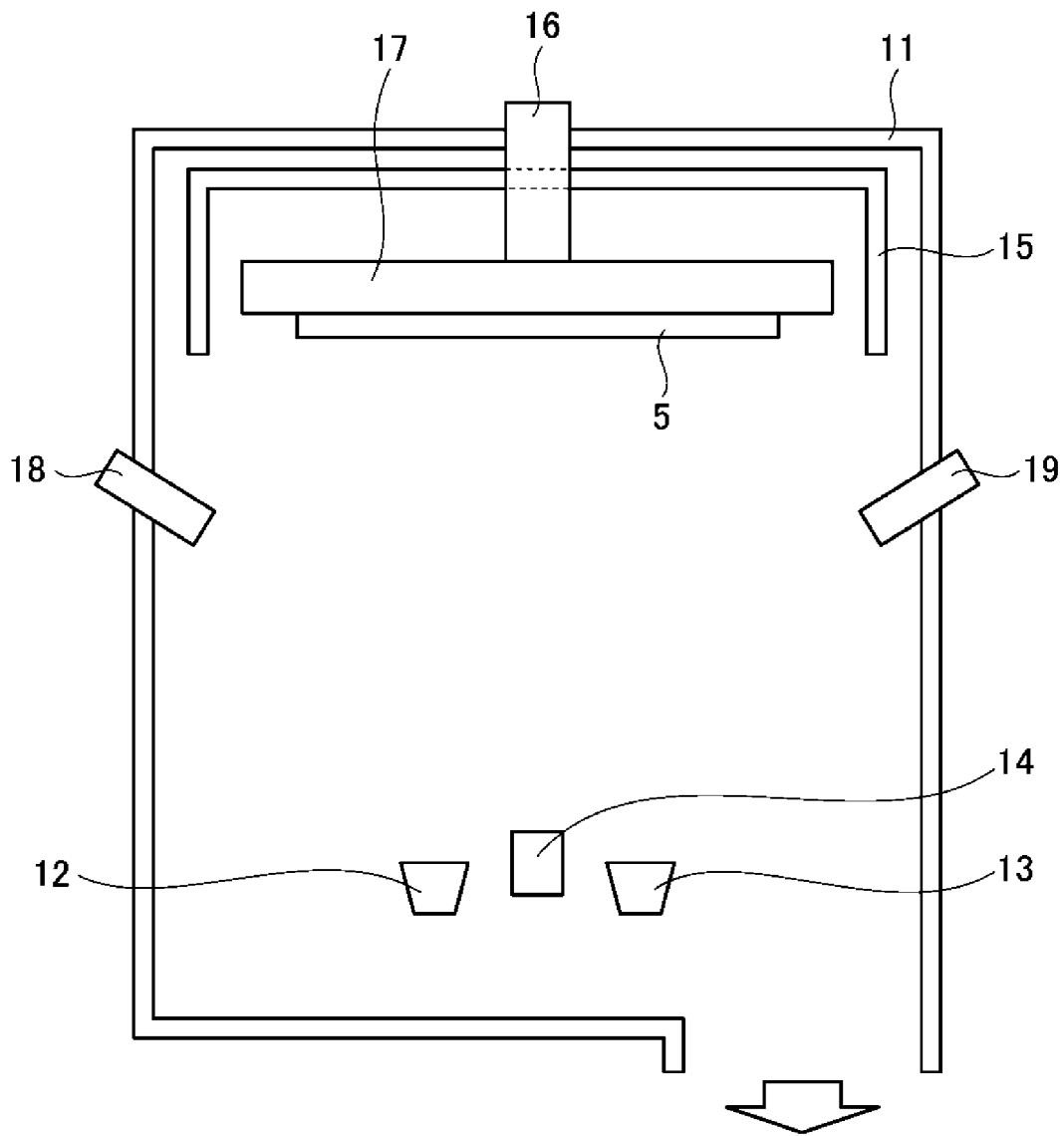
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/037760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C23C 14/08</i> (2006.01)i; <i>C23C 14/48</i> (2006.01)i; <i>C23C 16/44</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/3065</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/31</i> (2006.01)i FI: C23C14/08 N; C23C14/48 D; C23C16/44 B; H01L21/31 C; H01L21/302 101G		
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) C23C14/08; C23C14/48; C23C16/44; H01L21/3065; H01L21/31		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 A	JP 2021-185267 A (APPLIED MATERIALS, INC.) 09 December 2021 (2021-12-09) paragraphs [0009], [0050], [0053], tabl 1, fig. 4	1-7, 9-10, 12-14, 16, 19-20, 22 8, 11, 15, 17-18, 21, 23-25
A	JP 7154517 B1 (AGC INC.) 18 October 2022 (2022-10-18) entire text, all drawings	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 11 December 2023		Date of mailing of the international search report 09 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/037760

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-185267	A	09 December 2021	US 2015/0021324 A1 paragraphs [0022], [0063], [0066], table 1, fig. 4	
				US 2017/0130319 A1	
				US 2017/0133207 A1	
				US 2018/0100228 A1	
				US 2021/0118703 A1	
				TW 201505092 A	
				CN 105392913 A	
				KR 10-2016-0033700 A	
				KR 10-2017-0143027 A	
				CN 107964650 A	
				TW 201826390 A	
				TW 201830555 A	
				TW 201830518 A	
				CN 109972091 A	
				CN 110016645 A	
				KR 10-2021-0064432 A	
				KR 10-2021-0157475 A	
				TW 202210643 A	
<hr/>					
JP	7154517	B1	18 October 2022	(Family: none)	
<hr/>					

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 14/08(2006.01)i; C23C 14/48(2006.01)i; C23C 16/44(2006.01)i; H01L 21/3065(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i FI: C23C14/08 N; C23C14/48 D; C23C16/44 B; H01L21/31 C; H01L21/302 101G</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）） C23C14/08; C23C14/48; C23C16/44; H01L21/3065; H01L21/31</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>			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>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 A	JP 2021-185267 A（アブライド マテリアルズ インコーポレイテッド）09.12.2021 （2021 - 12 - 09） [0009]、[0050]、[0053]、表1、図4	1-7, 9-10, 12- 14, 16, 19-20, 22 8, 11, 15, 17- 18, 21, 23-25								
A	JP 7154517 B1（AGC株式会社）18.10.2022（2022 - 10 - 18） 全文、全図	1-25								
<p><input 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 “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 “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</p>										
国際調査を完了した日	11.12.2023	国際調査報告の発送日 09.01.2024								
名称及びあて先 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	権限のある職員（特許庁審査官） 山本 一郎 4G 8395 電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

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/JP2023/037760

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-185267 A	09.12.2021	US 2015/0021324 A1 [0022], [0063], [0066], TABLE 1, FIG. 4	
		US 2017/0130319 A1	
		US 2017/0133207 A1	
		US 2018/0100228 A1	
		US 2021/0118703 A1	
		TW 201505092 A	
		CN 105392913 A	
		KR 10-2016-0033700 A	
		KR 10-2017-0143027 A	
		CN 107964650 A	
		TW 201826390 A	
		TW 201830555 A	
		TW 201830518 A	
		CN 109972091 A	
		CN 110016645 A	
		KR 10-2021-0064432 A	
		KR 10-2021-0157475 A	
		TW 202210643 A	
JP 7154517 B1	18.10.2022	(ファミリーなし)	