(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
2012 年 5 月 3 日(03.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/056876 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/581 (2006.01) *H01L 21/3065* (2006.01)
C04B 35/04 (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073330

(22) 国際出願日: 2011 年 10 月 11 日(11.10.2011)

(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 2010-238999 2010 年 10 月 25 日(25.10.2010) JP
特願 2011-135313 2011 年 6 月 17 日(17.06.2011) JP
PCT/JP2011/069491 2011 年 8 月 29 日(29.08.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 **(NGK INSULATORS, LTD.)** [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊　守道 **(WATANABE, Morimichi)** [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 神藤　明日美 **(JINDO, Asumi)** [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 勝田　祐司 **(KATSUDA, Yuji)** [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 佐藤　洋介 **(SATO, Yosuke)** [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 磯田　佳範 **(ISODA, Yoshinori)** [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号　日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 **(ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM)**; 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目９－２６ ポーラ名古屋ビル Aichi (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CERAMIC MATERIAL, MEMBER FOR SEMICONDUCTOR MANUFACTURING APPARATUS, SPUTTERING TARGET MEMBER AND METHOD FOR PRODUCING CERAMIC MATERIAL

(54) 発明の名称 : セラミックス材料、半導体製造装置用部材、スパッタリングターゲット部材及びセラミックス材料の製造方法

(57) **Abstract**: This ceramic material contains magnesium, aluminum, oxygen and nitrogen as main components, and has, as the main phase, a crystalline phase of an MgO-AlN solid solution wherein aluminum nitride is solid-solved in magnesium oxide. It is preferable that the MgO-AlN solid solution has XRD peaks of the (200) plane and the (220) plane, as obtained using a CuKα ray, at 2θ = 42.9-44.8°, 62.3-65.2° which are between the peak of cubic crystals of magnesium oxide and the peak of cubic crystals of aluminum nitride. It is more preferable that the MgO-AlN solid solution has an XRD peak of the (111) plane at 2θ = 36.9-39° which is between the peak of cubic crystals of magnesium oxide and the peak of cubic crystals of aluminum nitride.

(57) 要約:　本発明のセラミックス材料は、マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とするセラミックス材料であって、酸化マグネシウムに窒化アルミニウムが固溶したＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の結晶相を主相とするものである。ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体は、ＣｕＫα線を用いたときの（２００）面及び（２２０）面のＸＲＤピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である２θ＝４２．９～４４．８°，６２．３～６５．２°に現れるものとすることが好ましく、（１１１）面のＸＲＤピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である２θ＝３６．９～３９°に現れるものとすることがより好ましい。

WO 2012/056876 A1

明　細　書

発明の名称 ：

セラミックス材料、半導体製造装置用部材、スパッタリングターゲット部材及びセラミックス材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックス材料、半導体製造装置用部材、スパッタリングターゲット部材及びセラミックス材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造におけるドライプロセスやプラズマコーティングなどに用いられる半導体製造装置には、エッチング用やクリーニング用として、反応性の高いＦ、ＣｌＩ等のハロゲン系プラズマが使用される。このため、そのような半導体製造装置に組み付けられる部材には、高い耐食性が要求され、一般的にはアルマイト処理を施したアルミニウムやハステロイ等の高耐食金属やセラミックス部材が使用される。特にＳｉウェハーを支持固定する静電チャック材や、ヒーター材には高耐食と低発塵性が必要なため、窒化アルミ、アルミナ、サファイア等の高耐食セラミックス部材が用いられている。これらの材料では長期間の使用によって徐々に腐食が進行して発塵原因となるため、更なる高耐食材料が求められている。マグネシウムの化合物である酸化マグネシウムやスピネルは、アルミナ等に比べて、ハロゲン系プラズマに対して高い耐食性を有することが知られ、特に酸化マグネシウムの含有量が多いほど耐食性が高いことが示されている（例えば特許文献１）。

[0003] また、酸化マグネシウムは、耐火物のほか、各種添加剤や電子部品用途、蛍光体原料、各種ターゲット材原料、超伝導薄膜下地用の原料、磁気トンネル接合素子（ＭＴＪ素子）のトンネル障壁、カラープラズマディスプレイ（ＰＤＰ）用の保護膜や、さらにはＰＤＰ用結晶酸化マグネシウム層の原料としても利用され、きわめて広範囲な用途を持つ材料として注目されている。なかでもスパッタリングターゲット材としては、トンネル磁気抵抗効果を利

用したＭＴＪ素子のトンネル障壁の作製やＰＤＰの電極と誘電体の保護膜などに使用される。このトンネル磁気抵抗効果は、厚さ数ｎｍの非常に薄い絶縁体を２つの磁性層で挟んだＭＴＪ素子において、２つの磁性層の磁化の相対的な向きが平行な時と反平行な時に起こる抵抗変化現象のことであり、この磁化状態による電気抵抗変化を利用してハードディスクの磁気ヘッドなどに応用されている。また、酸化マグネシウムの関連として、後述する特許文献２，３がある。

[0004] 特許文献1：特許第３５５９４２６号公報

特許文献2：特開２００９－２９２６８８号公報

特許文献3：特開２００６－８０１１６号公報

発明の開示

[0005] しかしながら、酸化マグネシウムは大気中で水分や二酸化炭素と反応し水酸化物や炭酸塩を生成するため、酸化マグネシウム表面が徐々に変質されていく（耐湿性の問題）。このため、半導体製造装置用部材へ適用した場合、水酸化物や炭酸塩の分解によるガス生成や、それに伴う酸化マグネシウムの粒子化や発塵によって半導体デバイスを汚染する懸念があり、適用が進んでいない。耐湿性を改善するために、ＮｉＯやＺｎＯ等を固溶させる方法があるが（特許文献２）、これらの金属成分は半導体デバイスの特性に影響を与える汚染物質となるため、添加剤として好ましくない。

[0006] 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、耐食性は酸化マグネシウムと比べて同等であり、耐湿性、耐水性は酸化マグネシウムよりも優れているセラミックス材料を提供することを主目的とする。

[0007] また、近年、上述したＭＴＪ素子を利用して磁気抵抗ランダムアクセスメモリ（以下、ＭＲＡＭ）が検討されている（例えば特許文献３）。ＭＲＡＭは、例えば、ＭＴＪ素子を多数配置し、それぞれの磁化配列を情報担体としており、不揮発、高速、高書き換え耐性等の特徴をもつため、従来の半導体メモリ（ＤＲＡＭ）を凌駕するメモリとして開発が進められている。これまで、記憶容量が数～数十メガビット（Ｍｂｉｔ）のメモリが試作されたが、

例えばＤＲＡＭを置き換えるためにはギガビット（Ｇｂｉｔ）級の更なる大容量化が必要である。

[0008] これまでＭＴＪ素子のトンネル障壁の材料としては、単結晶、または高純度の酸化マグネシウムを用いるのが一般的であり、酸化マグネシウムのスパッタリングターゲット材を用いてトンネル障壁を成膜するのが一般的であった。しかし、更なる大容量化には、ＭＴＪ素子の電気抵抗が低く、大きな出力信号を得るための高い磁気抵抗比が望まれている。

[0009] 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、酸化マグネシウムより低い電気抵抗を有するスパッタリングターゲットを提供することを目的とする。このターゲットを用いて磁気トンネル接合素子を作製することにより、電気抵抗の低下が期待できる。

[0010] 本発明者らは、酸化マグネシウムとアルミナと窒化アルミニウムとの混合粉末を成形後ホットプレス焼成することにより得られるセラミックス材料の耐食性を鋭意検討したところ、酸化マグネシウムにアルミニウム、窒素成分が固溶したＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の結晶相を主相とするセラミックス材料が耐食性のみならず耐湿性、耐水性にも優れることを見いだし、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明のセラミックス材料は、マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とするセラミックス材料であって、酸化マグネシウムにアルミニウム、窒素成分が固溶したＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の結晶相を主相とするものである。本発明においては、酸化マグネシウムの結晶格子の中にアルミニウム、窒素成分が固溶したものをＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体と称する。

[0012] また、本発明の半導体製造装置用部材は、こうしたセラミックス材料からなるものである。

[0013] また、本発明のスパッタリングターゲット部材は、こうしたセラミックス材料からなるものである。

[0014] 本発明のセラミックス材料の製造方法は、酸化マグネシウムと酸化アルミニウムと窒化アルミニウムの混合粉末を不活性雰囲気下でホットプレス焼成

し、こうしたセラミックス材料を製造するものである。

[0015] 本発明のセラミックス材料は、耐食性は酸化マグネシウムと比べて同等であり、耐湿性、耐水性は酸化マグネシウムよりも優れている。このため、このセラミックス材料からなる半導体製造装置用部材は、半導体製造プロセスにおいて使用される反応性の高いＦ、ＣＩ等のハロゲン系プラズマに長期間耐えることができ、この部材からの発塵量を低減することができる。その上、耐湿性、耐水性が高いため、通常の酸化マグネシウムよりも変質し難く、湿式の加工にも強い特徴がある。

[0016] また、本発明のセラミックス材料は、酸化マグネシウムの結晶構造を維持し、酸化マグネシウムより低い電気抵抗を有する。これは、酸化マグネシウム結晶にアルミニウムや窒素が固溶することにより、酸化マグネシウム中のキャリアが増加したためと思われる。このため、このセラミックス材料からなるスパッタリングターゲット部材は、例えば、磁気トンネル接合素子のトンネル障壁の作製に使用された場合、トンネル障壁層にマグネシウム、アルミニウム、酸素および窒素が含まれ、酸化マグネシウムより低い電気抵抗を有する磁気トンネル接合素子を得ることが予測される。また、このようなアルミニウム、窒素の固溶によって、酸化マグネシウムのバンドギャップ内に不純物準位が生成し、これによってトンネル障壁高さが低くなる等の効果が期待される。また、高い磁気抵抗比を有する磁気トンネル接合素子を得られる可能性がある。このほか、アルミニウム、窒素の固溶により、酸化マグネシウムの格子定数が変化することから、固溶量に伴い格子定数を調整でき、それによって被成膜材との格子の整合性を調整できる。

[0017] また、前述したように、通常の酸化マグネシウムより耐湿性が高いため変質し難く、大気中での移動や取扱い時において、その表面に水酸化物や炭酸塩を生成し難いことから、ＭＴＪ素子作製のためのスパッタリング時などに水酸化物や炭酸塩の分解による余剰ガス成分の混入を少なくすることが可能である。また、膜が形成される被成膜材への影響も小さくすることができる。以上のことから、より性能の高い磁気トンネル接合素子を得られることが

予測される。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実験例１のＸＲＤ解析チャートである。

[図2]実験例１のＸＲＤ解析チャートのＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体ピーク拡大図である。

[図3]実験例１、５のＥＰＭＡ元素マッピング像である。

[図4]実験例２、５のバルク材耐湿性、耐水性試験の微構造写真である。

[図5]実験例８、９のバルク材耐湿性、耐水性試験の微構造写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明のセラミックス材料は、マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とするセラミックス材料であって、酸化マグネシウムに窒化アルミニウム成分が固溶したＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の結晶相を主相とするものである。このＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体は、耐食性が酸化マグネシウムと同等であり、耐湿性や耐水性は酸化マグネシウムよりも優れていると考えられる。このため、このＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の結晶相を主相とするセラミックス材料も、耐食性、耐湿性、耐水性が高くなったと考えられる。なお、本発明のセラミックス材料は、酸化マグネシウムに窒化アルミニウム、酸化アルミニウムを加えることにより、アルミニウム、窒素成分の固溶量を著しく増加することができる。このため、このＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体には、窒素の固溶量に対してアルミニウムが多く含まれているものとしてもよい。

[0020] このＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体は、ＣｕＫα線を用いたときの（１１１）面、（２００）面及び（２２０）面のＸＲＤピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である２θ＝３６．９～３９°，４２．９～４４．８°，６２．３～６５．２°に現れるものであることが好ましい。あるいは、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体は、ＣｕＫα線を用いたときの（２００）面及び（２２０）面のＸＲＤピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である２θ＝４２．９～４４．８°，６２．３～６５．２°に現れるものとしてもよく、

更に、（１１１）面のＸＲＤピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である２θ＝３６．９～３９°に現れるものとしてもよい。（１１１）面のピークが他の結晶相のピークとの判別を行いにくい場合があることから、（２００）面及び（２２０）面のＸＲＤピークのみ上記範囲に現れるものとしてもよい。同様に、（２００）面または（２２０）面のピークも他の結晶相のピークとの判別を行いにくい場合がある。アルミニウム、窒素成分の固溶量が多いほど、耐湿、耐水性が向上する。固溶量の増加に伴って、酸化マグネシウムのＸＲＤピークは高角側にシフトする。したがって、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面、（２２０）面のＸＲＤピークがそれぞれ２θ＝４２．９２°以上，６２．３３°以上に現れるものが、耐湿性をより高めることができ、より好ましい。また、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面、（２２０）面のＸＲＤピークがそれぞれ２θ＝４２．９５°以上，６２．３５°以上に現れるものが、耐湿性及び耐水性をより高めることができ、より好ましい。また、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面、（２２０）面のＸＲＤピークがそれぞれ２θ＝４３．０４°以上，６２．５０°以上であると、耐湿性、耐水性をより高めることができ、好ましい。また、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面、（２２０）面のＸＲＤピークがそれぞれ２θ＝４３．１７°以上，６２．７２°以上であると、耐湿性はもとより、耐水性をより高めることができ、より好ましい。また、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の積分幅が小さいほど耐水性が向上することを見出した。すなわち、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面のＸＲＤピークの積分幅は、０．５０°以下であることが耐水性を向上する上で好ましく、０．３５°以下であることがより好ましい。

[0021] 本発明のセラミックス材料は、副相としてＡｌＮ結晶相を含むと耐食性が低下する傾向があるため、ＡｌＮ結晶相は少ないことが好ましく、含まないことがより好ましい。

[0022] 本発明のセラミックス材料は、ＣｕＫα線を用いたときのＸＲＤピークが少なくとも２θ＝４７～４９°に現れるマグネシウムーアルミニウム酸窒化物

相を副相として含んでいてもよい。このマグネシウムーアルミニウム酸窒化物も耐食性が高いため、副相として含まれていても問題ない。このマグネシウムーアルミニウム酸窒化物相は、含有量が多いほど機械特性を向上することができ、中でも強度、破壊靱性の向上に有効に作用する。但し、本発明のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体と比較すると耐食性が低いため、耐食性の点から含有量には限度がある。マグネシウムーアルミニウム酸窒化物相の２θ＝４７～４９°のＸＲＤピーク強度をＡ、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面の２θ＝６２．３～６５．２°のＸＲＤピーク強度をＢとしたとき、Ａ／Ｂが０．０３以上であることが好ましい。こうすれば、機械特性をより高めることができる。このＡ／Ｂは、耐食性の観点からは、Ａ／Ｂ＝０．１４以下であることが好ましい。

[0023] 本発明のセラミックス材料は、混合粉末中のマグネシウム／アルミニウムのモル比が０．５以上であることが好ましい。

[0024] 本発明のセラミックス材料において、開気孔率は５％以下であることが好ましい。ここでは、開気孔率は、純水を媒体としたアルキメデス法により測定した値とする。開気孔率が５％を超えると、強度が低下するおそれや材料自身が脱粒によって発塵し易くなるおそれがあり、更に材料加工時等で気孔内に発塵成分がたまり易くなるため好ましくない。また、開気孔率は、できるだけゼロに近いほど好ましい。このため、特に下限値は存在しない。

[0025] また、本発明のセラミックス材料は、異相が少ないものとしてもよい。ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体を主相とするセラミックス材料の場合、マグネシウムーアルミニウム酸窒化物相の２θ＝４７～４９°のＸＲＤピーク面積をａ、２θ＝６２．３～６５．２°のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面のＸＲＤピーク面積をｂ、２θ＝４５．０°近傍のスピネル（$MgAl_2O_4$）の（４００）面のＸＲＤピーク面積をｃ、２θ＝３６．０°近傍の窒化アルミニウム（ＡｌＮ）の（００２）面のＸＲＤピーク面積をｄとしたときに、（ａ＋ｃ＋ｄ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）値が０．１以下であることが好ましい。（ａ＋ｃ＋ｄ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）値が小さいほど、セラミックス材料にしめる

ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の割合が大きく、異相となる可能性があるマグネシウムーアルミニウム酸窒化物相、スピネル（$MgAl_2O_4$）、および窒化アルミニウム（ＡｌＮ）などの合計量が少ないことを示す。この、異相が少ないセラミックス材料、例えば（ａ＋ｃ＋ｄ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）値が０．１以下であるセラミックス材料は、スパッタリングターゲット部材に利用することが好ましい。スパッタリングターゲット部材に異相を含む場合、主相と異相のスパッタリングレートが異なる可能性があるが、異相が少ない場合には、成膜される膜の均質性の低下をより抑制することができ、スパッタリングターゲット部材からの発塵の発生などをより抑制することができる。このほか、アルミニウム、窒素の固溶により、酸化マグネシウムの格子定数が変化することから、固溶量に伴い格子定数を調整でき、それによって被成膜材との格子の整合性を調整できる。

[0026] 本発明のセラミックス材料は、半導体製造装置用部材に利用することができる。半導体製造装置用部材としては、例えば、半導体製造装置に用いられる静電チャックやサセプター、ヒーター、プレート、内壁材、監視窓、マイクロ波導入窓、マイクロ波結合用アンテナなどが挙げられる。これらは、ハロゲン元素を含む腐食性ガスのプラズマに対する優れた耐腐食性が必要とされるため、本発明のセラミックス材料を用いるのが好適といえる。

[0027] また、本発明のセラミックス材料は、スパッタリングターゲット部材に利用することができる。即ち、本発明のスパッタリングターゲット材は、マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とするセラミックス材料であって、酸化マグネシウムに窒化アルミニウム成分が固溶したＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の結晶相を主相とする、セラミックス材料からなるものとしてもよい。本発明のセラミックス材料は、酸化マグネシウムの結晶構造を維持し、より低い電気抵抗を有するため、スパッタリングターゲット部材に用いることが好ましい。スパッタリングターゲット部材としては、例えば、磁気トンネル接合素子のトンネル障壁の作製に使用されるものとしてもよい。このようなアルミニウム、窒素の固溶によって、酸化マグネシウムのバンドギャッ

プ内に不純物準位が生成し、これによってトンネル障壁高さが低くなる等の効果が期待される。このとき、本発明のセラミックス材料は、ハードディスクの磁気ヘッド及び磁気抵抗ランダムアクセスメモリのうち少なくとも１つの磁気トンネル接合素子の作製に使用されることが好ましい。これらは、低い電気抵抗や高い磁気抵抗比が必要とされるため、本発明のセラミックス材料を用いるのが好適といえる。

[0028] 本発明のセラミックス材料は、酸化マグネシウムと窒化アルミニウムとアルミナとの混合粉末を、成形後焼成することにより製造することができる。原料の混合粉末としては、４９質量％以上の酸化マグネシウムと、窒化アルミニウムとアルミナ（酸化アルミニウム）とを含むものが好ましく、耐食性の観点からは、混合粉末組成において、酸化マグネシウムが７０質量％以上９９質量％以下、窒化アルミニウムが０．５質量％以上２５質量％以下、酸化アルミニウムが０．５質量％以上２５質量％以下となるように混合したものがより好ましく、酸化マグネシウムが７０質量％以上９０質量％以下、窒化アルミニウムが５質量％以上２５質量％以下、酸化アルミニウムが５質量％以上２５質量％以下となるように混合したものが更に好ましい。また、機械特性と耐食性とを同時に発現する観点からは、混合粉末組成において、酸化マグネシウムが４９質量％以上９９質量％以下、窒化アルミニウムが０．５質量％以上２５質量％以下、酸化アルミニウムが０．５質量％以上３０質量％以下となるように混合したものが好ましく、酸化マグネシウムが５０質量％以上７５質量％以下、窒化アルミニウムが５質量％以上２０質量％以下、酸化アルミニウムが１５質量％以上３０質量％以下となるように混合したものが更に好ましい。焼成温度は１６５０℃以上とすることが好ましく、１７００℃以上とすることがより好ましい。焼成温度が１６５０℃未満では、目的とするＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体が得られないおそれがあるため好ましくない。また、焼成温度が１７００℃未満では、副相としてＡｌＮが含まれるおそれがあり、高耐食を得るためには１７００℃以上で焼成する方がよい。なお、焼成温度の上限は、特に限定するものではないが、例えば１８５０℃と

してもよい。また、焼成はホットプレス焼成を採用することが好ましく、ホットプレス焼成時のプレス圧力は、５０～３００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で設定することが好ましい。焼成時の雰囲気は、酸化物原料の焼成に影響を及ぼさない雰囲気であることが好ましく、例えば窒素雰囲気やアルゴン雰囲気、ヘリウム雰囲気などの不活性雰囲気であることが好ましい。成形時の圧力は、特に制限するものではなく、形状を保持することのできる圧力に適宜設定すればよい。

実施例

[0029] 以下に、本発明の好適な適用例について説明する。実験例１～１６のＭｇＯ原料、Al_2O_3原料及びＡｌＮ原料は、純度９９．９質量%以上、平均粒径１μｍ以下の市販品を使用し、実験例１７～２８ではＭｇＯ原料に純度９９．４質量%，平均粒径３μｍの市販品、Al_2O_3原料に純度９９．９質量%，平均粒径０．５μｍの市販品、ＡｌＮ原料に実験例１～１６と同じ平均粒径１μｍ以下の市販品を使用した。ここで、ＡｌＮ原料については１質量%程度の酸素の含有は不可避であるため、酸素を不純物元素から除いた純度である。なお、実験例１～４，７～１７，２１，２３～２８が本発明の実施例に相当し、実験例５～６，１８～２０，２２が比較例に相当する。

[0030] ［実験例１～３］

・調合

ＭｇＯ原料、Al_2O_3原料及びＡｌＮ原料を、表１に示す質量%となるように秤量し、イソプロピルアルコールを溶媒とし、ナイロン製のポット、直径５ｍｍのアルミナ玉石を用いて４時間湿式混合した。混合後スラリーを取り出し、窒素気流中１１０℃で乾燥した。その後、３０メッシュの篩に通し、混合粉末とした。なお、この混合粉末のＭｇ／Ａｌのモル比は２．９である。

・成形

混合粉末を、２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力で一軸加圧成形し、直径３５ｍｍ、厚さ１０ｍｍ程度の円盤状成形体を作製し、焼成用黒鉛モールドに収納し

た。

・焼成

円盤状成形体をホットプレス焼成することによりセラミックス材料を得た。ホットプレス焼成では、プレス圧力を２００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}とし、表１に示す焼成温度（最高温度）で焼成し、焼成終了までＡｒ雰囲気とした。焼成温度での保持時間は４時間とした。

[0031] ［実験例４］

焼成温度を１６５０℃に設定した以外は、実験例１と同様にしてセラミックス材料を得た。

[0032] ［実験例５］

ＭｇＯ原料のみを用いて焼成温度を１５００℃に設定した以外は、実験例１と同様にしてセラミックス材料を得た。

[0033] ［実験例６］

ＭｇＯ原料及びAl_2O_3原料を、表１に示す質量％となるように秤量し、焼成温度を１６５０℃に設定した以外は、実験例１と同様にしてセラミックス材料を得た。

[0034] ［実験例７～１６］

ＭｇＯ原料、Al_2O_3原料及びＡＩＮ原料を、表１に示す質量％となるように秤量し、表１に示す焼成温度（最高温度）に設定した以外は実験例１と同様にしてセラミックス材料を得た。

[0035] ［実験例１７～２１］

ＭｇＯ原料、Al_2O_3原料及びＡＩＮ原料を、表３に示す質量％となるように秤量し、混合粉末の成形圧力を１００ｋｇｆ／ｃｍ^2、サンプルの直径を５０ｍｍ、焼成雰囲気をN_2、焼成温度（最高温度）を表３に示す値に設定した以外は実験例１と同様にしてセラミックス材料を得た。

[0036] ［実験例２２］

ＭｇＯ原料、Al_2O_3原料を、表３に示す質量％となるように秤量した以外は、実験例１と同様にして調合工程を行い混合粉末を得た。混合粉末を、１

００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力で一軸加圧成形し、直径２０ｍｍ、厚さ１５ｍｍ程度の円柱状成形体を作製し、作製された成形体を３０００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}でＣＩＰ成形する成形工程を行った。蓋付の黒鉛製るつぼに上記の混合原料を充填し、充填した混合原料中に成形体を埋め込んだ。円柱状成形体を常圧焼成する焼成工程を行い、セラミックス材料を得た。焼成工程では、表３に示す焼成温度（最高温度）で焼成し、焼成終了までＡｒ雰囲気とした。焼成温度での保持時間は４時間とした。

[0037] ［実験例２３～２８］

ＭｇＯ、Al_2O_3及びＡＩＮの各原料を、表３に示す質量％となるように秤量し、調合時の玉石を直径２０ｍｍの鉄芯入ナイロンボールとし、成形時の一軸加圧成形時の圧力を１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}として直径５０ｍｍ、厚さ２０ｍｍ程度の円盤状成形体を作製し、表３に示す焼成温度（最高温度）に設定し、焼成時の雰囲気をN_2雰囲気とした以外は実験例１と同様にしてセラミックス材料を得た。

[0038] ［評価］

実験例１～２８で得られた各材料を各種評価用に加工し、以下の評価を行った。各評価結果を表１～４に示す。なお、実験例１～１７では、直径５０ｍｍのサンプルも作製したが、表１～４と同様の結果が得られた。

[0039] （１）嵩密度・開気孔率

純水を媒体としたアルキメデス法により測定した。

[0040] （２）結晶相評価

材料を乳鉢で粉砕し、Ｘ線回折装置により結晶相を同定した。測定条件はＣｕＫα，４０ｋＶ，４０ｍＡ，２θ＝５－７０°とし、封入管式Ｘ線回折装置（ブルカー・エイエックスエス製　Ｄ８　ＡＤＶＡＮＣＥ）を使用した。測定のステップ幅は０．０２°とし、ピークトップの回折角を特定する場合は内部標準としてＮＩＳＴ製Ｓｉ標準試料粉末（ＳＲＭ６４０Ｃ）を１０質量％添加し、ピーク位置補正した。酸化マグネシウムのピークトップの回折角は、ＩＣＤＤ７８－０４３０の値とした。ＭｇＯ－ＡＩＮ固溶体と酸化

マグネシウムとのピーク間隔、積分幅は下記のとおり算出した。

（２）－１　ピーク間隔（ピークシフト）の計算

ＭｇＯ-ＡｌＮ固溶体中のＡｌ、Ｎ固溶量を相対比較するため、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面を対象としてピーク間隔（ピークシフト）を評価した。ＭｇＯ-ＡｌＮ固溶体の（２２０）面のピークトップの回折角と、ＩＣＤＤ７８－０４３０にある酸化マグネシウムの（２２０）面の回折角（６２．３°）の差をピーク間隔とした。

（２）－２　積分幅の計算

ＭｇＯ-ＡｌＮ固溶体の結晶性を相対比較するため、積分幅を計算した。積分幅は、ＭｇＯ-ＡｌＮ固溶体の（２００）ピークのピーク面積をピークトップの強度（Ｉmax）で除して計算した。ピーク面積は、ピークトップの回折角から－１°～＋１°の範囲において、バックグラウンドを差し引いて、強度を積算することで得た。計算式を下記に示す。なお、バックグラウンドはピークトップから－１°の回折角におけるピーク強度とした。上記の手法を用いて計算したＮＩＳＴ製Ｓｉ標準試料（ＳＲＭ６４０Ｃ）の（１１１）面の積分幅は０．１５°であった。

（積分幅）＝（ΣＩ（２θ）×（ステップ幅））／Ｉmax

（２）－３　マグネシウム-アルミニウム酸窒化物相とＭｇＯ-ＡｌＮ固溶体のＸＲＤピーク強度比の計算

副相として含まれるマグネシウム-アルミニウム酸窒化物相の含有割合を相対比較するため、下記の方法を用いてマグネシウム-アルミニウム酸窒化物相とＭｇＯ-ＡｌＮ固溶体のＸＲＤピーク強度の比を計算した。マグネシウム－アルミニウム酸窒化物相の２θ＝４７～４９°のＸＲＤピーク強度をＡ、２θ＝６２．３～６５．２°のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面のＸＲＤピーク強度をＢとしたときのＡ／Ｂ値を求めた。ここでは、ＸＲＤピーク強度Ａは、２θ＝４７～４９°のＸＲＤピークのバックグラウンドを除いた積分強度とし、ＸＲＤピーク強度Ｂは、ＭｇＯ-ＡｌＮ固溶体の（２２０）面のＸＲＤピークのバックグラウンドを除いた積分強度とした。なお、算出には

、市販のソフトウエアＭＤＩ社製ＪＡＤＥ５を用いて求めた。

（２）－４　異相の含有割合の計算

次に、全体に対する異相の割合を相対比較するため、以下の方法によってＸＲＤピーク面積の比を算出した。マグネシウムーアルミニウム酸窒化物相の２θ＝４７～４９°のＸＲＤピーク面積をａ、２θ＝６２．３～６５．２°のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面のＸＲＤピーク面積をｂ、２θ＝４５．０°近傍のスピネル（$MgAl_2O_4$）の（４００）面のＸＲＤピーク面積をｃ、２θ＝３６．０°近傍の窒化アルミニウム（ＡｌＮ）の（００２）面のＸＲＤピーク面積をｄとしたときの、（ａ＋ｃ＋ｄ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）値を求めた。ここでは、ＸＲＤピーク面積ａ、ｂ、ｃ、ｄは市販のソフトウエアＭＤＩ社製ＪＡＤＥ５のピークサーチ機能から求められたそれぞれの上記角度のピーク面積とした。ＪＡＤＥ５のピークサーチ条件は、フィルタータイプについては放物線フィルタ、ピーク位置定義についてはピークトップ、しきい値と範囲については、しきい値σ＝３．００、ピーク強度％カットオフ＝０．１、ＢＧ決定の範囲＝１．０、ＢＧ平均化のポイント数＝７、角度範囲＝５．０～７０．０°とし、可変フィルタ長（データポイント）ＯＮ、Ｋα２ピークを消去ＯＮ、現存のピークリストを消去ＯＮとした。また、上記の計算方法を用いて、ピーク面積ａとピーク面積ｂの比、ａ／ｂ値も求めた。

[0041] （３）エッチングレート

各材料の表面を鏡面に研磨し、ＩＣＰプラズマ耐食試験装置を用いて下記条件の耐食試験を行った。段差計により測定したマスク面と暴露面との段差を試験時間で割ることにより各材料のエッチングレートを算出した。

ＩＣＰ：８００Ｗ、バイアス：４５０Ｗ、導入ガス：NF_3／O_2／Ａｒ＝７５／３５／１００ｓｃｃｍ　０．０５Ｔｏｒｒ、暴露時間：１０ｈ、試料温度：室温

[0042] （４）構成元素

ＥＰＭＡを用いて、構成元素の検出及び同定と、各構成元素の濃度分析を

行った。

[0043] （５）耐湿性

各材料を乳鉢にてメジアン径１０μｍ以下まで粉砕した粉末を作製し、室温で飽和水蒸気圧雰囲気に４日間暴露した。その後、ＴＧ－ＤＴＡ装置にて４０～５００℃間の脱水量を測定した。

[0044] （６）バルク材耐湿性

各材料の表面を鏡面研磨し、４０℃，相対湿度９０％の雰囲気下に２８日間暴露した。その後、走査型電子顕微鏡（フィリップス社製ＸＬ３０）にて試料表面を観測し、変化のないものを（○）、表面の４０％以上に針状や粒状の析出物が生じたものを（×）、その中間を（△）とした。

[0045] （７）バルク材耐水性

各材料の表面を鏡面研磨し、室温で水中に１５日間浸漬した。その後、走査型電子顕微鏡にて試料表面を観測し、変化のないものを（○）、表面の４０％以上に溶出した痕跡が見られるものを（×）、その中間を（△）とした。

[0046] （８）破壊靭性

ＪＩＳ－Ｒ１６０７にしたがって、ＳＥＰＢ法により破壊靭性を評価した。

[0047] （９）曲げ強度

ＪＩＳ－Ｒ１６０１に準拠した曲げ強度試験によって測定した。

[0048] （１０）体積抵抗率測定

ＪＩＳ－Ｃ２１４１に準じた方法により、大気中、室温にて測定した。試験片形状は直径５０ｍｍ×（０．５～１ｍｍ）とし、主電極は直径２０ｍｍ、ガード電極は内径３０ｍｍ、外径４０ｍｍ、印加電極は直径４０ｍｍとなるよう各電極を銀で形成した。印加電圧は２ｋＶ／ｍｍとし、電圧印加後１分時の電流値を読み取り、その電流値から室温体積抵抗率を算出した。

また、実験例１，３，５，１２，２３～２８について、同様の方法により、真空中（０．０１Ｐａ以下）、６００℃にて測定した。試験片形状は直径

５０ｍｍ×（０．５～１ｍｍ）とし、主電極は直径２０ｍｍ、ガード電極は内径３０ｍｍ、外径４０ｍｍ、印加電極は直径４０ｍｍとなるよう各電極を銀で形成した。印加電圧は５００Ｖ／ｍｍとし、電圧印加後１時間時の電流値を読み取り、その電流値から体積抵抗率を算出した。なお、表２，４の体積抵抗率において、「ａＥｂ」は、ａ×１０^{b}を表し、例えば「１Ｅ１６」は１×１０^{16}を表す。

[0049] [表1]

組成	MgO (質量%)	Al_2O_3 (質量%)	AlN (質量%)	Mg/Al モル比	焼成温度 (℃)	嵩密度 (g/cm^3)	開気孔率 (%)	結晶相		MgO-AlNssピークトップ			(220)面XRDピークシフト[3] (°)	(200)面積分幅[4] (°)
								主相[1]	副相[2]	(111)面 (°)	(200)面 (°)	(220)面 (°)		
実験例1	70.7	22.0	7.2	2.9	1850	3.53	0.15	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	37.22	43.26	62.85	0.55	0.26
実験例2	70.7	22.0	7.2	2.9	1800	3.54	0.04	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	37.14	43.18	62.73	0.43	0.25
実験例3	70.7	22.0	7.2	2.9	1750	3.54	0.04	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	36.96	43.16	62.75	0.45	0.45
実験例4	70.7	22.0	7.2	2.9	1650	3.53	0.10	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$,AlN	36.94	42.92	62.33	0.03	0.34
実験例5	100	–	–	–	1500	3.57	0.30	MgO	–	36.90	42.90	62.30	0.00	0.28
実験例6	37.0	63.0	–	0.7	1650	3.57	0.00	$MgAl_2O_4$	MgO	–	42.90	62.30	0.00	0.27
実験例7	60.7	29.6	9.7	1.9	1850	3.52	0.05	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	–	43.18	62.73	0.43	0.26
実験例8	60.7	29.6	9.7	1.9	1800	3.52	0.05	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	–	43.18	62.73	0.43	0.32
実験例9	60.7	29.6	9.7	1.9	1750	3.52	0.05	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	–	43.04	62.65	0.35	0.49
実験例10	61.2	25.2	13.5	1.9	1800	3.49	0.02	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	–	43.20	62.75	0.45	0.31
実験例11	66.2	24.1	9.7	2.3	1800	3.52	0.01	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	–	43.20	62.75	0.45	0.28
実験例12	71.2	18.8	10.1	2.9	1800	3.52	0.03	MgO-AlNss	Mg-Al-O-N	37.24	43.26	62.83	0.53	0.30
実験例13	56.1	28.6	15.3	1.5	1800	3.47	0.05	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	–	43.18	62.73	0.43	0.30
実験例14	85.0	11.3	3.7	10.6	1800	3.55	0.07	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	37.06	43.08	62.53	0.23	0.25
実験例15	72.6	9.3	18.2	2.9	1800	3.46	0.00	MgO-AlNss	Mg-Al-O-N	36.98	42.98	62.41	0.11	0.27
実験例16	74.0	24.7	1.3	3.6	1800	3.56	0.19	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$	–	42.94	62.37	0.07	0.25

1) MgO-AlNss:MgO-AlN固溶体(立方晶)
2) Mg-Al-O-N:Mg,Al酸窒化物
3) MgO-AlNss(220)面とMgO(220)面のXRDピーク間隔
4) MgO-AlNssの(200)面の積分幅

[0050]

[表2]

組成	XRDピークA/B[1]	XRDピーク[2] a/b	XRDピーク[2] (a+c+d)/(a+b+c+d)	エッチングレート (nm/h)	水分減少率 (%)	バルク材耐湿性[3]	バルク材耐水性[4]	破壊靭性[5]	強度 (MPa)	体積抵抗率 (Ω・cm)	体積抵抗率 600℃ (Ω・cm)
実験例1	0.004	<0.001	0.052	109	1.8	○	○	-	65	-	8E9
実験例2	0.004	<0.001	0.081	112	1.9	○	○	2.2	145	>1E17	-
実験例3	0.003	<0.001	0.096	110	1.9	○	△	2	171	>1E17	3E10
実験例4	0.000	0.000	0.483	168	2.2	△	×	-	275	-	-
実験例5	0.000	0.000	0.000	104	6.5	×	×	2.2	240	>1E17	2E12
実験例6	0.000	0.000	0.852	202	2.7	×	×	-	-	-	-
実験例7	0.058	0.063	0.225	142	1.6	○	○	2.6	204	-	-
実験例8	0.039	0.036	0.207	146	1.7	○	○	2.5	222	>1E17	-
実験例9	0.052	0.059	0.308	147	1.9	○	△	2.5	243	-	-
実験例10	0.074	0.074	0.167	138	1.8	○	○	2.7	204	>1E17	-
実験例11	0.031	0.030	0.118	143	1.8	○	○	2.5	183	-	-
実験例12	0.023	0.024	0.018	93	1.4	○	○	1.9	152	-	2E10
実験例13	0.138	0.136	0.246	166	1.9	○	○	3.1	251	-	-
実験例14	0.005	0.006	0.027	105	2.2	○	△	2.1	177	-	-
実験例15	0.125	0.128	0.117	124	2.3	△	△	4.4	350	>1E17	-
実験例16	0.000	0.000	0.334	104	2.3	△	×	2.2	185	-	-

1) A:2θ=47～49° のMg-Al-O-Nピーク強度、B:2θ=62.3～65.2° のMgOピーク強度と定義
2)Mg-Al-O-Nの2θ=47～49° のXRDピーク面積をa、
MgO-AlNssの(220)面の2θ=62.3～65.2° のXRDピーク面積をb、
MgAl2O4の(400)面の2θ=45.0° 近傍のXRDピーク面積をc、
AlNの(002)面の2θ=36.0° 近傍のXRDピーク面積をdと定義
3) 鏡面研磨試料を40℃90RH%の水蒸気雰囲気下に28日暴露した前後の微構造変化で判定。
変化なしを○、表面の40%以上に析出物が生じたものを(×)、その中間を(△)とした。
4) 鏡面研磨試料をRTで水中に浸漬し、15日暴露した前後の微構造変化で判定。
変化のないものを(○)、表面の40%以上に溶出した痕跡が見られるものを(×)、その中間を(△)とした。
5) 破壊靭性の単位:$MPa \cdot m^{1/2}$
6)「-」は未測定

[0051]

[表3]

組成	MgO (質量%)	Al_2O_3 (質量%)	AlN (質量%)	Mg/Al モル比	焼成温度 (°C)	嵩密度 (g/cm^3)	開気孔率 (%)	結晶相		MgO-AlNssピークトップ			(220)面XRDピークシフト[3] (°)	(200)面積分幅[4] (°)
								主相[1]	副相[2]	(111)面 (°)	(200)面 (°)	(220)面 (°)		
実験例17	49.0	28.2	22.8	1.1	1775	3.41	0.00	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	–	43.18	62.72	0.42	0.35
実験例18	70.7	22.0	7.2	2.9	1600	3.53	0.05	MgO	$MgAl_2O_4$,AlN	36.9	42.90	62.30	0.00	0.31
実験例19	60.7	29.6	9.7	1.9	1600	3.54	0.07	MgO	$MgAl_2O_4$,AlN	–	42.90	62.30	0.00	0.30
実験例20	41.0	38.4	20.6	0.8	1800	3.43	0.04	$MgAl_2O_4$,Mg-Al-O-N MgO-AlNss		–	43.17	62.72	0.42	0.27
実験例21	60.7	29.6	9.7	1.9	1725	3.52	0.06	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	–	43.02	62.63	0.33	0.51
実験例22	61.1	38.9	–	2.0	1850	–	–	MgO	$MgAl_2O_4$	–	42.90	62.30	0.00	0.24
実験例23	91.8	2.8	5.3	12.3	1850	3.55	0.00	MgO-AlNss	AlN	36.98	42.98	62.38	0.08	0.23
実験例24	91.5	4.7	3.8	12.3	1850	3.55	0.06	MgO-AlNss	Mg-Al-O-N	37.00	43.00	62.42	0.12	0.21
実験例25	91.3	5.7	3.0	12.3	1850	3.55	0.00	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	37.02	43.00	62.44	0.14	0.19
実験例26	91.1	6.6	2.3	12.3	1850	3.55	0.04	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$ Mg-Al-O-N	37.04	43.04	62.50	0.20	0.18
実験例27	91.0	7.5	1.5	12.3	1850	3.54	0.10	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$	37.00	43.02	62.44	0.14	0.23
実験例28	97.0	2.2	0.8	39.0	1850	3.55	0.04	MgO-AlNss	$MgAl_2O_4$	36.96	42.96	62.36	0.06	0.21

1) MgO-AlNss:MgO-AlN固溶体(立方晶)
2) Mg-Al-O-N:Mg,Al酸窒化物
3) MgO-AlNss(220)面とMgO(220)面のXRDピーク間隔
4) MgO-AlNssの(200)面の積分幅

[0052]

[表4]

組成	XRDピークA/B[1]	XRDピーク[2] a/b	XRDピーク[2] (a+c+d)/(a+b+c+d)	エッチングレート (nm/h)	水分減少率 (%)	バルク材耐湿性[3]	バルク材耐水性[4]	破壊靭性[5]	強度 (MPa)	体積抵抗率 (Ω・cm)	体積抵抗率@600℃ (Ω・cm)
実験例17	0.321	0.322	0.362	181	1.8	○	○	3.2	270	-	-
実験例18	0.000	0.000	0.492	171	3.6	×	×	-	-	-	-
実験例19	0.000	0.000	0.352	175	3.4	×	×	-	-	-	-
実験例20	0.449	0.451	0.538	201	1.9	○	○	3.3	275	-	-
実験例21	0.058	0.059	0.351	154	1.9	○	×	2.6	249	-	-
実験例22	0.000	0.000	0.491	-	3.2	×	×	-	-	-	-
実験例23	0.000	0.000	0.025	-	-	△	△	-	173	＞1E17	1E11
実験例24	0.012	0.012	0.012	-	-	△	△	2.0	140	-	9E10
実験例25	0.007	0.007	0.012	-	-	△	△	2.1	180	-	9E10
実験例26	＜0.001	0.001	0.014	-	-	○	△	2.0	150	＞1E17	8E10
実験例27	0.000	0.000	0.069	-	-	△	△	1.9	116	-	9E10
実験例28	0.000	0.000	0.019	-	-	△	△	2.0	176	-	1E11

1) A:2θ=47～49° のMg-Al-O-Nピーク強度、B:2θ=62.3～65.2° のMgOピーク強度と定義
2)Mg-Al-O-Nの2θ=47～49° のXRDピーク面積をa、
MgO-AlNssの(220)面の2θ=62.3～65.2° のXRDピーク面積をb、
MgAl2O4の(400)面の2θ=45.0° 近傍のXRDピーク面積をc、
AlNの(002)面の2θ=36.0° 近傍のXRDピーク面積をdと定義
3) 鏡面研磨試料を40℃90RH%の水蒸気雰囲気下に28日暴露した前後の微構造変化で判定。
変化なしを○、表面の40%以上に析出物が生じたものを(×)、その中間を(△)とした。
4) 鏡面研磨試料をRTで水中に浸漬し、15日暴露した前後の微構造変化で判定。
変化のないものを(○)、表面の40%以上に溶出した痕跡が見られるものを(×)、その中間を(△)とした。
5) 破壊靭性の単位:$MPa \cdot m^{1/2}$
6)「－」は未測定

[0053] [評価結果]

表１～４に示すように、実験例１～３，７～１７，２１，２４～２８のセラミックス材料は、結晶相評価の結果、（１１１）面、（２００）面及び（２２０）面のＸＲＤピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である２θ＝３６．９～３９°，４２．９～４４．８°，６２．３～６５．２°に現れるＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体（ＭｇＯ－ＡｌＮｓｓ）を主相として含み、少なくとも２θ＝４７～４９°にＸＲＤのピークを有するマグネシウムーアルミニウム酸窒化物（Ｍｇ－Ａｌ－Ｏ－Ｎ）やスピネル（$MgAl_2O_4$）を副相として含んでいたが、ＡｌＮは含まれていなかった。代表例として図１に実験例１のＸＲＤ解析チャート、図２に実験例１のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体のＸＲＤピーク拡大図、表１，３に実験例１～２８のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（１１１）、（２００）、（２２０）面ピークトップ、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体（２２０）面のＸＲＤピークトップ

と酸化マグネシウムピークトップとの間隔（ピークシフト）、及びＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面のＸＲＤピークの積分幅を示す。なお、実験例６～１１，１３，１６，１７，１９～２１では、スピネルピークとＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（１１１）面のピークとの重なりが著しく、（１１１）面のピークトップが判別できなかったため、これらの（１１１）面のピークトップの値は、表３に記載していない。ピークシフトが大きいほど固溶量が多く、積分幅が小さいほど固溶状態が均質と考えられる。なお、実験例２，３，７～１７，２０，２１，２４～２８のＸＲＤ解析チャートは、実験例１に含まれるＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物、スピネルの含有量が変化したものであり、図示を省略する。ここで、主相とは、体積割合において５０％以上を有する成分をいい、副相とは、主相以外でＸＲＤピークが同定された相をいう。断面観察における面積比は体積割合を反映すると考えられるため、主相はＥＰＭＡ元素マッピング像で５０％以上の面積を有する領域とし、副相は主相以外の領域とする。実験例２０は、実験例１などと同様にＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体、マグネシウムーアルミニウム酸窒化物及びスピネルの三成分を含んでいたが、各成分の量に偏りがなく、どの成分も主相とならない複合材であった。このため、表３の主相、副相の欄には上記三成分を記載した。図３に実験例１のＥＰＭＡ元素マッピング像を示す。図３より、実験例１の主相部は主としてＭｇとＯで構成されるが、Ａｌ、Ｎも同時に検出されるため図１、２に示したＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体であることが示される。また、副相としてスピネル部と少量のマグネシウムーアルミニウム酸窒化物部が認められる。図３のＭｇＯ-ＡｌＮ固溶体の面積比は約８６％であり、実験例1はＭｇＯ-ＡｌＮ固溶体が主相であることがわかった。その他の実験例についても同様の解析を行い、例えば実験例１５，２６，２８のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の面積比はそれぞれ約７５％、約９１％、約９９％であり、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体が主相であることがわかった。なお、ここでは、一例として、主相と副相との判定をＥＰＭＡ元素マッピングにて行うものとしたが、各相の体積割合を識別できる方法であれば、他の方法を採用

してもよい。

[0054] なお、ＥＰＭＡ元素マッピング像は、濃度に応じて、赤・橙・黄・黄緑・緑・青・藍に色分けされており、赤が最も高濃度、藍が最も低濃度、黒はゼロを表す。しかし、図３はモノクロで表示されているため、以下に図３の本来の色について説明する。実験例１（低倍）では、Ｍｇは地色が橙で点部分が青、ＡｌはＡｌは地色が青で点部分が橙、Ｎは地色が青で点部分が藍、Ｏは地色が橙で点部分が赤だった。実験例１（高倍）では、Ｍｇは地色（ＭｇＯ－ＡｌＮｓｓ）が橙で島部分（$MgAl_2O_4$）が青で線状部分（Ｍｇ－Ａｌ－Ｏ－Ｎ）が緑、ＡｌはＡｌは地色が青で島部分と線状部分が橙、Ｎは地色が青で島部分が藍で線状部分が緑、Ｏは地色が橙で島部分が赤で線状部分が緑だった。実験例５（低倍）はＭｇ及びＯは赤、Ａｌ及びＮは黒だった。

[0055] また、実験例４，２３のセラミックス材料は、結晶相評価の結果、共に前出のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体を主相として含むものであったが、実験例２３はＡｌＮを副相として含み、実験例４はスピネルやＡｌＮを副相として含んでいた。表１に実験例４，２３のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体のＸＲＤピークと酸化マグネシウムのＸＲＤピークとの間隔（ピークシフト）を示す。実験例４のように、焼成温度が１６５０℃では反応が十分起こらず、固溶量が少ないと推察された。焼成温度１６００℃では反応がほとんど起こらないため、実験例１８、１９のセラミックス材料では、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体は生成されなかった。

[0056] 更に、実験例５のセラミックス材料は、ＭｇＯを主相として含むものであり、実験例６のセラミックス材料は、スピネルを主相として含み、ＭｇＯを副相として含むものであった。また、実験例２２のセラミックス材料は、ＭｇＯを主相、スピネルを副相として含むものであった。したがって、原料中にＡｌＮ成分が含まれていないとホットプレス、常圧焼成のいずれでもＭｇＯへＡｌ成分が固溶しないことがわかった。

[0057] そして、実験例１～３，７～１３，１７，２０，２１のセラミックス材料は、水分減少率（ＴＧ－ＤＴＡによる４０～５００℃の質量減少率）が２％

以下、実験例４，６，１４～１６のセラミックス材料は、水分減少率が３％以下であり、ＭｇＯセラミックスつまり実験例５のセラミックス材料に比べて格段に高い耐湿性を有していた。バルク材耐湿性、耐水性試験の代表例として実験例２、５の微構造写真を図４に示し、実験例８、９の微構造写真を図５に示す。バルク材の耐湿性は固溶量が多い方がよく、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体（２２０）面の、酸化マグネシウムからのピークシフトが０．２°以上である実験例１～３，７～１４，１７，２０，２１，２６は、バルク材耐湿試験（４０℃，９０ＲＨ％雰囲気下で２８日間暴露）で表面状態に変化がなく、良好であった。また、実験例４，１５，１６，２３～２５，２７，２８はバルク材耐湿試験で表面状態が変化したが、表面の４０％以上にわたって針状、粒状の析出物が形成される実験例５，６，１８，１９，２２と比べて変化が小さかった。この結果から、バルク材の耐湿性は、ＭｇＯへのＡｌ、Ｎ成分固溶量に依存することがわかった。すなわち、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面の酸化マグネシウムからのピークシフトが０．０３°未満のものは表面の４０％以上で変化が生じ耐湿性が低く、ピークシフトが０．０３°以上０．２°未満では耐湿性がよく、ピークシフトが０．２°以上あると耐湿性が更によかった。即ち、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面のＸＲＤピークが、酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である、６２．３３°以上６２．５０°未満（２θ）に現れると耐湿性がよく、６２．５０°以上に現れると耐湿性が更によかった。また、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面のＸＲＤピークが、酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である４２．９２°以上４３．０４°未満に現れると耐湿性がよく、４３．０４°以上に現れると耐湿性が更によかった。

[0058] またバルク材の耐水性は、ピークシフトが大きく、積分幅が小さい材料ほど、良好であることがわかった。すなわち、（２２０）面のＸＲＤピークシフトが０．４２°以上であり、積分幅が０．３５°以下である、実験例１，２，７，８，１０～１３，１７，２０はバルク材耐水性試験で表面状態に変

化がなかった。実験例３，９，１４，１５，２３～２８はバルク材の耐水試験で溶出による穴部が少数認められたが、実験例４～６，１６，１８，１９，２２や積分幅が０．５０°より大きい実験例２１では表面の４０％以上で溶出した様子が認められた。この結果から、バルク材の耐水性は、ＭｇＯへのＡｌ、Ｎ成分の固溶量が多く、且つ均質なものがよいことがわかった。すなわち、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面の酸化マグネシウムからのピークシフトが０．０５°以下の材料は表面の４０％以上が溶出し耐水性が低く、ピークシフトが０．０５°以上０．４２°未満の材料、又はピークシフトが０．４２°以上であるがＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面の積分幅が０．３５°を超える材料は、耐水性がよく、ピークシフトが０．４２°以上、且つ積分幅が０．３５°以下の材料は耐水性が更によかった。即ち、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面のＸＲＤピークが、酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である、６２．３５°以上６２．７２°未満（２θ）に現れる材料、又は（２２０）面のＸＲＤピークが６２．７２°以上であるが（２００）面の積分幅が０．３５°を超える材料は、耐水性がよく、（２２０）面のＸＲＤピークが６２．７２°以上、且つ積分幅が０．３５°以下の材料は耐水性が更によかった。また、ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面のＸＲＤピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である４２．９５°以上４３．１７°未満に現れると耐水性がよく、２θ＝４３．１７°以上の材料は、耐水性が更によかった。

[0059] また、実験例１～３，１２，１４～１６のセラミックス材料は、エッチングレートの結果から、実験例５のＭｇＯセラミックスと匹敵する高い耐食性を有していることがわかった。実験例４，７～１１，１３，２１のセラミックス材料は、エッチングレートの結果から、耐食性は実験例５のＭｇＯと比べてやや劣るものの、実験例６のセラミックス材料、つまりスピネルを主相とする材料や表に示さなかったイットリア（エッチングレート約２４０ｎｍ／ｈ）よりも高い耐食性を有していることがわかった。実験例１～３，７～

１５は、副相としてマグネシウム-アルミニウム酸窒化物（Ｍｇ－Ａｌ－Ｏ－Ｎ）相を含むが、Ｍｇ－Ａｌ－Ｏ－Ｎ相の含有量が多いほど機械特性が向上していた。マグネシウムーアルミニウム酸窒化物相の２θ＝４７～４９°のＸＲＤピーク強度をＡ、２θ＝６２．３～６５．２°のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面のＸＲＤピーク強度をＢとしたときのＡ／Ｂ値を表２，４に示す。Ａ／Ｂが大きいほどＭｇ-Ａｌ-Ｏ-Ｎ量が多いことを意味し、Ａ／Ｂが増加するにつれて破壊靭性、曲げ強度ともに向上した。Ａ／Ｂが０．０３以上である実験例７～１１，１３，１５，１７，２０，２１は、破壊靭性２．５以上であり、曲げ強度１８０ＭＰa以上の高い曲げ強度を有することがわかった。また、実験例７～１０，１３，１５、１７，２０，２１は、曲げ強度２００ＭＰａ以上の高い曲げ強度を有することがわかった。例えば、実験例８のＡは４３１７カウント、Ｂは８３７３１カウントであり、Ａ／Ｂ値は０．０３９となり、破壊靭性は２．５、強度は２２２ＭＰａであった。また、実験例１５のＡは１３５６６カウント、Ｂは１０８５０８カウントであり、Ａ／Ｂ値は０．１２５となり、破壊靭性は４．４、強度は３５０ＭＰａであった。しかし、マグネシウムーアルミニウム酸窒化物（Ｍｇ－Ａｌ－Ｏ－Ｎ）の量の増加に伴って高耐食なＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の含有量が低下するため、耐食性は低下した。例えば、Ａ／Ｂが０．３以上の実験例１７ではエッチングレートが１８１ｎｍ／ｈに達し、Ａ／Ｂが０．４を超える実験例２０ではスピネルと同レベルの耐食性となった。この結果から、Ａ／Ｂ値が０．０３以上０．１４以下とすることで耐食性と機械強度を同時に発現することがわかった。なお、実験例１３の曲げ強度は、当初測定した結果は１８８ＭＰａであったが、再測定して再現性を検討したところ２５１ＭＰａであった。なお、ピーク面積ａ、ｂを用いて計算したａ／ｂ値も表２，４に示す。

[0060] 実験例２，３，８，１０，１５，２３，２６の室温での体積抵抗率は全て1×10^{17}Ωｃｍ以上と実験例５のＭｇＯと同等であり、高抵抗が必要となる静電チャックやヒーターなどの半導体製造装置用に好適であることがわかった。

[0061] また、実験例５と実験例１２の６００℃での体積抵抗率はそれぞれ２×１０^{12}Ωｃｍ、２×１０^{10}Ωｃｍであり、実験例１２のセラミックス材料はＭｇＯ（実験例５）に比べて低い電気抵抗を有することがわかった。このほか、実験例１，３，２３～２８のセラミックス材料についても実験例１２と同様に、実験例５に比べて低い電気抵抗を有することがわかった。

[0062] また、前述のマグネシウムーアルミニウム酸窒化物相の２θ＝４７～４９°のＸＲＤピーク面積をａ、２θ＝６２．３～６５．２°のＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面のＸＲＤピーク面積をｂ、２θ＝４５．０°近傍のスピネル（$MgAl_2O_4$）の（４００）面のＸＲＤピーク面積をｃ、２θ＝３６．０°近傍の窒化アルミニウム（ＡｌＮ）の（００２）面のＸＲＤピーク面積をｄとしたときの、（ａ＋ｃ＋ｄ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）値を表２，４に示す。（ａ＋ｃ＋ｄ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）値が小さいほど、セラミックス材料にしめるＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の割合が大きく、異相となる可能性があるマグネシウムーアルミニウム酸窒化物相、スピネル（$MgAl_2O_4$）、および窒化アルミニウム（ＡｌＮ）の合計量が少ないことを示す。実験例１～３，５，１２，１４，２３～２８では（ａ＋ｃ＋ｄ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）値が０．１以下であることから、異相が少ないこれらセラミックス材料は、スパッタリングターゲット部材に用いることが好適であることがわかった。例えば、実験例１４のａは７８２カウント、ｂは１２３６４４カウント、ｃは２６１３カウント、ｄは０カウントであり、（ａ＋ｃ＋ｄ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）値は０．０２７と異相が少ないことがわかった。同様に実験例２３のａは０カウント、ｂは１０９１６６カウント、ｃは０カウント、ｄは２７７５カウント、（ａ＋ｃ＋ｄ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）値は０．０２５と異相が少ないことがわかった。

[0063] このように、作製したセラミックス材料は、酸化マグネシウムの結晶構造を維持し酸化マグネシウムより低い電気抵抗を有する。これは酸化マグネシウム結晶にアルミニウムや窒素が固溶することにより、酸化マグネシウム中のキャリアが増加したためと思われる。このため、本材料をスパッタリング

ターゲットとして、例えば、ハードディスクの磁気ヘッド及び磁気抵抗ランダムアクセスメモリなどの磁気トンネル接合素子を作製した場合において、電気抵抗及び／又は磁気抵抗比の特性向上が予測される。

[0064] 本出願は、２０１０年１０月２５日に出願された日本国特許出願第２０１０－２３８９９９号、２０１１年６月１７日に出願された日本国特許出願第２０１１－１３５３１３号、および２０１１年８月２９日に出願された国際出願ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／６９４９１を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明のセラミックス材料は、例えば、静電チャックやサセプター、ヒーター、プレート、内壁材、監視窓、マイクロ波導入窓、マイクロ波結合用アンテナなどの半導体製造装置用部材に用いられる。あるいは、本発明のセラミックス材料は、例えば、ハードディスクの磁気ヘッド及び磁気抵抗ランダムアクセスメモリなどの磁気トンネル接合素子の作製用のスパッタリングターゲット部材に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] マグネシウム、アルミニウム、酸素及び窒素を主成分とするセラミックス材料であって、

酸化マグネシウムに窒化アルミニウムが固溶したＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の結晶相を主相とする、

セラミックス材料。

[請求項2] 前記ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体は、ＣｕＫα線を用いたときの（２００）面及び（２２０）面のＸＲＤピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である２θ＝４２．９～４４．８°，６２．３～６５．２°に現れる、請求項１に記載のセラミックス材料。

[請求項3] 前記ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体は、ＣｕＫα線を用いたときの（１１１）面、（２００）面及び（２２０）面のＸＲＤピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークと窒化アルミニウムの立方晶のピークとの間である２θ＝３６．９～３９°，４２．９～４４．８°，６２．３～６５．２°に現れる、請求項１に記載のセラミックス材料。

[請求項4] 前記ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面、（２２０）面のＸＲＤピークがそれぞれ２θ＝４２．９２°以上，６２．３３°以上に現れる、請求項２又は３に記載のセラミックス材料。

[請求項5] 前記ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面、（２２０）面のＸＲＤピークがそれぞれ２θ＝４２．９５°以上，６２．３５°以上に現れる、請求項２～４のいずれか１項に記載のセラミックス材料。

[請求項6] 前記ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面、（２２０）面のＸＲＤピークがそれぞれ２θ＝４３．０４°以上，６２．５０°以上に現れる、請求項２～５のいずれか１項に記載のセラミックス材料。

[請求項7] 前記ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面、（２２０）面のＸＲＤピークがそれぞれ２θ＝４３．１７°以上，６２．７２°以上に現れる、請求項２～６のいずれか１項に記載のセラミックス材料。

[請求項8] 前記ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面のＸＲＤピークの積分幅が０．５０°以下である、請求項１～７のいずれか１項に記載のセラミックス材料。

[請求項9] 前記ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２００）面のＸＲＤピークの積分幅が０．３５°以下である、請求項１～８のいずれか１項に記載のセラミックス材料。

[請求項10] ＡｌＮ結晶相を含まない、請求項１～９のいずれか１項に記載のセラミックス材料。

[請求項11] ＣｕＫα線を用いたときのＸＲＤピークが少なくとも２θ＝４７～４９°に現れるマグネシウムーアルミニウム酸窒化物相を副相として含む、請求項１～１０のいずれか１項に記載のセラミックス材料。

[請求項12] 前記マグネシウムーアルミニウム酸窒化物相の２θ＝４７～４９°のＸＲＤピーク強度をＡ、前記ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面の２θ＝６２．３～６５．２°のＸＲＤピーク強度をＢとしたとき、Ａ／Ｂが０．０３以上である、請求項１１に記載のセラミックス材料。

[請求項13] 前記Ａ／Ｂが０．１４以下である、請求項１２に記載のセラミックス材料。

[請求項14] 前記マグネシウムーアルミニウム酸窒化物相の２θ＝４７～４９°のＸＲＤピーク面積をａ、前記ＭｇＯ－ＡｌＮ固溶体の（２２０）面の２θ＝６２．３～６５．２°のＸＲＤピーク面積をｂ、スピネル（$MgAl_2O_4$）の（４００）面の２θ＝４５．０°のＸＲＤピーク面積をｃ、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）の（００２）面の２θ＝３６．０°のＸＲＤピーク面積をｄとしたとき、（ａ＋ｃ＋ｄ）／（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ）値が０．１以下である、請求項１～１３のいずれか１項に記載のセラミックス材料。

[請求項15] 混合粉末組成は、酸化マグネシウムが４９質量％以上９９質量％以下、窒化アルミニウムが０．５質量％以上２５質量％以下、酸化アル

ミニウムが０．５質量％以上３０質量％以下である、請求項１～１４のいずれか１項に記載のセラミックス材料。

[請求項16] 混合粉末組成は、酸化マグネシウムが５０質量％以上７５質量％以下、窒化アルミニウムが５質量％以上２０質量％以下、酸化アルミニウムが１５質量％以上３０質量％以下である、請求項１～１５のいずれか１項に記載のセラミックス材料。

[請求項17] 請求項１～１６のいずれか１項に記載のセラミックス材料からなる、半導体製造装置用部材。

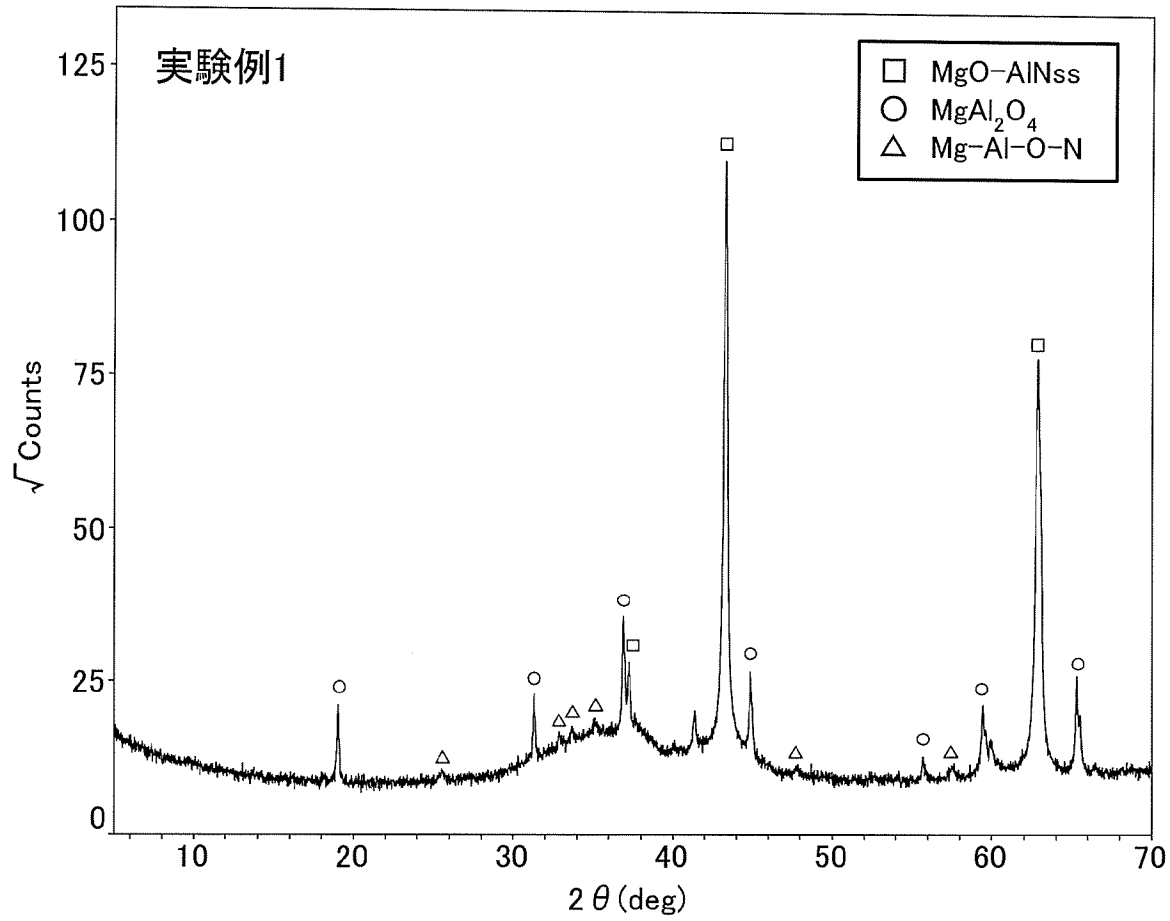
[請求項18] 請求項１～１６のいずれか１項に記載のセラミックス材料からなる、スパッタリングターゲット部材。

[請求項19] 磁気トンネル接合素子のトンネル障壁の作製に使用される、請求項１８に記載のスパッタリングターゲット部材。

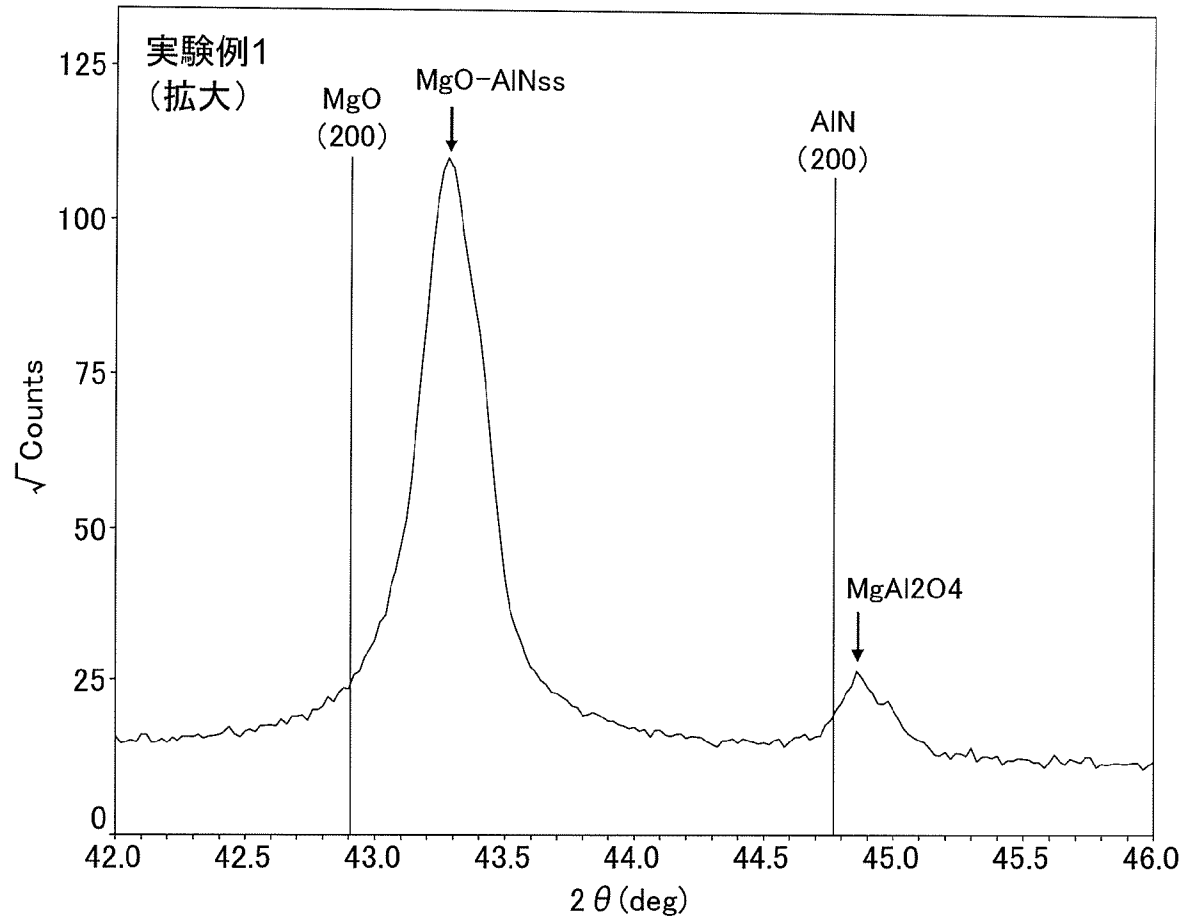
[請求項20] ハードディスクの磁気ヘッド及び磁気抵抗ランダムアクセスメモリのうち少なくとも１つの前記磁気トンネル接合素子の作製に使用される、請求項１９に記載のスパッタリングターゲット部材。

[請求項21] 酸化マグネシウムと酸化アルミニウムと窒化アルミニウムの混合粉末を不活性雰囲気下でホットプレス焼成し、請求項１～１６のいずれか１項に記載のセラミックス材料を製造する、セラミックス材料の製造方法。

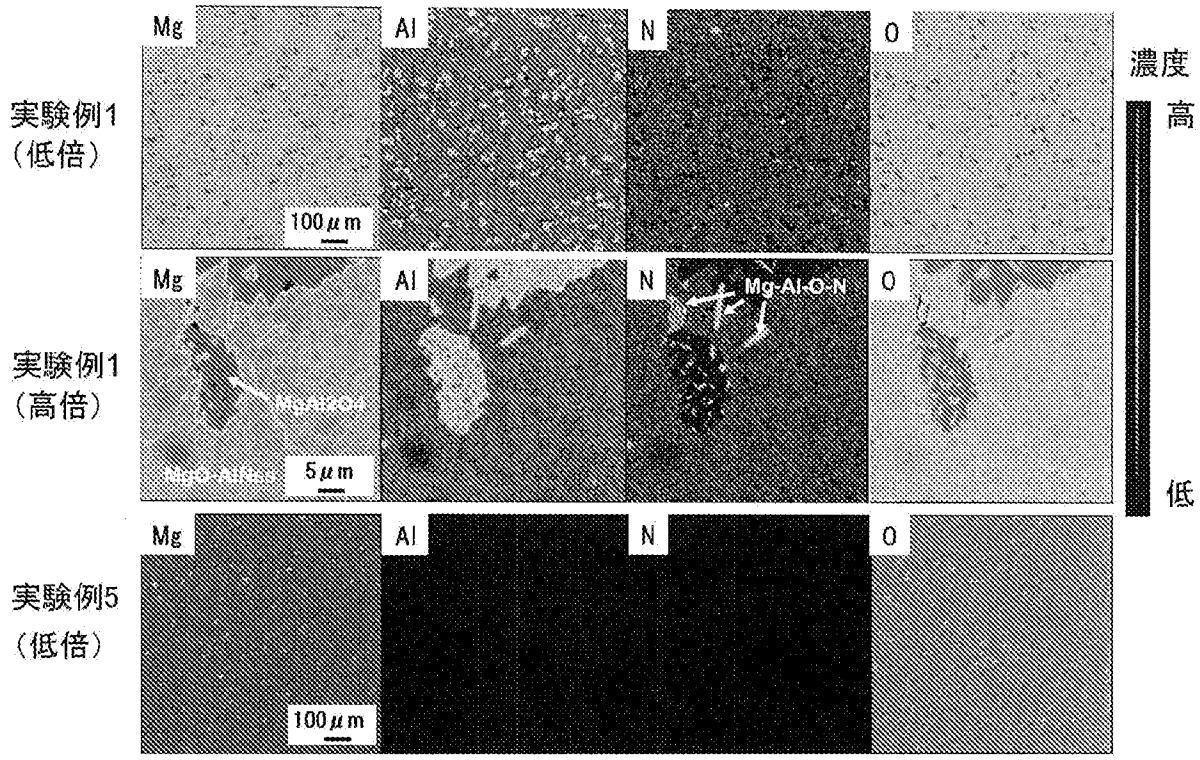
[図1]


実験例1
□ MgO-AlNss
○ MgAl2O4
△ Mg-Al-O-N
√Counts
2θ(deg)
0
25
50
75
100
125
10
20
30
40
50
60
70

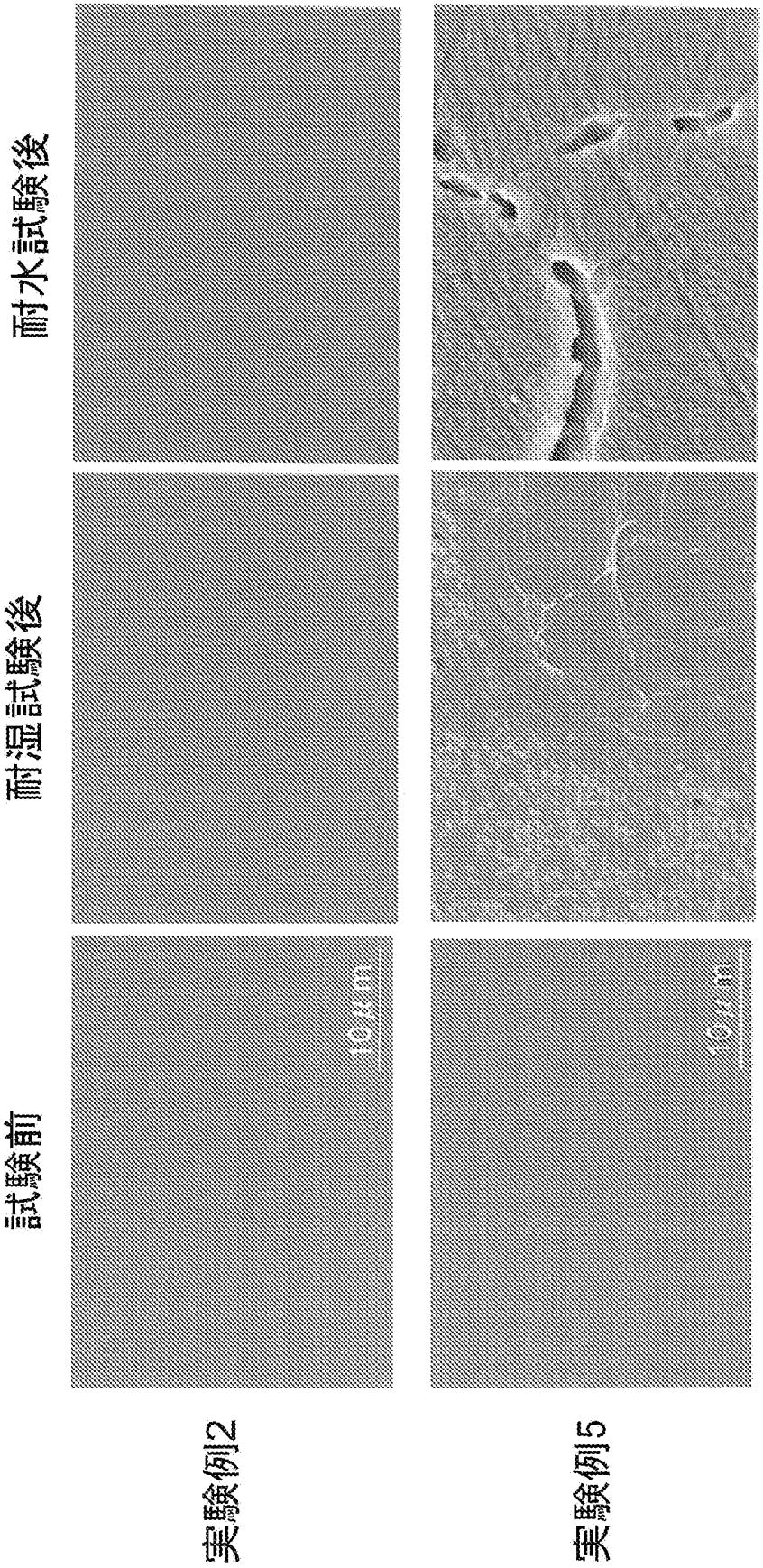
[図2]


実験例1
（拡大）
MgO
(200)
MgO-AlNss
AlN
(200)
MgAl2O4
√Counts
2θ(deg)
0
25
50
75
100
125
42.0
42.5
43.0
43.5
44.0
44.5
45.0
45.5
46.0

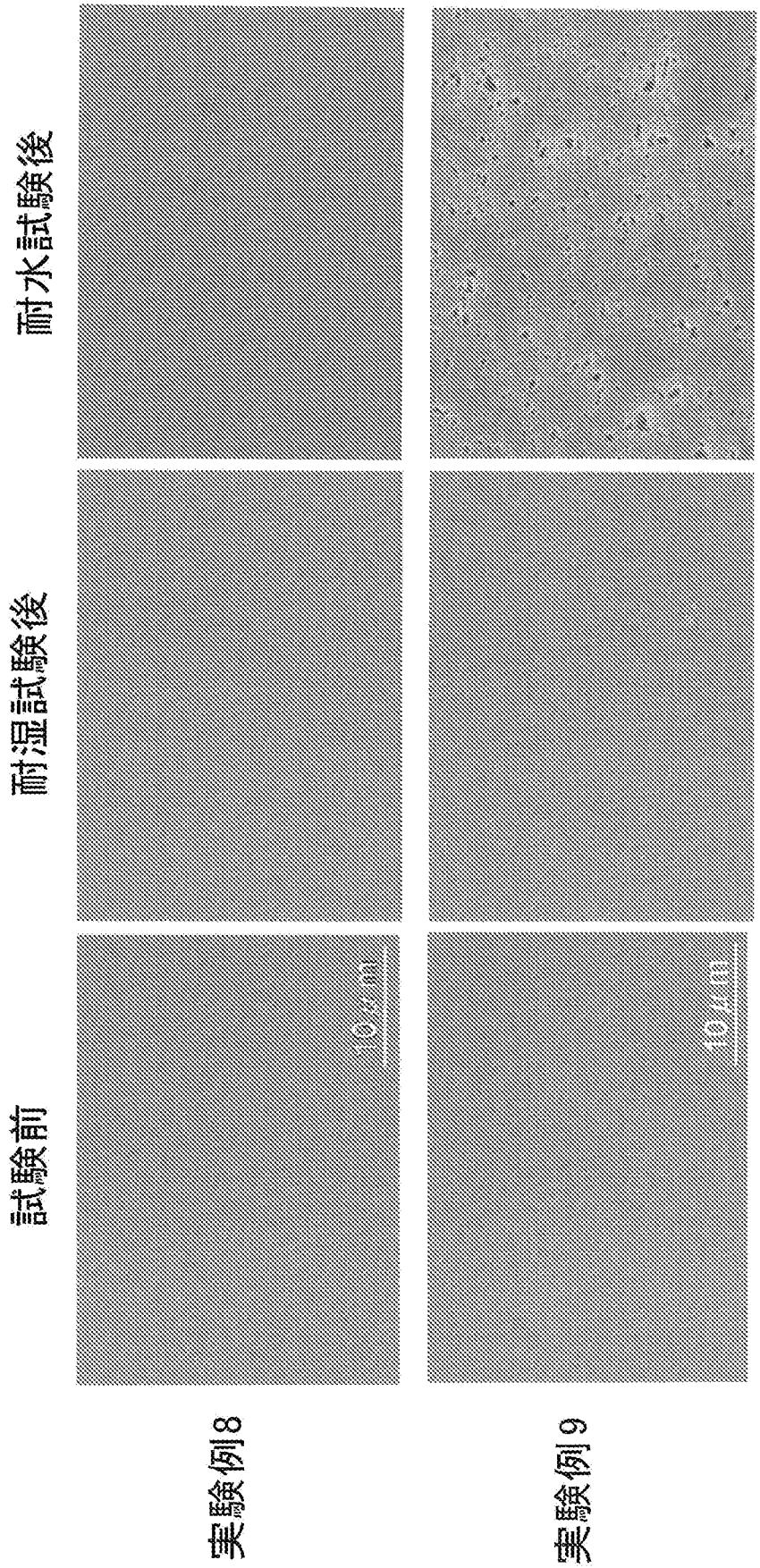
[図3]


Mg
Al
N
O
濃度
高
低
実験例1
（低倍）
100μm
実験例1
（高倍）
Mg-Al-O-N
MgAl2O4
MgO-Al2O3
5μm
実験例5
（低倍）
100μm

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/073330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/581(2006.01)i, *C04B35/04*(2006.01)i, *H01L21/3065*(2006.01)i, *H01L21/31*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B35/581, C04B35/04, H01L21/3065, H01L21/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 Y A	JP 2007-84367 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), claims; paragraphs [0018], [0025], [0032], [0034] (Family: none)	1-14 15,17-21 16
Y	JP 62-28917 A (Hitachi, Ltd.), 06 February 1987 (06.02.1987), claims; example 1; page 3, lower right column, lines 2 to 18 (Family: none)	15,21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 November, 2011 (07.11.11)	15 November, 2011 (15.11.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/073330

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-44345 A (NGK Insulators, Ltd.), 15 February 2000 (15.02.2000), claims; paragraphs [0013], [0032] to [0035]; fig. 1 & US 6239402 B1	17
Y	JP 2007-300079 A (Hitachi, Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), paragraphs [0002], [0017], [0034], [0038], [0070] & US 2007/0258281 A1 & EP 1852874 A1 & DE 602006013948 D & KR 10-2007-0108052 A & CN 101067967 A	18-20
A	JP 5-319937 A (Toshiba Corp.), 03 December 1993 (03.12.1993), claims; paragraphs [0010], [0013], [0014] (Family: none)	1-21
A	JP 4-304359 A (Pechiney Electrometallurgie), 27 October 1992 (27.10.1992), claims; paragraphs [0022], [0032], [0033] & US 5314675 A & EP 494129 A1 & DE 69200351 C & FR 2671339 A & ES 2060460 T & ZA 9200013 A & AU 1000792 A & CA 2058682 A & BR 9200009 A & KR 10-0235522 B & CA 2058682 A1	1-21
A	JP 2005-203456 A (NGK Insulators, Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims; paragraph [0016] & US 2005/0173412 A1 & TW 251895 B & KR 10-2005-0074930 A	1-21
A	JP 2008-115065 A (Okayama Ceramics Research Foundation), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; paragraph [0017]; fig. 1 (Family: none)	1-21
A	JP 6-37207 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 February 1994 (10.02.1994), claims; paragraphs [0028] to [0031]; fig. 1 (Family: none)	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/073330

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention in claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions in claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-17

Document 1: JP 2007-84367 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７３３３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/581(2006.01)i, C04B35/04(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/581, C04B35/04, H01L21/3065, H01L21/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2007-84367 A (松下電工株式会社) 2007.04.05, 特許請求の範囲, 【００１８】, 【００２５】, 【００３２】, 【００３４】（ファミリーなし）	1-14
Y		15, 17-21
A		16
Y	JP 62-28917 A (株式会社日立製作所) 1987.02.06, 特許請求の範囲, 実施例１，３頁右下欄２～１８行（ファミリーなし）	15, 21
Y	JP 2000-44345 A (日本碍子株式会社) 2000.02.15, 特許請求の範囲, 【００１３】【００３２】－【００３５】, 図１ & US 6239402 B1	17

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０７．１１．２０１１	国際調査報告の発送日 １５．１１．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　９２７０ 小川　武 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2007-300079 A (株式会社日立製作所) 2007.11.15, 【０００２】, 【００１７】, 【００３４】, 【００３８】, 【００７０】 & US 2007/0258281 A1 & EP 1852874 A1 & DE 602006013948 D & KR 10-2007-0108052 A & CN 101067967 A	18-20
A	JP 5-319937 A (株式会社東芝) 1993.12.03, 特許請求の範囲, 【００１０】, 【００１３】, 【００１４】(ファミリーなし)	1-21
A	JP 4-304359 A (ペシネ・エレクトロメタルルジ) 1992.10.27, 特許請求の範囲, 【００２２】, 【００３２】, 【００３３】 & US 5314675 A & EP 494129 A1 & DE 69200351 C & FR 2671339 A & ES 2060460 T & ZA 9200013 A & AU 1000792 A & CA 2058682 A & BR 9200009 A & KR 10-0235522 B & CA 2058682 A1	1-21
A	JP 2005-203456 A (日本碍子株式会社) 2005.07.28, 特許請求の範囲, 【００１６】 & US 2005/0173412 A1 & TW 251895 B & KR 10-2005-0074930 A	1-21
A	JP 2008-115065 A (岡山セラミックス技術振興財団) 2008.05.22, 特許請求の範囲, 【００１７】, 図１ (ファミリーなし)	1-21
A	JP 6-37207 A (イビデン株式会社) 1994.02.10, 特許請求の範囲, 【００２８】～【００３１】, 図１ (ファミリーなし)	1-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７３３３０

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１に係る発明は，下記の文献１に記載されているから，新規性が無く，特別な技術的特徴を有さず，事後的に単一性の要件を満たさない。
以下に示す請求項に係る発明が主発明である。
請求項１－１７
文献１：JP 2007-84367 A（松下電工株式会社）2007.04.05

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。