



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102639464 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 15

(21) 申请号 201180004702. 1 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2011. 10. 11 *C04B 35/581* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C04B 35/04* (2006. 01)
2010-239000 2010. 10. 25 JP *H01L 21/3065* (2006. 01)
2011-135312 2011. 06. 17 JP *H01L 21/31* (2006. 01)
PCT/JP2011/069479 2011. 08. 29 JP
(85) PCT申请进入国家阶段日
2012. 05. 24
(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2011/073329 2011. 10. 11
(87) PCT申请的公布数据
W02012/056875 JA 2012. 05. 03
(71) 申请人 日本碍子株式会社
地址 日本国爱知县
(72) 发明人 渡边守道 神藤明日美 胜田祐司
佐藤洋介 矾田佳范
(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210
代理人 徐申民 李晓

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 4 页

(54) 发明名称

陶瓷材料、层叠体、半导体制造装置用构件及
溅射靶材

(57) 摘要

本发明的陶瓷材料以镁、铝、氧及氮为主成分,主相为使用CuK α 线时的XRD波峰至少出现在 $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ 的镁-铝氮氧化物相。

1. 一种陶瓷材料,是以镁、铝、氧及氮为主成分的陶瓷材料,主相为使用 CuK α 线时的 XRD 波峰至少出现在 $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ 的镁-铝氮氧化物相。
2. 根据权利要求 1 所述的陶瓷材料,其中,上述 2θ 为 $47 \sim 49^\circ$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的陶瓷材料,其中,副相为氧化镁中固溶了氮化铝的 MgO-AlN 固溶体的晶相。
4. 根据权利要求 3 所述的陶瓷材料,其中,上述 MgO-AlN 固溶体的使用 CuK α 线时的 (200) 面及 (220) 面的 XRD 波峰分别出现在氧化镁的立方晶波峰与氮化铝的立方晶波峰之间的 $2\theta = 42.9 \sim 44.8^\circ, 62.3 \sim 65.2^\circ$ 。
5. 根据权利要求 4 所述的陶瓷材料,其中,上述 MgO-AlN 固溶体的使用 CuK α 线时的 (111) 面的 XRD 波峰出现在氧化镁的立方晶波峰与氮化铝的立方晶波峰之间的 $2\theta = 36.9 \sim 39^\circ$ 。
6. 根据权利要求 1 ~ 5 任意一项所述的陶瓷材料,其中,不含 AlN 晶相。
7. 一种层叠体,具有使用了权利要求 1 ~ 6 任意一项所述的陶瓷材料的第 1 结构体和主相为氮化铝、氧化钇及氧化铝中至少 1 种的第 2 结构体层叠或接合的结构。
8. 根据权利要求 7 所述的层叠体,其中,上述第 1 结构体与上述第 2 结构体介由中间层接合。
9. 根据权利要求 7 所述的层叠体,其中,上述第 1 结构体与上述第 2 结构体之间的线热膨胀系数差在 0.3ppm/K 以下,上述第 1 结构体与上述第 2 结构体直接接合。
10. 一种半导体制造装置用构件,由权利要求 1 ~ 6 任意一项所述的陶瓷材料构成。
11. 一种溅射靶材,由权利要求 1 ~ 6 任意一项所述的陶瓷材料构成。
12. 根据权利要求 11 所述的溅射靶材,用于磁隧道结元件的隧道势垒的制作。
13. 根据权利要求 12 所述的溅射靶材,用于硬盘的磁头及磁阻式随机存取存储器中至少 1 个上述磁隧道结元件的制作。

陶瓷材料、层叠体、半导体制造装置用构件及溅射靶材

技术领域

[0001] 本发明关于陶瓷材料、层叠体、半导体制造装置用构件及溅射靶材。

背景技术

[0002] 半导体制造中干法工艺和等离子涂层等使用的半导体制造装置中,作为蚀刻用和清洗用,使用的是反应性高的 F、Cl 等的卤素系等离子体。因此,安装于此种半导体制造装置的构件,要求有高耐腐蚀性,一般使用经过氧化铝膜 (alumite) 处理的铝和耐蚀耐热镍基合金 (Hastelloy) 等的高耐腐蚀金属和陶瓷构件。特别是支撑固定 Si 晶圆的静电卡盘材料和加热器材料,由于必须有高耐腐蚀和低起尘性,使用的是氮化铝、氧化铝、蓝宝石等的高耐腐蚀陶瓷构件。由于这些材料会随着长时间使用而逐渐腐蚀,引起起尘,因此要求有更高耐腐蚀性的材料。为应对此种要求,有人研究了作为材料使用较氧化铝等更耐腐蚀的氧化镁、尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 和它们的复合材料 (例如专利文献 1)。

[0003] 此外,随着配线的微细化,要求静电卡盘和加热器等支撑固定 Si 晶圆的构件具有良好的均热性。要提升均热性,理想的是使用热传导率高的材料,例如可举出氮化铝、氧化铝、氧化钇。其中,已知氮化铝的热传导率特别良好,可得到高均热性,但较氧化铝、氧化钇的等离子耐腐蚀性低。

[0004] 此外,氧化镁除了耐火物以外,也可用于各种添加剂和电子部件用途、荧光体原料、各种靶材原料、超导薄膜基底用原料、磁隧道结元件 (MTJ 元件) 的隧道势垒、彩色等离子显示器 (PDP) 用保护膜,还有 PDP 用氧化镁晶体层的原料,作为具有极广范围用途的材料而备受瞩目。其中,作为溅射靶材,可用于利用了隧道磁阻效应的 MTJ 元件的隧道势垒的制作和 PDP 的电极与电介质的保护膜等。该隧道磁阻效应,是厚度数 nm 的非常薄的绝缘体被 2 个磁性层相夹的 MTJ 元件中,2 个磁性层的磁化相对方向为平行时和反平行时出现的电阻变化现象,利用该磁化状态的电阻变化,应用于硬盘的磁头等。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献 1:日本专利第 3559426 号公报

发明内容

[0007] 但是,氧化镁在大气中会与水分和二氧化碳反应,生成氢氧化物和碳酸盐,因此氧化镁表面会逐渐变质 (耐湿性的问题)。因此,用于半导体制造装置用构件时,存在氢氧化物和碳酸盐分解而生成气体、由此引起的氧化镁的颗粒化和起尘带来的半导体设备污染的担忧,因而没有进入实用。

[0008] 另一方面,尖晶石的耐湿性虽然没有问题,但较之于氧化铝等,对于卤素系等离子体的耐腐蚀性虽然较高,但还不足够高。

[0009] 此外,即使是氧化镁与尖晶石的复合材料,氧化镁较多时耐湿性有问题,较少时虽然耐湿性的问题程度较小,但由于耐腐蚀性接近尖晶石,因此相对于氧化铝等的优越性变小。

[0010] 一般,作为对于卤素系等离子体的耐腐蚀性高的材料,可举出有氧化镁,其次有尖晶石、氧化铝、氮化铝。其中,氮化铝在热传导率上具有压倒性优势,是体现均热性的最理想材料。即,要同时实现耐腐蚀性和均热性,理想的是氮化铝与高耐腐蚀材料层叠的结构体,但由于氮化铝与高耐腐蚀材料之间的热膨胀差较大,因此将两者层叠后烧结时存在产生裂纹的问题。

[0011] 本发明的目的是解决此种问题,目的之一是提供对于卤素系等离子体的耐腐蚀性与尖晶石同等或更高的陶瓷材料。此外,另一目的是提供具有与尖晶石同等的耐腐蚀性的同时线热膨胀系数低于尖晶石、接近于均热性高的氮化铝的陶瓷材料。

[0012] 此外,近年来,有人研究利用了上述 MTJ 元件的磁阻式随机存取存储器(以下称为 MRAM)。MRAM,例如,配置多个 MTJ 元件,以各磁化阵列为信息载体,具有不挥发、高速、高改写耐性等特征,因此作为凌驾传统半导体存储器(DRAM)的存储器而进行着开发。截至目前,已试作了记忆容量为数~数十兆比特(Mbit)的存储器,但例如,为取代 DRAM 还必须有吉比特(Gbit)级的更大容量。

[0013] 目前作为 MTJ 元件的隧道势垒的材料,一般使用单晶或高纯度的氧化镁,一般用氧化镁的溅射靶材成膜为隧道势垒。但是,要更大容量化,需要 MTJ 元件的电阻低、为得到大输出信号而有高磁阻比。

[0014] 本发明的目的是解决此种问题,目的之一是提供电阻低于氧化镁的溅射靶。通过使用该靶材制作磁隧道结元件,可期待其电阻下降。

[0015] 本发明者们对将氧化镁、氧化铝和氮化铝的混合粉末成型后热压烧结而得到的陶瓷材料的耐腐蚀性进行了锐意研究后发现,主相为特定位置具有 XRD 波峰的镁-铝氮氧化物的陶瓷材料显示出非常高的耐腐蚀性,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明的陶瓷材料,是以镁、铝、氧及氮为主成分的陶瓷材料,主相为使用 CuK α 线时的 XRD 波峰至少出现在 $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ 的镁-铝氮氧化物相。

[0017] 本发明的层叠体,是具有使用了上述陶瓷材料的第 1 结构体与主相为氮化铝、氧化钪及氧化铝中至少 1 种的第 2 结构体层叠或接合的结构。

[0018] 此外,本发明的半导体制造装置用构件由此种陶瓷材料或层叠体构成。

[0019] 此外,本发明的溅射靶材由此种陶瓷材料构成。

[0020] 本发明的陶瓷材料,耐腐蚀性与尖晶石同等或更高。因此,该陶瓷材料构成的半导体制造装置用构件,可长期承受半导体制造流程中使用的反应性高的 F、Cl 等卤素系等离子体,可降低该构件的起尘量。此外,本发明的陶瓷材料中,耐腐蚀性与尖晶石同等的材料的线热膨胀系数可以低于尖晶石。因此,可以较容易地得到如均热性高但线热膨胀系数低的氮化铝般的材料的层叠体。

[0021] 此外,本发明的陶瓷材料,电阻低于氧化镁。因此,该陶瓷材料构成的溅射靶材,例如用于磁隧道结元件的隧道势垒的制作时,隧道势垒层含有镁、铝、氧及氮,可期待得到电阻低于氧化镁的磁隧道结元件。此外,也可能得到具有高磁阻比的磁隧道结元件。

附图说明

[0022] [图 1] 实验例 1 的 XRD 解析图表。

[0023] [图 2] 实验例 1、4 的 EPMA(电子探针显微分析仪)元素分布图。

[0024] [图 3] 实验例 7 的 XRD 解析图表。

[0025] [图 4] 实验例 10 的 XRD 解析图表。

具体实施方式

[0026] 本发明的陶瓷材料,是以镁、铝、氧及氮为主成分的陶瓷材料,主相为使用 CuK α 线时的 XRD 波峰至少出现在 $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ 的镁-铝氮氧化物相。该镁-铝氮氧化物,对于卤素系等离子体的耐腐蚀性与尖晶石同等或更高,因此可认为主相为该氮氧化物的本发明的陶瓷材料的耐腐蚀性也变高。此外,该镁-铝氮氧化物也可以在具有与尖晶石同等的耐腐蚀性的同时线热膨胀系数低于尖晶石。

[0027] 本发明的陶瓷材料,作为副相可含有氧化镁中固溶了氮化铝的 MgO-AlN 固溶体的晶相。由于该 MgO-AlN 固溶体的耐腐蚀性也较高,因此作为副相也没有问题。该 MgO-AlN 固溶体,使用 CuK α 线时的 (200) 面及 (220) 面的 XRD 波峰分别可出现在氧化镁的立方晶波峰与氮化铝的立方晶波峰之间的 $2\theta = 42.9 \sim 44.8^\circ, 62.3 \sim 65.2^\circ$, 此外, (111) 面的 XRD 波峰也可出现在氧化镁的立方晶波峰与氮化铝的立方晶波峰之间的 $2\theta = 36.9 \sim 39^\circ$ 。由于 (111) 面的波峰有时难以与其他晶相的波峰区别,因此也可以是仅 (200) 面及 (220) 面的 XRD 波峰出现在上述范围。同样的, (200) 面或 (220) 面的波峰有时也难以与其他晶相的波峰区别。

[0028] 由于含有 AlN 晶相作为副相的话,会出现耐腐蚀性下降的趋势,因此本发明的陶瓷材料为了得到与尖晶石同等或更高的耐腐蚀性,优选 AlN 晶相少,更优选不含。此外,由于尖晶石较氧化铝和 AlN 晶体耐腐蚀性高,因此也可少量含有。但是,由于尖晶石较本发明的镁-铝氮氧化物相及 MgO-AlN 固溶体的耐腐蚀性差,因此优选更少。另一方面,为了在保持与尖晶石同等的耐腐蚀性的同时降低线热膨胀系数,也可少量含有尖晶石和 AlN 晶相。

[0029] 本发明的陶瓷材料,为了得到与尖晶石同等或更高的耐腐蚀性,原料粉末中的镁/铝的摩尔比优选在 0.20 以上 2 以下,镁/铝的摩尔比更优选在 0.75 以上 2 以下。镁/铝的摩尔比不足 0.20 的话,氮化铝、尖晶石、氧化铝中某一个的生成量变多,恐怕会丧失高耐腐蚀特征。镁/铝的摩尔比超过 2 的话, MgO-AlN 固溶体容易成为主相。另一方面,为了在保持与尖晶石同等的耐腐蚀性的同时降低线热膨胀系数,优选原料粉末中的镁/铝的摩尔比在 0.05 以上 1.5 以下,更优选镁/铝的摩尔比在 0.1 以上 1 以下。

[0030] 本发明的陶瓷材料中,开口孔隙率优选在 5% 以下。此处,开口孔隙率是根据以纯水为媒质的阿基米德法测定的值。开口孔隙率超过 5% 的话,可能出现强度下降和材料自身脱粒而容易起尘,而且材料加工时等容易出现气孔内起尘成分堆积,因此不理想。此外,开口孔隙率优选尽可能接近零。因此,不存在特别的下限值。

[0031] 本发明的陶瓷材料,可用于具有使用了上述陶瓷材料的第 1 结构体和主相为氮化铝、氧化钇及氧化铝中至少 1 种的第 2 结构体的层叠体。此外,也可具有该第 1 结构体与第 2 结构体层叠或接合的结构。这样的话,通过耐腐蚀性高的第 1 结构体和具有与第 1 结构体不同特性(例如传热性和机械强度等)的第 2 结构体,除了耐腐蚀性,还可进一步提高其他特性。此处,第 1 结构体可以是由上述陶瓷材料形成的薄膜、板状体或层状体。此外,第 2 结构体可以是主相为氮化铝、氧化钇及氧化铝的薄膜、板状体或层状体。此外,接合可按任意形态进行,例如可通过烧结接合,也可通过粘结剂接合。

[0032] 此时,本发明的层叠体,第1结构体与第2结构体可介由中间层接合。这样的话,通过中间层,可以进一步抑制例如热膨胀率差异造成的第1结构体与第2结构体的剥离等。该中间层可以是具有第1结构体与第2结构体的中间性质的层。该中间层例如可以是第1结构体的主相与第2结构体的主相的混合层。此外,该中间层可以包括所含成分或成分比不同的多个层。这样的话,可以具有梯度材料的特性。

[0033] 此外,本发明的层叠体,第1结构体与第2结构体的线热膨胀系数差在0.3ppm/K以下,第1结构体与第2结构体可以直接接合。这样的话,由于第1结构体与第2结构体的线热膨胀系数差小,因此将两结构体高温接合(例如通过烧结接合)时和该层叠体重复在高温-低温下使用时,无须担忧产生裂纹和剥离。

[0034] 本发明的陶瓷材料,可用于半导体制造装置用构件。作为半导体制造装置用构件,可举出例如,半导体制造装置所使用的静电卡盘、基座(susceptor)、加热器、板、内壁部件、观察窗、微波导入窗和微波耦合天线等。由于它们必须对于包含卤素元素的腐蚀性气体的等离子体具有良好的耐腐蚀性,因此适宜使用本发明的陶瓷材料。

[0035] 本发明的陶瓷材料中,构成主相的镁-铝氮氧化物的40~1000℃的线热膨胀系数为6~7ppm/K。因此,通过改变副相成分的MgO-AlN固溶体(12~14ppm/K)、尖晶石(8~9ppm/K)和氮化铝(5~6ppm/K)的比率,可在维持高耐腐蚀性的同时将线热膨胀系数控制为5.5~10ppm/K。但是,由于尖晶石和氮化铝较镁-铝氮氧化物和MgO-AlN固溶体的耐腐蚀性低,优选更少。通过此种热膨胀的调整,可与氧化铝、氧化钇及氮化铝等用于半导体制造装置构件的材料的热膨胀配合,或减小热膨胀差。这样可令本发明的陶瓷材料与传统材料的层叠和贴合成为可能。这样的话,可以是仅表面(第1结构体)为本发明的具有高耐腐蚀性的陶瓷材料,下部(第2结构体)基材可使用传统材料。特别是一体烧结中此种层叠结构及热膨胀调整是有效的。其中,通过第2结构体的基材使用以氮化铝为主体的材料,可维持高热传导,容易保持均匀的高耐腐蚀的陶瓷材料的表面温度。此种结构特别在加热器内置型半导体制造装置中是有效的。

[0036] 此外,本发明的陶瓷材料可用于溅射靶材。即,本发明的溅射靶材,可以是以镁、铝、氧及氮为主成分的陶瓷材料,由主相为使用CuK α 线时的XRD波峰至少出现在 $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ 的镁-铝氮氧化物相的陶瓷材料构成。本发明的陶瓷材料,由于具有低于氧化镁的电阻,因此优选用于溅射靶材。作为溅射靶材,例如,可用于磁隧道结元件的隧道势垒的制作。此时,本发明的陶瓷材料,优选用于硬盘的磁头及磁阻式随机存取存储器中至少1个磁隧道结元件的制作。由于它们必须具有低电阻和高磁阻比,因此适宜使用本发明的陶瓷材料。

[0037] 本发明的陶瓷材料,可将氧化镁、氧化铝和氮化铝的混合粉末在成型后烧结而制造。例如,为得到与尖晶石同等或更高的耐腐蚀性,可将混合了15质量%以上66.2质量%以下的氧化镁、63质量%以下的氧化铝、57.7质量%以下的氮化铝的粉末成型后烧结。此外,也可将混合了37质量%以上66.2质量%以下的氧化镁、63质量%以下的氧化铝、57.7质量%以下的氮化铝的粉末成型后烧结。另一方面,为了在保持与尖晶石同等的耐腐蚀性的同时降低线热膨胀系数、提高均热性,也可将混合了5质量%以上60质量%以下的氧化镁、60质量%以下的氧化铝、90质量%以下的氮化铝的粉末成型后烧结。此外,烧结温度优选在1750℃以上。烧结温度不足1750℃的话,可能无法得到目标镁-铝氮氧化物,因此不

理想。此外,烧结温度的上限并无特别限定,但例如可以为 1850℃或 1900℃。此外,烧结优选采用热压烧结,热压烧结时的加压压力优选设定为 50 ~ 300kgf/cm²。烧结时的气氛优选不会影响氧化物原料烧结的气氛,优选例如氮气气氛、氩气气氛、氦气气氛等惰性气氛。成型时的压力没有特别限制,适当设定为可以保持形状的即可。

[0038] 实施例

[0039] 以下说明本发明适宜的适用例。MgO 原料、Al₂O₃ 原料及 AlN 原料使用纯度 99.9 质量%以上、平均粒径 1 μm 以下的市售品。此处,对于 AlN 原料,由于不可避免地含有 1 质量%左右的氧,因此是将氧从杂质元素中除开后的纯度。此外,即使使用了纯度 99 质量%以上的 MgO 原料的情况下,也可制作与使用纯度 99.9 质量%以上的 MgO 原料时同等的陶瓷材料。

[0040] 1. 陶瓷材料

[0041] 首先,说明以镁、铝、氧及氮为主成分的陶瓷材料(实验例 1 ~ 19)。此外,实验例 1 ~ 3、6 ~ 16 相当于本发明的实施例,实验例 4、5、17 ~ 19 相当于比较例。

[0042] [实验例 1 ~ 3]

[0043] • 调合

[0044] 称量 MgO 原料、Al₂O₃ 原料及 AlN 原料使之满足表 1 所示质量%,以异丙醇为溶剂,用尼龙制的罐、直径 5mm 的氧化铝圆球进行 4 小时湿式混合。混合后取出浆料,在氮气流中进行 110℃干燥。然后,过 30 目的筛,作为调合粉末。此外,该调合粉末的 Mg/Al 的摩尔比为 1.2。

[0045] • 成型

[0046] 将调合粉末以 200kgf/cm² 的压力单轴加压成型,制作直径 35mm、厚度 10mm 左右的圆盘状成型体,装入烧结用石墨铸模。

[0047] • 烧结

[0048] 将圆盘状成型体热压烧结而得到陶瓷材料。热压烧结中,加压压力为 200kgf/cm²,以表 1 所示烧结温度(最高温度)烧结,烧结结束前控制为 Ar 气氛。烧结温度下的保持时间为 4 小时。

[0049] [实验例 4]

[0050] 除了按表 1 所示质量%称量 MgO 原料及 Al₂O₃ 原料以外,与实验例 1 同样地得到陶瓷材料。

[0051] [实验例 5]

[0052] 除了烧结温度设定为 1650℃以外,与实验例 1 同样地得到陶瓷材料。

[0053] [实验例 6 ~ 12]

[0054] 除了按表 1 所示质量%称量 MgO 原料、Al₂O₃ 原料及 AlN 原料、烧结温度设定为表 1 所示温度以外,与实验例 1 同样地得到陶瓷材料。

[0055] [实验例 13 ~ 19]

[0056] 除了按表 1 所示质量%称量 MgO 原料、Al₂O₃ 原料及 AlN 原料、烧结温度设定为表 1 所示温度、烧结气氛为 N₂ 以外,与实验例 1 同样地得到陶瓷材料。

[0057] [评价]

[0058] 将实验例 1 ~ 19 得到的各材料加工为各种评价用,进行以下评价。各评价结果如

表 1 所示。此外,实验例 1 ~ 19 中,也制作了直径 50mm 的试样,但得到的评价结果与表 1 相同。

[0059] (1) 体积密度・开口孔隙率

[0060] 根据以纯水为媒质的阿基米德法测定。

[0061] (2) 晶相评价

[0062] 将材料于研钵粉碎,通过 X 射线衍射装置确定晶相。测定条件为 $\text{CuK}\alpha$, 40kV, 40mA, $2\theta = 5\text{--}70^\circ$, 使用密封管式 X 射线衍射装置 (ブルカー・エイエツクスエス制 D8 ADVANCE)。

[0063] (3) 蚀刻率

[0064] 对各材料的表面进行镜面研磨,使用 ICP 等离子体耐腐蚀试验装置进行下述条件的耐腐蚀试验。通过台阶仪测定的遮蔽面与暴露面的段差除以试验时间,算出各材料的蚀刻率。

[0065] ICP:800W、偏置功率:450W、导入气体: $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar} = 75/35/100\text{sccm}$
0.05Torr (6.67Pa)、暴露时间:10h、试料温度:室温

[0066] (4) 构成元素

[0067] 使用 EPMA 检出并识别构成元素,分析各构成元素的浓度。

[0068] (5) 平均线热膨胀系数 (40 ~ 1000℃)

[0069] 使用膨胀计 (ブルカー・エイエツクスエス制造) 于氩气气氛中测定。

[0070] (6) 弯曲强度

[0071] 根据 JIS-R1601,通过弯曲强度试验测定。

[0072] (7) 体积电阻率测定

[0073] 根据 JIS-C2141 的方法,于大气中、室温 (25℃) 下测定。试验片形状为直径 50mm×(0.5 ~ 1mm)、主电极为直径 20mm、保护电极为内径 30mm、外径 40mm、外加电极为直径 40mm,各电极由银形成。外加电压为 2kV/mm,读取电压外加后 1 分钟时的电流值,根据该电流值算出室温体积电阻率。此外,对于实验例 7 和实验例 19 (MgO 烧结体),在真空下 (0.01Pa 以下)、600℃ 下测定。试验片形状为直径 50mm×(0.5 ~ 1mm)、主电极为直径 20mm、保护电极为内径 30mm、外径 40mm、外加电极为直径 40mm,各电极由银形成。外加电压为 500V/mm,读取电压外加后 1 小时的电流值,根据该电流值算出体积电阻率。此外,表 1 的体积电阻率中,「aEb」表示 $a \times 10^b$,例如「1E16」表示 1×10^{16} 。

[0074] [评价结果]

[0075] 图 1 显示了实验例 1 的 XRD 解析图表。此外,实验例 2、3 的 XRD 解析图表与实验例 1 大致相同,因此省略图示。此外,实验例 1 ~ 19 检出的晶相汇总如表 1 所示。如图 1 所示,实验例 1 ~ 3 的陶瓷材料的 XRD 解析图表,由无法归属的多个波峰 (图 1 中的□) 与氧化镁中固溶了氮化铝的 MgO-AlN 固溶体的波峰 (图 1 中的○) 构成。无法归属的波峰 (□) 与氧化镁、尖晶石、氮化铝任意一个均不相符地在 $2\theta = 47 \sim 49^\circ$ ($47 \sim 50^\circ$) 有波峰,推测为镁-铝氮氧化物。此外,这些镁-铝氮氧化物的波峰,与例如,参考文献 1 (J. Am. Ceram. Soc., 93[2]322-325 (2010)) 和参考文献 2 (日本专利特开 2008-115065) 所示的 MgAlON (或镁-铝氮氧化物) 的波峰不一致。一般,已知这些 MgAlON 是尖晶石中固溶了 N 成分的物质,可认为具有与本发明的镁-铝氮氧化物具有不同的晶体结构。

[0076] MgO-AlN 固溶体的 (111) 面、(200) 面及 (220) 面的 XRD 波峰分别出现在氧化镁的立方晶波峰与氮化铝的立方晶波峰之间的 $2\theta = 36.9 \sim 39^\circ, 42.9 \sim 44.8^\circ, 62.3 \sim 65.2^\circ$ 。图 2 显示了实验例 1 的 EPMA 元素分布图。根据图 2, 确认了实验例 1 由图 1 所示的镁-铝氮氧化物 (x 部) 与 MgO-AlN 固溶体 (y 部) 2 相构成, 可知前者为主相。此处, 主相指的是体积比例中占 50% 以上的成分, 副相指的是主相以外的 XRD 波峰归属的相。考虑到截面观察中的面积比反映出了体积比例, 因此主相设为在 EPMA 元素分布图中占 50% 以上面积的区域, 副相为主相以外的区域。根据图 2 可知, 镁-铝氮氧化物的面积比为约 66%, 镁-铝氮氧化物为主相。此外, x 部特定为镁-铝氮氧化物的根据是, 由 Mg、Al、O、N 等 4 个成分构成, 较之于实验例 4 的尖晶石材料 (z 部), Mg、N 浓度高, Al 浓度为相同程度, O 浓度低。即, 该镁-铝氮氧化物具有较尖晶石含有更多 Mg 的特征。对于其他实验例也进行同样的解析, 例如实验例 10 的镁-铝氮氧化物的面积比为约 87%, 可知镁-铝氮氧化物为主相。此外, 此处是作为一个例子, 主相与副相的判定通过 EPMA 元素分布进行, 但只要是可以识别各相的体积比例的方法, 则可采用其他方法。

[0077] 此外, EPMA 元素分布图, 根据浓度, 颜色分为红、橙、黄、黄绿、绿、青、蓝, 红为最高浓度、蓝为最低浓度、黑表示零。但是, 由于图 2 为黑白显示, 因此以下说明图 2 本来的颜色。实验例 1 中, Mg 的 x 部为黄绿、y 部为红, Al 的 x 部为橙、y 部为青, N 的 x 部为橙、y 部为青, O 的 x 部为淡蓝、y 部为橙。实验例 4 中, Mg 整体 (z 部) 为绿, Al 整体为橙, N 整体为黑, O 整体为红。

[0078] 此外, 实验例 4 中, 由于没有使用氮化铝, 因此没有生成上述镁-铝氮氧化物, 该陶瓷材料作为主相含有尖晶石 ($MgAl_2O_4$)。实验例 5 中, 由于烧结温度低, 因此没有生成上述镁-铝氮氧化物, 该陶瓷材料作为主相含有氧化镁, 作为副相含有尖晶石和氮化铝。图 3 显示了实验例 7 的 XRD 解析图表, 图 4 显示了实验例 10 的 XRD 解析图表。根据图 3、4 可知, 实验例 7、10 均主要检出了在 $2\theta = 47 \sim 49^\circ$ (或 $47 \sim 50^\circ$) 有波峰的镁-铝氮氧化物 (图中的 \square), 实验例 7 的副相为尖晶石 (图中 \triangle), 实验例 10 的副相为 MgO-AlN 固溶体 (图中的 \circ)。此外, 对于实验例 6、8、9、11、12, 省略 XRD 解析图表的图示, 主相和副相如表 1 所示。

[0079] 此外可知, 实验例 1~3、6~8 的陶瓷材料的蚀刻率为实验例 4 的 80% 以下、实验例 9~12 的蚀刻率为实验例 4 的 90% 以下, 是较低的值, 耐腐蚀性非常高。由于实验例 5 含有较多的耐腐蚀性低的尖晶石和氮化铝, 因此蚀刻率变高。此外, 实验例 18 所示的氧化铝的蚀刻率值比实验例 4 的陶瓷材料 (尖晶石) 更高。此外, 实验例 1~3、6~8 的陶瓷材料的弯曲强度和体积电阻率值也非常高。

[0080] 此外, 也测定高温下的蚀刻率。此处, 对于实验例 2 及实验例 10 的陶瓷材料, 对各材料的表面进行镜面研磨, 使用 ICP 等离子体耐腐蚀试验装置进行下述条件的高温耐腐蚀试验。此外, 通过台阶仪测定的遮蔽面与暴露面之间的段差除以试验时间, 算出各材料的蚀刻率。其结果是, 各材料的蚀刻率在氧化铝的 1/3 倍以下、氮化铝的 1/5 倍以下, 与尖晶石为相同水平, 高温下的等离子体耐腐蚀性也良好。

[0081] ICP:800W、偏置功率:无、导入气体: $NF_3/Ar = 300/300$ sccm 0.1Torr、暴露时间: 5h、试料温度: $650^\circ C$

[0082] 实验例 12~16 的陶瓷材料, 蚀刻率与实验例 4 的尖晶石大致同等 (212~270nm/

h), 线热膨胀系数低于尖晶石 (5.8 ~ 6.9ppm/K)。即, 实验例 12 ~ 16 的陶瓷材料, 可以说在具有与尖晶石同等的耐腐蚀性的同时线热膨胀系数低, 可用作静电卡盘材料和加热材料, 特别是加热材料。此外, 实验例 17, 虽然原料组成与实验例 6 相同, 但由于烧结温度低, 因此主相不是镁 - 铝氮氧化物而是尖晶石, 因此较实验例 6 耐腐蚀性低, 同时线热膨胀系数变高。此外, 实验例 12 ~ 16 的陶瓷材料, 弯曲强度和体积电阻率值也足够高。

[0083] 此外可知, 实验例 7 与实验例 19 的 600 °C 下的体积电阻率分别为 $5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 、 $2 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$, 主相为 XRD 波峰至少出现在 $2\theta = 47 \sim 49^\circ$ (或 $47 \sim 50^\circ$) 的镁 - 铝氮氧化物相的陶瓷材料, 电阻低于 MgO。

[0084] 如上可预测, 实验例 1 ~ 3、6 ~ 16 制作的陶瓷材料的电阻也低于氧化镁。因此, 将本材料作为溅射靶, 例如, 制作硬盘的磁头及磁阻式随机存取存储器等的磁隧道结元件时, 预计电阻和 / 或磁阻比的特性提升。

[0085] [表 1]

[0086]

实验例	与本发明的关系	第一成分 (MgO) (质量%)	第二成分 (Al ₂ O ₃) (质量%)	第三成分 (AlN) (质量%)	Mg/Al mol 比	烧结温度 (°C)	体积密度 (g/cm ³)	开口空隙率 (%)	晶相		NF ₃ 蚀刻率 (nm/h)	线热膨胀系数 @40~1000°C (ppm/K)	强度 (MPa)	体积电阻率 @25°C (Ω·cm)	体积电阻率 @600°C (Ω·cm)
									主相	副相					
实验例 1	实施例	51.6	21.9	26.5	1.2	1850	3.40	0.04	Mg-Al-O-N*	MgO-AlNss**	176	9.5	240	>1E16	---
实验例 2		51.6	21.9	26.5	1.2	1800	3.37	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AlNss**	177	9.3	291	>1E16	---
实验例 3		51.6	21.9	26.5	1.2	1750	3.38	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AlNss**	179	9.6	320	>1E16	---
实验例 4	比较例	28.2	71.8	-	0.5	1850	3.57	0.01	MgAl ₂ O ₄	无	244	8.6	168	>1E16	---
实验例 5		51.6	21.9	26.5	1.2	1650	3.47	0.01	MgO	MgAl ₂ O ₄ , AlN	224	>10	350	>1E16	---
实验例 6	实施例	33.3	30.2	36.4	0.7	1775	3.28	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AlNss** MgAl ₂ O ₄	181	7.7	236	>1E16	---
实验例 7		27.6	32.8	39.6	0.4	1800	3.30	0.02	Mg-Al-O-N*	MgAl ₂ O ₄	191	7.3	242	>1E16	5E8
实验例 8		33.9	22.3	43.8	0.6	1800	3.28	0.01	Mg-Al-O-N*	MgO-AlNss**	195	7.6	272	>1E16	---
实验例 9		28.1	24.3	47.7	0.4	1850	3.25	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AlNss**	210	7.1	233	>1E16	---
实验例 10		28.1	24.3	47.7	0.4	1800	3.26	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AlNss**	209	7.1	257	>1E16	---
实验例 11		28.1	24.3	47.7	0.4	1750	3.26	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AlNss**	211	7.1	265	>1E16	---
实验例 12		18.6	27.5	54.0	0.3	1800	3.33	0.02	Mg-Al-O-N*	AlN MgAl ₂ O ₄	219	6.9	387	>1E16	---
实验例 13		9.6	11.0	79.4	0.1	1800	3.27	0.01	Mg-Al-O-N*	AlN MgAl ₂ O ₄	270	5.8	304	>1E16	---
实验例 14		9.6	11.0	79.4	0.1	1850	3.27	0.08	Mg-Al-O-N*	AlN MgAl ₂ O ₄	255	6.0	304	>1E16	---
实验例 15		24.2	25.5	50.2	0.4	1800	3.27	0.12	Mg-Al-O-N*	MgAl ₂ O ₄	212	6.9	283	>1E16	---
实验例 16		9.4	19.4	71.2	0.1	1900	3.27	0.02	Mg-Al-O-N*	AlN MgAl ₂ O ₄	230	6.2	320	>1E16	---
实验例 17	比较例	33.3	30.2	36.4	0.7	1700	3.28	0.03	MgAl ₂ O ₄	AlN MgO	256	8.1	400	---	---
实验例 18		0	100	0	-	1700	3.94	0.01	Al ₂ O ₃	无	623	8.0	290	---	---
实验例 19		100	0	0	-	1500	3.57	0.30	MgO	-	---	---	240	>1E16	2E12

*: Mg-Al-O-N: 铁-铝氮氧化物 (XRD: 2θ=47-49°有波峰)

** : MgO-AlNss: MgO-AlN 固溶体

[---] 为未测定

[0087] 2. 层叠烧结

[0088] 接着说明将使用了上述陶瓷材料的第 1 结构体与第 2 结构体层叠烧结的层叠体

(实验例 20 ~ 26)。此外,实验例 20 ~ 24 相当于本发明的实施例,实验例 25、26 相当于比较例。

[0089] [实验例 20、21]

[0090] 实验例 4、6 ~ 12 的陶瓷材料,40 ~ 1000℃的平均线热膨胀系数为 7 ~ 9ppm/K。实验例 20、21,如表 2 所示,以实验例 10 的陶瓷材料为第 1 结构体的同时,以氮化铝为第 2 结构体,将第 1 及第 2 结构体层叠,成型为直径 50mm 的试料,进行层叠烧结。该氮化铝中,作为烧结助剂另外添加 5 质量%的氧化钇(即对于 AlN100 质量份添加 5 质量份 Y₂O₃ 的比例,称为 AlN[1]),或添加 50 质量%的氧化钇(即对于 AlN100 质量份添加 50 质量份 Y₂O₃ 的比例,称为 AlN[2])。氮化铝、氧化钇原料分别使用纯度 99.9 质量%以上、平均粒径 1 μm 以下的市售品。此处,对于 AlN 原料,由于不可避免地含有 1 质量%左右的氧,因此是将氧从杂质元素中除开的纯度。此外,40 ~ 1000℃的平均线热膨胀系数,AlN[1] 为 5.7ppm/K、AlN[2] 为 6.2ppm/K,因此第 1 结构体与第 2 结构体之间产生热膨胀差。因此,在第 1 结构体与第 2 结构体之间设置了混合了 AlN[1] 或 AlN[2] 和实验例 10 的原料的中间层。通过该中间层,可以缓和热膨胀差。在使用了 AlN[1] 的实验例 20 中,中间层为按质量比 25 : 75、50 : 50、75 : 25 混合的 3 层,在使用了 AlN[2] 的实验例 21 中,中间层为按质量比 40 : 60、60 : 40 混合的 2 层。以下详细说明调合、成型、烧结各工序。

[0091] • 调合

[0092] 第 1 结构体的原料使用与上述实验例 10 同样方法制作的调合粉末。第 2 结构体的原料以氮化铝为主相,如下调合。第 2 结构体的 AlN[1] 中,首先,以 100 质量%、5.0 质量%的比例称量氮化铝粉末、氧化钇粉末,以异丙醇为溶剂,使用尼龙制的罐、尼龙制圆球进行 4 小时湿式混合。混合后取出浆料,在氮气流中进行 110℃干燥。然后,过 30 目的筛,作为调合粉末。再将得到的调合粉末在大气气氛中进行 450℃、5 小时以上的热处理,烧失除去湿式混合中混入的碳成分。使用了 AlN[1] 的层叠体的中间层如下调合。首先,按质量比 75 : 25(中间层 1)、50 : 50(中间层 2)、25 : 75(中间层 3)的比例称量实验例 10 的调合粉末和上述氮化铝的调合粉末,以异丙醇为溶剂,用尼龙制的罐、尼龙制圆球进行 4 小时湿式混合。混合后取出浆料,在氮气流中进行 110℃干燥。然后过 30 目的筛,作为调合粉末。第 2 结构体的 AlN[2],除了按 100 质量%、50 质量%的比例称量氮化铝粉末、氧化钇粉末以外,按照与 AlN[1] 同样的方法调合。此外,使用了 AlN[2] 的层叠体的中间层,除了按质量比 60 : 40(中间层 1)、40 : 60(中间层 2)的比例称量实验例 10 的调合粉末与上述氮化铝的调合粉末以外,按照与 AlN[1] 同样的方法调合。

[0093] • 成型

[0094] 首先将第 2 结构体的原料——氮化铝调合粉末填充至直径 50mm 的金属模具内,以 200kgf/cm² 的压力单轴加压成型。不脱模氮化铝成型体,填充中间层的调合粉末,使其上部的氮化铝较多,以 200kgf/cm² 的压力在每次填充时进行单轴加压成型。最后填充第 1 结构体的原料——实验例 10 的调合粉末,以 200kgf/cm² 加压成型。对于使用了 AlN[1] 的层叠体,制为第 2 结构体的氮化铝层为 10mm、中间层为各 1mm×3 层、第 1 结构体的实验例 10 的层为 10mm 构成的合计 23mm 的圆盘状成型体。此外,对于使用了 AlN[2] 的层叠体,制为第 2 结构体的氮化铝层为 10mm、中间层为各 1mm×2 层、第 1 结构体的实验例 10 的层为 10mm 构成的合计 22mm 的圆盘状成型体,将这些层叠的圆盘状成型体装入烧结用石墨铸模。

[0095] • 烧结

[0096] 通过将装入烧结用石墨铸模的圆盘状成型体热压烧结,得到一体烧结的陶瓷材料。热压烧结中,加压压力为 $200\text{kgf}/\text{cm}^2$,以烧结温度 1800°C 烧结,烧结结束前控制为 Ar 氛围气。烧结温度下的保持时间为 4 小时。此外,对实验例 20、21 还实施了在烧结温度 1750°C 下的烧结(实验例 20-1、21-1)。

[0097] 上述制造方法得到的烧结体,使用了 AlN[1] 的层叠体(实验例 20、20-1)、使用了 AlN[2] 的层叠体(实验例 21、21-1)均由上部以高耐腐蚀的镁-铝氮氧化物为主、烧结体的下部以高热传导的氮化铝为主的烧结体构成,中间配置有中间层。中间层随着从第 1 结构体向第 2 结构体接近而 AlN 含有量增高倾斜。这些烧结体中,各层间没有裂纹、裂缝等。可认为这是由于第 1 结构体与第 2 结构体之间有中间层,因而回避了烧结中的热应力。此外,通过控制氮化铝基材的热膨胀率,减小了基材与镁-铝氮氧化物间产生的热应力,可令中间层较薄。此种烧结体推测适宜用于例如,静电卡盘和基座、加热器、板、内壁部件、观察窗、微波导入窗、微波耦合天线等的半导体制造装置用构件。

[0098] [实验例 22 ~ 24]

[0099] 实验例 22 中,如表 2 所示,除了以实验例 6 的陶瓷材料为第 1 结构体、以氧化铝为第 2 结构体、无中间层、在 N_2 气氛下层叠烧结以外,与实验例 20 同样地得到层叠体。实验例 23,如表 2 所示,除了以实验例 6 的陶瓷材料为第 1 结构体、以氧化钇为第 2 结构体、无中间层、在 N_2 气氛下层叠烧结以外,与实验例 20 同样地得到层叠体。实验例 24,如表 2 所示,除了以实验例 13 的陶瓷材料为第 1 结构体、以氮化铝(AlN[1])为第 2 结构体、无中间层、在 N_2 气氛下层叠烧结以外,与实验例 20 同样地得到层叠体。实验例 22 ~ 24 均没有发现层间有裂纹和裂缝等。此外,实验例 22 ~ 24 中,第 1 结构体与第 2 结构体之间的线热膨胀系数差均在 $0.3\text{ppm}/\text{K}$ 以下,较小,因此无中间层也可防止产生裂纹和裂缝等。这些层叠体也与实验例 20、21 同样,推测适宜用于静电卡盘、基座、加热器、板、内壁部件、观察窗、微波导入窗、微波耦合天线等的半导体制造装置用构件。此外,实验例 22 ~ 24 也可像实验例 20、20-1、21、21-1 那样设置中间层。

[0100] [实验例 25、26]

[0101] 实验例 25,如表 2 所示,除了以氧化铝为第 1 结构体、氮化铝(AlN[1])为第 2 结构体、在 N_2 气氛下层叠烧结以外,与实验例 20 同样地得到层叠体。实验例 26,如表 2 所示,除了以尖晶石为第 1 结构体、氮化铝(AlN[1])为第 2 结构体、在 N_2 气氛下层叠烧结以外,与实验例 20 同样地得到层叠体。实验例 25、26 均在层间产生了裂纹。可认为这是由于第 1 结构体与第 2 结构体之间的线热膨胀系数差过大,因此虽然设置了中间层,却无法完全防止热膨胀差造成裂纹。

[0102]

[表 2]

	与本发明的关系	第 1 结构体		第 2 结构体		有无	中间层		有无裂纹
		材料	线热膨胀系数 @40~ 1000°C(ppm/K)	材料	线热膨胀系数 @40~ 1000°C(ppm/K)		细目	烧结温度 °C	
实验例 20	实施例	实验例 10	7.1	AlN (Al 1 N[1])	5.7	有	3 层 (各层的第 1 结构体/第 2 结构体 (质量比) = 75/25、50/50、25/75)	1800	无
实验例 20-1		实验例 10	7.1	AlN (Al 1 N[1])	5.7	有	3 层 (各层的第 1 结构体/第 2 结构体 (质量比) = 75/25、50/50、25/75)	1750	无
实验例 21		实验例 10	7.1	AlN (Al 1 N[2])	6.2	有	2 层 (各层的第 1 结构体/第 2 结构体 (质量比) = 60/40、40/60)	1800	无
实验例 21-1		实验例 10	7.1	AlN (Al 1 N[2])	6.2	有	3 层 (各层的第 1 结构体/第 2 结构体 (质量比) = 75/25、50/50、25/75)	1750	无
实验例 22		实验例 6	7.7	Al ₂ O ₃	8.0	无	—	1800	无
实验例 23		实验例 6	7.7	Y ₂ O ₃	7.9	无	—	1800	无
实验例 24		实验例 13	5.8	AlN (Al 1 N[1])	5.7	无	—	1800	无
实验例 25	比较例	氧化铝	8.0	AlN (Al 1 N[1])	5.7	有	3 层 (各层的第 1 结构体/第 2 结构体 (质量比) = 75/25、50/50、25/75)	1800	有
实验例 26		尖晶石	8.6	AlN (Al 1 N[1])	5.7	有	3 层 (各层的第 1 结构体/第 2 结构体 (质量比) = 75/25、50/50、25/75)	1800	有

[0103] 本申请以 2010 年 10 月 25 日申请的日本国发明专利申请第 2010-239000 号、2011 年 6 月 17 日申请的日本国发明专利申请第 2011-135312 号及 2011 年 8 月 29 日申请的国

际申请 PCT/JP2011/69479 为优先权主张基础,通过引用,其所有内容均包含于本说明书。

[0104] 工业可利用性

[0105] 本发明的陶瓷材料,可用于例如,静电卡盘、基座、加热器、板、内壁部件、观察窗、微波导入窗、微波耦合天线等的半导体制造装置用构件。或者,本发明的陶瓷材料,可用于例如,制作硬盘的磁头及磁阻式随机存取存储器等的磁隧道结元件用的溅射靶材。

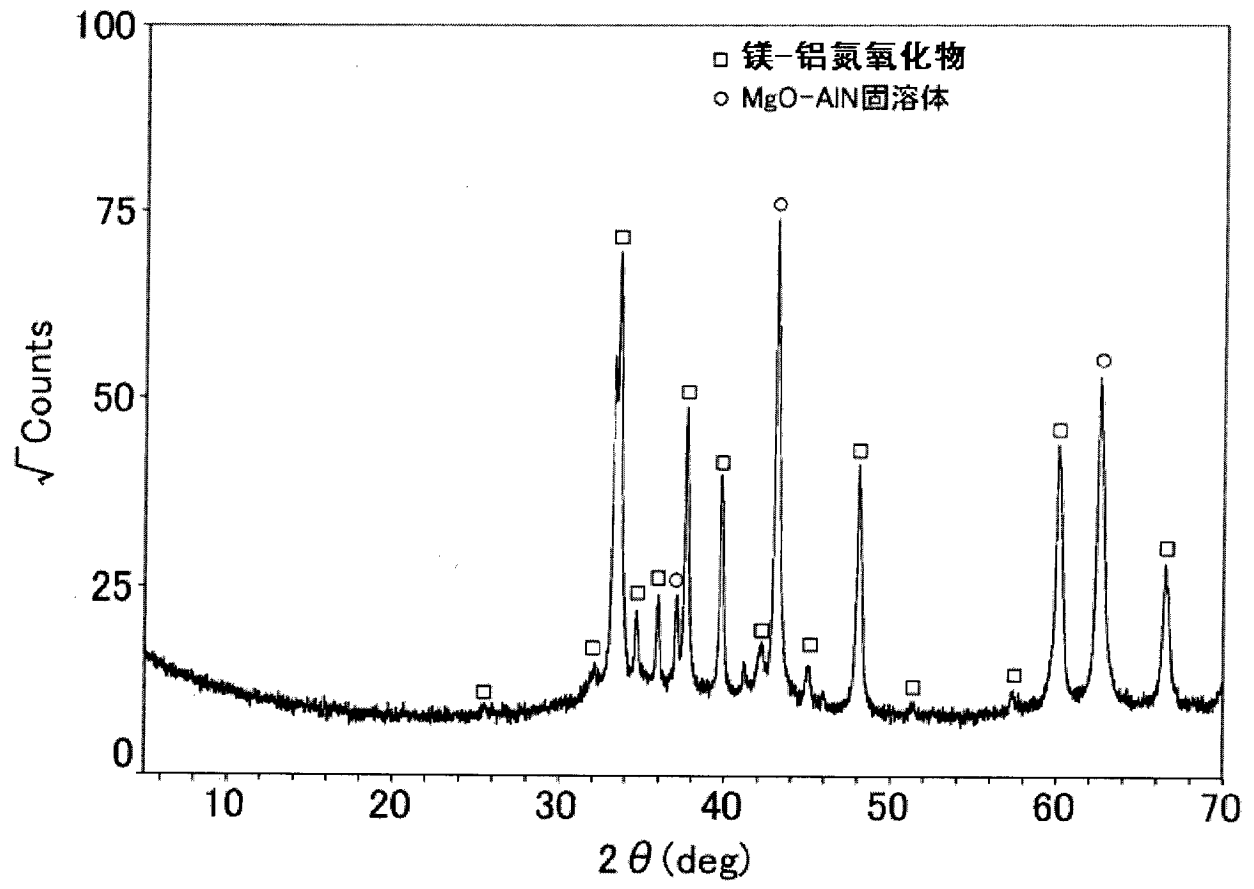
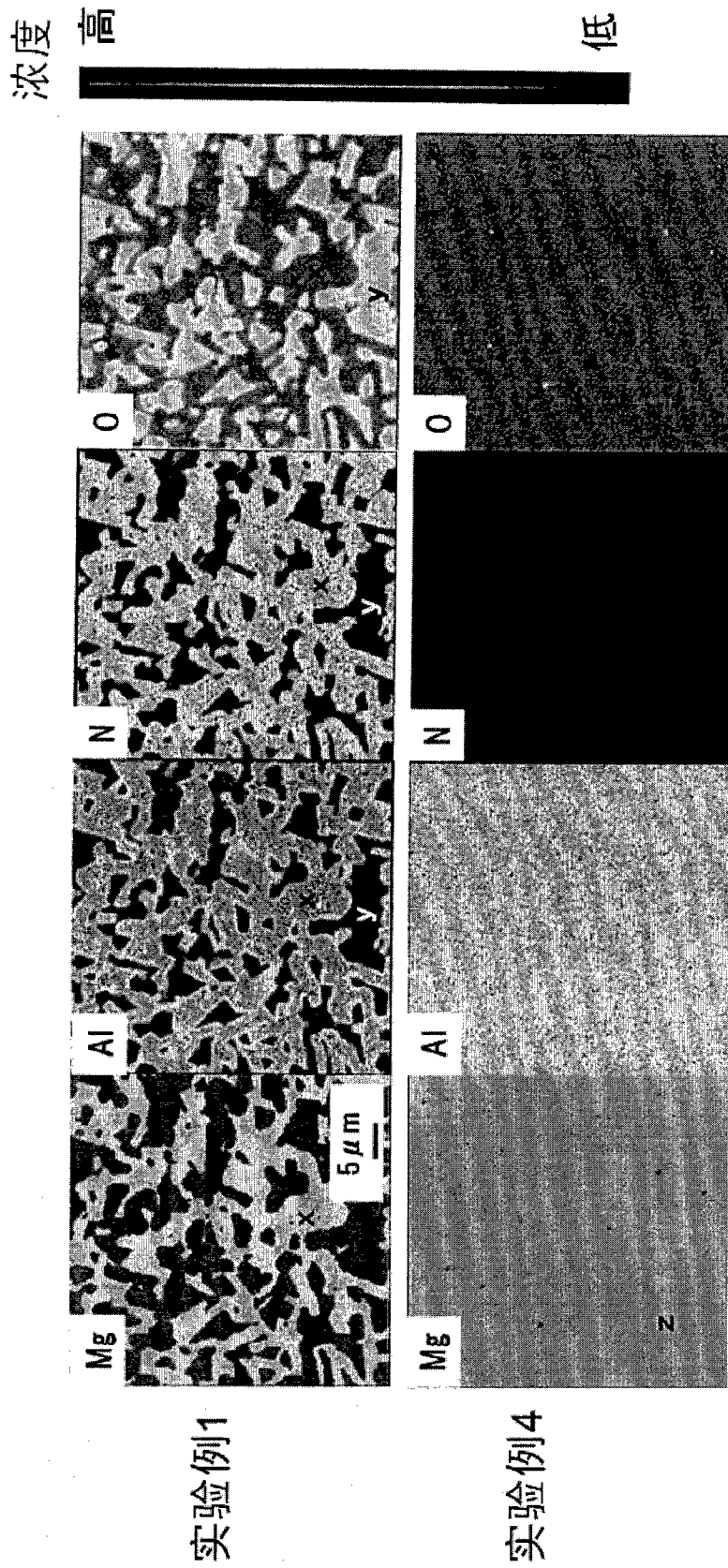


图 1



x: 镁-铝氮氧化物
 y: MgO-AlN固溶体
 z: 尖晶石材料

图 2

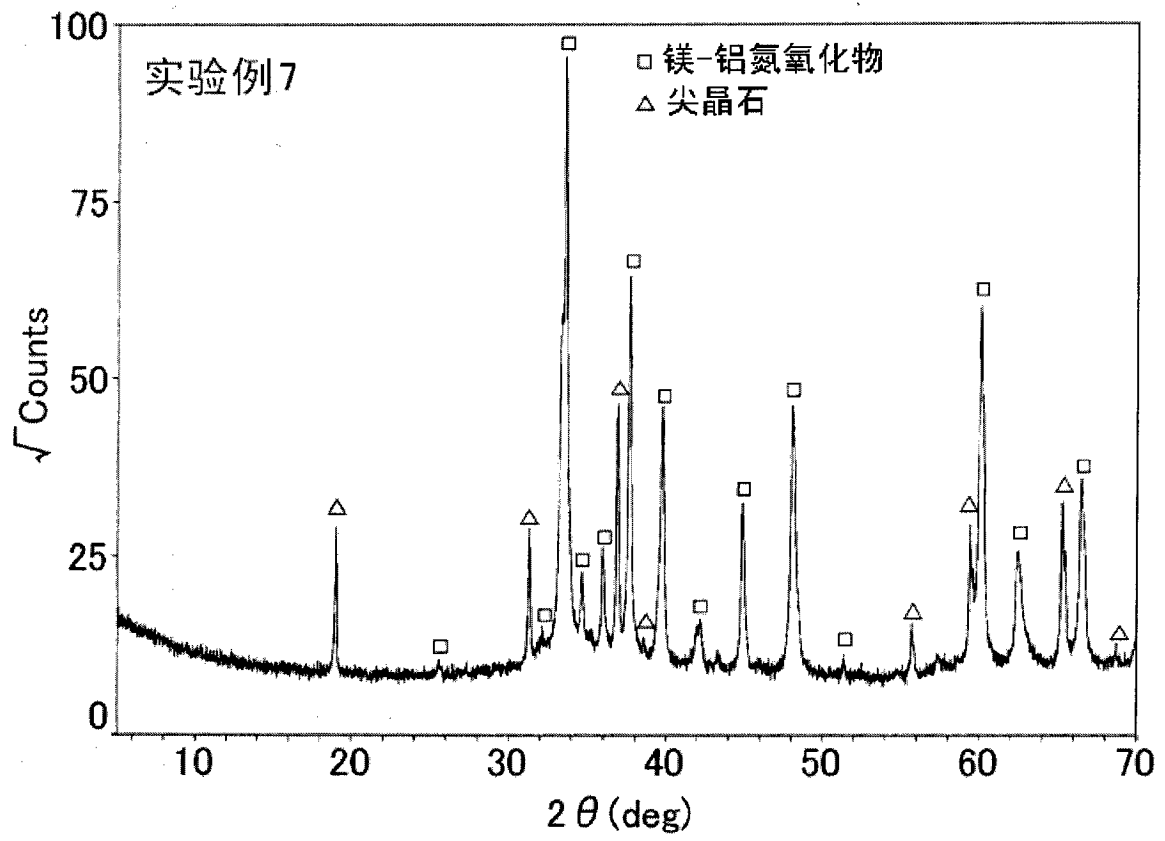


图 3

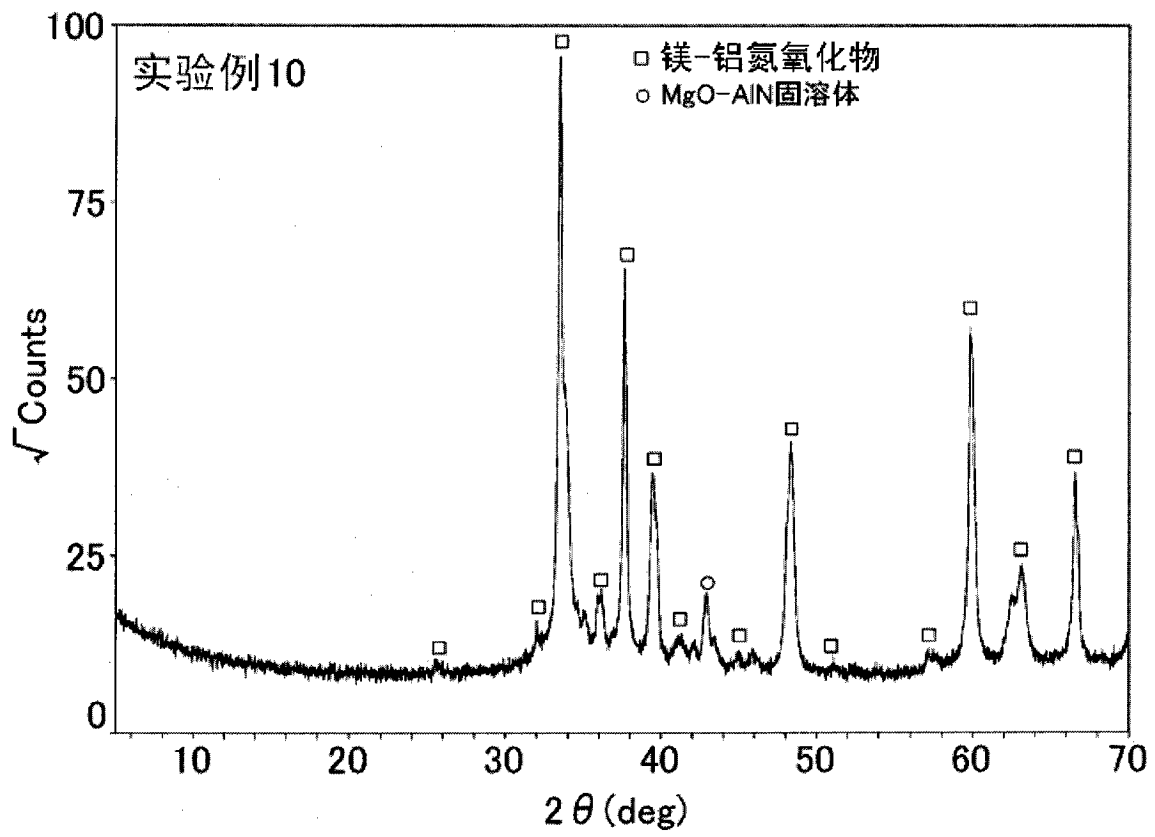


图 4