

(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 2012/056875 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/JP2011/073329

(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 2010-239000 2010年10月25日(25.10.2010) JP
特願 2011-135312 2011年6月17日(17.06.2011) JP
PCT/JP2011/069479 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).

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), ユーロピア (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, LAMINATE, MEMBER FOR SEMICONDUCTOR MANUFACTURING APPARATUS, AND SPUTTERING TARGET MEMBER

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

(57) Abstract: This ceramic material has, as the main phase, a magnesium-aluminum oxynitride phase that contains magnesium, aluminum, oxygen and nitrogen as main components and has an XRD peak at least at $2\theta = 47-50^\circ$ as obtained using a $\text{CuK}\alpha$ ray.

(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し、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたときのXRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ に現れるマグネシウム-アルミニウム酸窒化物相を主相とするものである。



WO 2012/056875 A1

明 細 書

発明の名称：

セラミックス材料、積層体、半導体製造装置用部材及びスパッタリングターゲット部材

技術分野

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

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、Cl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、窒化アルミニウム、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。このような要求に応えるべく、材料としてアルミナ等より高耐食であるマグネシアやスピネル(MgAl₂O₄)、それらの複合材を用いることが検討されている（例えば特許文献1）。

[0003] また、配線の微細化により、静電チャックやヒーターといったSiウェハーを支持固定する部材には優れた均熱性が求められている。均熱性の向上には熱伝導率の高い材料を用いることが望ましく、例えば窒化アルミニウム、アルミナ、イットリアが挙げられる。中でも、窒化アルミニウムは熱伝導率に特に優れており、高い均熱性が得られるがアルミナ、イットリアに比べるとプラズマ耐食性が低いことが知られている。

[0004] 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。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3559426号公報

発明の開示

[0006] 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。

[0007] 一方、スピネルは耐湿性は問題ないが、アルミナ等と比べてハロゲン系プラズマに対する耐食性が高いとはいえ、十分とはいえなかった。

[0008] また、酸化マグネシウムとスピネルの複合材においても、酸化マグネシウムが多い場合はその耐湿性が問題となり、少ない場合は耐湿性の問題の程度は小さくなるがスピネルに近い耐食性となるためアルミナ等に対しての優位性が小さくなる。

[0009] 一般的に、ハロゲン系プラズマに対する耐食性の高い材料としては、酸化

マグネシウム、次いでスピネル、アルミナ、窒化アルミニウムが挙げられる。中でも窒化アルミニウムは熱伝導率が圧倒的に優れており、均熱性の発現には最も好ましい材料である。即ち、耐食性と均熱性の両立には窒化アルミニウムと高耐食材料とを積層した構造体であることが望ましいが、窒化アルミニウムと高耐食材料とは熱膨張差が大きいため両者を積層したあと焼結した場合にクラックが生じるという問題がある。

[0010] 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、ハロゲン系プラズマに対する耐食性がスピネルと同等かそれよりも高いセラミックス材料を提供することを目的の一つとする。また、スピネルと同等の耐食性を持ちながら線熱膨張係数がスピネルよりも低く、均熱性の高い窒化アルミニウムに近いセラミックス材料を提供することを目的の一つとする。

[0011] 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。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。

[0012] 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。

[0013] 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の一つとする。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。

[0014] 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、特定位置にXRDピークを有するマグネシウム-アルミニウム酸窒化物を主相とするセラミックス材料が非常に高い耐食性を示すことを見だし、本発明を完成するに至った。

[0015] 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、CuK α 線を用いたときのXRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ に現れるマグネシウム-アルミニウム酸窒化物相を主相とするものである。

[0016] 本発明の積層体は、上述したセラミックス材料を利用した第1構造体と、窒化アルミニウム、酸化イットリウム及び酸化アルミニウムのうち少なくとも1種を主相とする第2構造体と、が積層又は接合された構造を有するものである。

[0017] 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、または積層体からなるものである。

[0018] 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。

[0019] 本発明のセラミックス材料は、耐食性がスピネルと同等かそれよりも高い。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、Cl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。また、本発明のセラミックス材料のうち、耐食性がスピネルと同等である材料の線熱膨張係数は、スピネルよりも低くすることができる。このため、均熱性は高いが線熱膨張係数の低い窒化アルミニウムのような材料との積層体を、比較的容易に得ることができる。

[0020] また、本発明のセラミックス材料は、酸化マグネシウムより低い電気抵抗を有する。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。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実験例1のXRD解析チャートである。

[図2]実験例1, 4のEPMA元素マッピング像である。

[図3]実験例7のXRD解析チャートである。

[図4]実験例10のXRD解析チャートである。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 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し、CuK α 線を用いたときのXRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ に現れるマグネシウム-アルミニウム酸窒化物相を主相とするものである。このマグネシウム-アルミニウム酸窒化物は、ハロゲン系プラズマに対する耐食性がスピネルと同等かそれより高いため、この酸窒化物を主相とする本発明のセラミックス材料も耐食性が高くなったと考えられる。また、このマグネシウム-アルミニウム酸窒化物は、スピネルと同等の耐食性を持ちながらスピネルよりも線熱膨張係数が低いものとすることもできる。

[0023] 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が固溶したMgO-AlN固溶体の結晶相を副相として含んでいてもよい。このMgO-AlN固溶体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MgO-AlN固溶体は、CuK α 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 $2\theta = 42.9 \sim 44.8^\circ$, $62.3 \sim 65.2^\circ$ 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 $2\theta = 36.9 \sim 39^\circ$ 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。

[0024] 本発明のセラミックス材料は、スピネルと同等かそれよりも高い耐食性を得るには、副相としてA I N結晶相を含むと耐食性が低下する傾向があるため、A I N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。また、スピネルは、アルミナやA I N結晶よりも耐食性が高いため、少量を含有してもよい。但し、スピネルは、本発明のマグネシウム－アルミニウム酸窒化物相、及びM g O－A I N固溶体よりも耐食性が劣るため、より少ないことが好ましい。一方、スピネルと同等の耐食性を持ちながら線熱膨張係数を低くするには、スピネルやA I N結晶相を少量含有していてもよい。

[0025] 本発明のセラミックス材料は、スピネルと同等かそれよりも高い耐食性を得るには、原料粉末中のマグネシウム／アルミニウムのモル比が0.20以上2以下であることが好ましいが、マグネシウム／アルミニウムのモル比が0.75以上2以下であることがより好ましい。マグネシウム／アルミニウムのモル比が0.20未満であると窒化アルミニウム、スピネル、酸化アルミニウムのいずれかの生成量が多くなり、高耐食な特徴が失われることが懸念される。マグネシウム／アルミニウムのモル比が2を超えるとM g O－A I N固溶体の主相になりやすい。一方、スピネルと同等の耐食性を持ちながら線熱膨張係数を低くするには、原料粉末中のマグネシウム／アルミニウムのモル比が0.05以上1.5以下であることが好ましいが、マグネシウム／アルミニウムのモル比が0.1以上1以下であることがより好ましい。

[0026] 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。

[0027] 本発明のセラミックス材料は、上述したセラミックス材料を利用した第1構造体と、窒化アルミニウム、酸化イットリウム及び酸化アルミニウムのうち少なくとも1種を主相とする第2構造体と、を有する積層体に用いるものとしてもよい。また、この第1構造体と第2構造体とが積層又は接合された構造を有するものとしてもよい。こうすれば、耐食性の高い第1構造体と、第1構造体と異なる特性（例えば伝熱性や機械的強度など）を有する第2構造体とにより、耐食性に加えて他の特性をより高めることができる。ここで、第1構造体は、上記セラミックス材料によって形成された薄膜や板状体、層状体としてもよい。また、第2構造体は、窒化アルミニウム、酸化イットリウム及び酸化アルミニウムを主相とする薄膜や板状体、層状体としてもよい。なお、接合はどのような態様で行われたものでもよく、例えば焼結により接合されていてもよいし、接着剤により接合されていてもよい。

[0028] このとき、本発明の積層体は、第1構造体と第2構造体とが中間層を介して接合されていてもよい。こうすれば、中間層によって、例えば熱膨張率の違いによる第1構造体と第2構造体との剥離などをより抑制することができる。この中間層は、第1構造体と第2構造体との中間の性質を有する層としてもよい。この中間層は、例えば、第1構造体の主相と第2構造体の主相とを混合した層としてもよい。また、この中間層は、含有する成分、若しくは成分比の異なる複数の層を含むものとしてもよい。こうすれば、傾斜材料的な特性とすることができる。

[0029] また、本発明の積層体は、第1構造体と第2構造体との線熱膨張係数差が 0.3 ppm/K 以下であり、第1構造体と第2構造体とが直接接合されていてもよい。こうすれば、第1構造体と第2構造体との線熱膨張係数差が小さいため、両構造体を高温で接合（例えば焼結により接合）した際やこの積層体の高温－低温での使用を繰り返したりした際にクラックや剥離が生じるおそれがない。

[0030] 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。

[0031] 本発明のセラミックス材料において、主相をなすマグネシウム－アルミニウム酸窒化物の40～1000℃の線熱膨張係数は、6～7 ppm/Kである。そこで、副相成分のMgO－AlN固溶体（12～14 ppm/K）や、スピネル（8～9 ppm/K）、窒化アルミニウム（5～6 ppm/K）の比率を変えることにより、高耐食性を維持したまま、線熱膨張係数を5.5～10 ppm/Kに制御することができる。但し、スピネルや窒化アルミニウムは、マグネシウム－アルミニウム酸窒化物やMgO－AlN固溶体よりも耐食性が低いことから、より少ないことが好ましい。このような熱膨張の調整によって、酸化アルミニウム、酸化イットリウム及び窒化アルミニウムなど、半導体製造装置部材として用いられている材料との熱膨張を合わせる、または、熱膨張差を小さくすることができる。これによって、本発明のセラミックス材料と従来材料との積層や貼り合わせが可能となる。こうすれば、表面（第1構造体）のみを本発明の高い耐食性を有するセラミックス材料とし、下部（第2構造体）の基材に従来材料を使用することができる。特に、一体焼結においてこのような積層構造及び熱膨張調整は有効となる。なかでも、第2構造体の基材に窒化アルミニウムを主体とした材料を用いることにより、高熱伝導を維持することができ、高耐食であるセラミックス材料の表面温度を均一に保ちやすくなる。このような構成は、特にヒーター内蔵型の半導体製造装置において有効である。

[0032] 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、CuK α 線を用いたときのXRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ に現れるマグネシウム－アルミニウム酸窒化物相を主相とする、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。

[0033] 本発明のセラミックス材料は、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、成形後焼成することにより製造することができる。例えば、スピネルと同等かそれよりも高い耐食性を得るには、酸化マグネシウムを15質量%以上66.2質量%以下、アルミナを63質量%以下、窒化アルミニウムを57.7質量%以下となるように混合した粉末を成形後焼成してもよい。更には、酸化マグネシウムを37質量%以上66.2質量%以下、アルミナを63質量%以下、窒化アルミニウムを57.7質量%以下となるように混合した粉末を成形後焼成してもよい。一方、スピネルと同等の耐食性を持ちながら線熱膨張係数を低くして均熱性を高くするには、酸化マグネシウムを5質量%以上60質量%以下、アルミナを60質量%以下、窒化アルミニウムを90質量%以下となるように混合した粉末を成形後焼成してもよい。また、焼成温度は1750℃以上とすることが好ましい。焼成温度が1750℃未満では、目的とするマグネシウム-アルミニウム酸窒化物が得られないおそれがあるため好ましくない。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℃とか1900℃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、50～300 kgf/cm²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

[0034] 以下に、本発明の好適な適用例について説明する。MgO原料、Al₂O₃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た。ここで、AlN原料については1%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、MgO原料は、純度99質量%以上のものを使用した場合でも純度99.9質量%以上のものを使用した場合と同等のセラミックス材料が作製できた。

[0035] 1. セラミックス材料

まず、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について説明する（実験例1～19）。なお、実験例1～3、6～16が本発明の実施例に相当し、実験例4、5、17～19が比較例に相当する。

[0036] [実験例1～3]

・調合

MgO原料、Al₂O₃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、調合粉末とした。なお、この調合粉末のMg/Alのモル比は1.2である。

・成形

調合粉末を、200kgf/cm²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/cm²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。

[0037] [実験例4]

MgO原料及びAl₂O₃原料を、表1に示す質量%となるように秤量した以外は、実験例1と同様にしてセラミックス材料を得た。

[0038] [実験例5]

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。

[0039] [実験例6～12]

MgO原料、Al₂O₃原料及びAlN原料を、表1に示す質量%となるように秤量し、焼成温度を、表1に示す温度とした以外は、実験例1と同様にしてセラミックス材料を得た。

[0040] [実験例13～19]

MgO原料、Al₂O₃原料及びAlN原料を、表1に示す質量%となるように秤量し、焼成温度を、表1に示す温度とし、焼成雰囲気をN₂にした以外は、実験例1と同様にしてセラミックス材料を得た。

[0041] [評価]

実験例1～19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に示す。なお、実験例1～19では、直径50mmのサンプルも作製したが、それらについても表1と同様の評価結果が得られた。

(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。

(2) 結晶相評価

材料を乳鉢で粉碎し、X線回折装置により結晶相を同定した。測定条件はCuK α ，40kV，40mA， $2\theta = 5 - 70^\circ$ 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。

(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： $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}=75/35/100\text{ sccm}$ 、0.05 Torr (6.67 Pa)、暴露時間：10h、試料温度：室温

(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。

(5) 平均線熱膨張係数 (40～1000℃)

ディラトメーター（ブルカー・エイエックスエス製）を用いてアルゴン雰囲気中で測定した。

(6) 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。

(7) 体積抵抗率測定

JIS-C2141に準じた方法により、大気中、室温（25℃）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7と実験例19（MgO焼結体）について、真空下（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1の体積抵抗率において、「aEb」は $a \times 10^b$ を表し、例えば「1E16」は 1×10^{16} を表す。

[0042] [評価結果]

図1に実験例1のXRD解析チャートを示す。なお、実験例2, 3のXRD解析チャートは実験例1とほぼ同じだったため、図示を省略する。また、実験例1～19で検出された結晶相をまとめて表1に示す。図1に示すように、実験例1～3のセラミックス材料のXRD解析チャートは、同定不能複数のピーク（図1中□）と酸化マグネシウムに窒化アルミニウムが固溶した $MgO-AlN$ 固溶体のピーク（図1中○）で構成されていた。同定不能ピーク（□）はマグネシア、スピネル、窒化アルミニウムのいずれにも合致しない $2\theta = 47 \sim 49^\circ$ （ $47 \sim 50^\circ$ ）にピークを有しており、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物と推定された。なお、これらのマグネシウム-アルミニウム酸窒化物のピークは、例えば、参考文献1（J. Am. Ceram. Soc., 93[2] 322-325(2010)）や参考文献2（特開2008-115065）に示されている $MgAlON$ （又はマグアロン）のピークとは一致しない。一般に、これらの $MgAlON$ はスピネルにN成分が固溶したものとして知られており、本発明のマグネシウム-アルミニウム酸窒化物とは異なる結晶構造を有すると考えられる。

[0043] $MgO-AlN$ 固溶体の（111）面、（200）面及び（220）面のXRDピークは、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 $2\theta = 36.9 \sim 39^\circ$, $42.9 \sim 44.8^\circ$, $62.3 \sim 65.2^\circ$ に現れた。図2に実験例1のEPMA元素マッピング像を示す。図2より、実験例1は図1に示したマグネシウム-アルミニウム酸窒化物（x部）と $MgO-AlN$ 固溶体（y部）の2相で構成されることが確認され、前者が主相であることが分かった。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。図2より、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物の面積比は約66%であり、マグネシウム-アルミニ

ウム酸窒化物が主相であることがわかった。なお、x部がマグネシウム－アルミニウム酸窒化物であると特定した根拠は、Mg、Al、O、Nの4成分で構成され、実験例4のスピネル材（z部）と比較してMg、N濃度は高く、Al濃度は同程度、O濃度は低かったからである。すなわち、このマグネシウム－アルミニウム酸窒化物はスピネルよりも多くのMgを含む特徴がある。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10のマグネシウム－アルミニウム酸窒化物の面積比は約87%であり、マグネシウム－アルミニウム酸窒化物が主相であることがわかった。また、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。

[0044] 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2はモノクロで表示されているため、以下に図2の本来の色について説明する。実験例1では、Mgはx部が黄緑でy部が赤、Alはx部が橙でy部が青、Nはx部が橙でy部が青、Oはx部が水色でy部が橙だった。実験例4では、Mgは全体（z部）が緑、Alは全体が橙、Nは全体が黒、Oは全体が赤だった。

[0045] また、実験例4では、窒化アルミニウムを用いなかったため、上述したマグネシウム－アルミニウム酸窒化物が生成せず、そのセラミックス材料は、主相としてスピネル（ MgAl_2O_4 ）を含むものであった。実験例5では、焼成温度が低かったため、上述したマグネシウム－アルミニウム酸窒化物が生成せず、そのセラミックス材料は、主相として酸化マグネシウム、副相としてスピネルや窒化アルミニウムを含むものであった。図3に実験例7のXRD解析チャートを示し、図4に実験例10のXRD解析チャートを示す。図3、4より、実験例7、10共に $2\theta = 47 \sim 49^\circ$ （又は $47 \sim 50^\circ$ ）にピークを有するマグネシウム－アルミニウム酸窒化物（図中□）が主として検出され、実験例7はスピネル（図中△）、実験例10は $\text{MgO}-\text{AlN}$

固溶体（図中○）を副相とすることが分かった。なお、実験例 6, 8, 9, 11, 12 については、XRD 解析チャートの図示を省略し、主相と副相を表 1 に示した。

[0046] そして、実験例 1～3、6～8 のセラミックス材料のエッチングレートは、実験例 4 の 80% 以下、実験例 9～12 のエッチングレートは、実験例 4 の 90% 以下という低い値であり、耐食性が非常に高いものであることがわかった。実験例 5 は耐食性が低いスピネルや窒化アルミニウムを多く含むため、エッチングレートが高くなった。なお、実験例 18 に示したアルミナのエッチングレートは、実験例 4 のセラミックス材料（スピネル）よりも更に高い値である。また、実験例 1～3、6～8 のセラミックス材料は、曲げ強度や体積抵抗率も十分高い値を持つものである。

[0047] また、高温でのエッチングレートも測定した。ここでは、実験例 2 及び実験例 10 のセラミックス材料について、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高温での耐食試験を行った。そして、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。その結果、各材料のエッチングレートは、アルミナの 1/3 倍以下、窒化アルミニウムの 1/5 倍以下、スピネルと同レベルであり、高温下でのプラズマ耐食性も良好であった。

ICP : 800W、バイアス : なし、導入ガス : $\text{NF}_3/\text{Ar} = 300/300$ sccm、0.1 Torr、暴露時間 : 5 h、試料温度 : 650°C

[0048] 実験例 12～16 のセラミックス材料では、エッチングレートが実験例 4 のスピネルとほぼ同等（212～270 nm/h）であり、線熱膨張係数がスピネルより低かった（5.8～6.9 ppm/K）。つまり、実験例 12～16 のセラミックス材料は、スピネルと同等の耐食性を持ちながら線熱膨張係数が低いものであるといえ、静電チャック材やヒーター材、特にヒーター材として有用といえる。なお、実験例 17 は、原料組成を実験例 6 と同一としたが、焼成温度が低かったため、マグネシウム-アルミニウム酸窒化物ではなくスピネルが主相となったため、実験例 6 に比べて耐食性が低くなると

共に線熱膨張係数が高くなった。また、実験例 12～16 のセラミックス材料は、曲げ強度や体積抵抗率も十分高い値を持つものである。

[0049] また、実験例 7 と実験例 19 の 600℃での体積抵抗率はそれぞれ $5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 、 $2 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ であり、XRD ピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 49^\circ$ （又は $47 \sim 50^\circ$ ）に現れるマグネシウム－アルミニウム酸窒化物相を主相とするセラミックス材料は MgO に比べて低い電気抵抗を有することがわかった。

[0050] 以上のことから、実験例 1～3，6～16 で作製したセラミックス材料も、酸化マグネシウムより低い電気抵抗を有すると予測される。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。

[0051]

[表1]

	本発明 との 関係	第一 成分 (MgO) (質量%)	第二 成分 (Al ₂ O ₃) (質量%)	第三 成分 (AlN) (質量%)	Mg/Al mol比	焼成 温度 (°C)	嵩密度 (g/cm ³)	開気 孔率 (%)	結晶相		NF ₃ エッチレート (nm/h)	線膨張 係数 @40~ 1000°C (ppm/K)	強度 (MPa)	体積 抵抗率 @25°C (Ω・cm)	体積 抵抗率 @600°C (Ω・cm)
									主相	副相					
実験例1	実施例	51.6	21.9	26.5	1.2	1850	3.40	0.04	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	176	9.5	240	>1E16	---
実験例2		51.6	21.9	26.5	1.2	1800	3.37	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	177	9.3	291	>1E16	---
実験例3		51.6	21.9	26.5	1.2	1750	3.38	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	179	9.6	320	>1E16	---
実験例4		28.2	71.8	-	0.5	1850	3.57	0.01	MgAl ₂ O ₄	なし	244	8.6	168	>1E16	---
実験例5		51.6	21.9	26.5	1.2	1650	3.47	0.01	MgO	MgAl ₂ O ₄ , AIN	224	>10	350	>1E16	---
実験例6	実施例	33.3	30.2	36.4	0.7	1775	3.28	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss** MgAl ₂ O ₄	181	7.7	236	>1E16	---
実験例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
実験例8		33.9	22.3	43.8	0.6	1800	3.28	0.01	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	195	7.6	272	>1E16	---
実験例9		28.1	24.3	47.7	0.4	1850	3.25	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	210	7.1	233	>1E16	---
実験例10		28.1	24.3	47.7	0.4	1800	3.26	0.02	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	209	7.1	257	>1E16	---
実験例11		28.1	24.3	47.7	0.4	1750	3.26	0.03	Mg-Al-O-N*	MgO-AINss**	211	7.1	265	>1E16	---
実験例12		18.6	27.5	54.0	0.3	1800	3.33	0.02	Mg-Al-O-N*	AIN MgAl ₂ O ₄	219	6.9	387	>1E16	---
実験例13		9.6	11.0	79.4	0.1	1800	3.27	0.01	Mg-Al-O-N*	AIN MgAl ₂ O ₄	270	5.8	304	>1E16	---
実験例14		9.6	11.0	79.4	0.1	1850	3.27	0.08	Mg-Al-O-N*	AIN MgAl ₂ O ₄	255	6.0	304	>1E16	---
実験例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	---
実験例16		9.4	19.4	71.2	0.1	1900	3.27	0.02	Mg-Al-O-N*	AIN MgAl ₂ O ₄	230	6.2	320	>1E16	---
実験例17	比較例	33.3	30.2	36.4	0.7	1700	3.28	0.03	MgAl ₂ O ₄	AIN	256	8.1	400	---	---
実験例18		0	100	0	-	1700	3.94	0.01	Al ₂ O ₃	MgO なし	623	8.0	290	---	---
実験例19		100	0	0	-	1500	3.57	0.30	MgO	-	---	---	240	>1E16	2E12

*: Mg-Al-O-N: マグネシウム-アルミニウム酸窒化物(XRD: 2θ = 47-49° にピークあり)

**: MgO-AINss: MgO-AIN固溶体

「---」は未測定

次に、上述したセラミックス材料を利用した第1構造体と第2構造体とを積層焼結した積層体について説明する（実験例20～26）。なお、実験例20～24が本発明の実施例に相当し、実験例25、26が比較例に相当する。

[0053] [実験例20、21]

実験例4、6～12のセラミックス材料は、40～1000℃の平均線熱膨張係数が7～9 ppm/Kであった。実験例20、21では、表2に示すように、実験例10のセラミックス材料を第1構造体とすると共に、窒化アルミニウムを第2構造体とし、第1及び第2構造体を積層し直径50mmに成形した試料にて積層焼結を行った。この窒化アルミニウムには酸化イットリウムを焼結助剤として外配で5質量%添加したもの（つまりAlN100質量部に対してY₂O₃5質量部の割合で添加したもの、AlN[1]という）、または50質量%添加したもの（つまりAlN100質量部に対してY₂O₃50質量部の割合で添加したもの、AlN[2]という）を用いた。窒化アルミニウム、酸化イットリウム原料は、それぞれ純度99.9質量%以上、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。また、40～1000℃の平均線熱膨張係数は、AlN[1]が5.7 ppm/K、AlN[2]が6.2 ppm/Kであることから、第1構造体と第2構造体との間には熱膨張差が生じる。このため、第1構造体と第2構造体との間に、AlN[1]あるいはAlN[2]と実験例10の原料とを混合した中間層を設けた。この中間層により、熱膨張差を緩和することができる。中間層は、AlN[1]を用いた実験例20では、質量比25:75、50:50、75:25で混合した3層とし、AlN[2]を用いた実験例21では質量比40:60、60:40で混合した2層とした。以下、調合、成形、焼成の各工程について詳説する。

[0054] ・調合

第1構造体の原料は、上記の実験例10と同様の手法で作製した調合粉末

を用いた。第2構造体の原料は、窒化アルミニウムを主相とし、以下のように調合した。第2構造体のA I N [1] では、まず、窒化アルミニウム粉末、酸化イットリウム粉末を100質量%、5.0質量%の割合で秤量し、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、ナイロン製玉石を用いて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、調合粉末とした。さらに、得られた調合粉末を450℃で5時間以上、大気雰囲気中で熱処理し、湿式混合中に混入したカーボン成分を焼失除去した。A I N [1] を用いた積層体の中間層は、以下のように調合した。まず、実験例10の調合粉末と上記の窒化アルミニウムの調合粉末とを質量比75 : 25 (中間層1)、50 : 50 (中間層2)、25 : 75 (中間層3)の割合で秤量し、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、ナイロン製玉石を用いて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、調合粉末とした。第2構造体のA I N [2] では、窒化アルミニウム粉末、酸化イットリウム粉末を100質量%、50質量%の割合で秤量した他はA I N [1] と同様の方法で調合した。また、A I N [2] を用いた積層体の中間層は、実験例10の調合粉末と上記の窒化アルミニウムの調合粉末を質量比60 : 40 (中間層1)、40 : 60 (中間層2)の割合で秤量した他はA I N [1] の場合と同様の方法で調合した。

[0055] ・ 成形

最初に第2構造体の原料である窒化アルミニウム調合粉末を直径50mmの金型内に充填し、200kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形した。窒化アルミニウム成形体は型抜きせず、その上部に窒化アルミニウム比が多い順に中間層の調合粉末を充填し、200kgf/cm²の圧力で充填毎に一軸加圧成形した。最後に第1構造体の原料である実験例10の調合粉末を充填し、200kgf/cm²にて加圧成形を行った。A I N [1] を用いた積層体については、第2構造体の窒化アルミニウム層が10mm、中間層が各1mm

× 3 層、第 1 構造体の実験例 10 の層が 10 mm からなる計 23 mm の円盤状成形体とした。また、AlN [2] を用いた積層体については、第 2 構造体の窒化アルミニウム層が 10 mm、中間層が各 1 mm × 2 層、第 1 構造体の実験例 10 の層が 10 mm からなる計 22 mm の円盤状成形体とし、これら積層した円盤状成形体を焼成用黒鉛モールドに収納した。

[0056] ・焼成

焼成用黒鉛モールドに収納した円盤状成形体をホットプレス焼成することにより、一体焼成した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 200 kgf/cm^2 とし、焼成温度 1800°C 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。なお、実験例 20、21 については焼成温度 1750°C での焼成も実施した（実験例 20-1, 21-1）。

[0057] 上述の製造方法で得られた焼結体は、AlN [1] を用いた積層体（実験例 20, 20-1）、AlN [2] を用いた積層体（実験例 21, 21-1）共に、上部が高耐食なマグネシウム-アルミニウム酸窒化物、焼結体の下部が高熱伝導な窒化アルミニウムを主とする焼結体で構成され、その中間に中間層が配置されていた。中間層は、第 1 構造体から第 2 構造体に近づくにつれて AlN の含有量が高くなるように傾斜させたものである。これらの焼結体には、各層間のクラック、ヒビ等はなかった。これは、第 1 構造体と第 2 構造体との間に中間層を有することで焼成中の熱応力が回避されたと考えられた。また、基材である窒化アルミニウムの熱膨張率を制御することで、基材とマグネシウム-アルミニウム酸窒化物間に生じる熱応力が小さくなり、中間層を薄くすることができた。このような焼結体は、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好適に用いられると推察された。

[0058] [実験例 22～24]

実験例 22 では、表 2 に示すように、実験例 6 のセラミックス材料を第 1

構造体、酸化アルミニウムを第2構造体とし、中間層なしで N_2 雰囲気で積層焼結したこと以外は、実験例20と同様にして積層体を得た。実験例23では、表2に示すように、実験例6のセラミックス材料を第1構造体、酸化イットリウムを第2構造体とし、中間層なしで N_2 雰囲気で積層焼結したこと以外は、実験例20と同様にして積層体を得た。実験例24では、表2に示すように、実験例13のセラミックス材料を第1構造体、窒化アルミニウム（ $AlN[1]$ ）を第2構造体とし、中間層なしで N_2 雰囲気で積層焼結したこと以外は、実験例20と同様にして積層体を得た。実験例22～24のいずれにおいても、層間にクラックやヒビ等はみられなかった。また、実験例22～24では、いずれも第1構造体と第2構造体との線熱膨張係数差が 0.3 ppm/K 以下と小さかったため、中間層なしでクラックやヒビ等の発生を防止することができた。これらの積層体も、実験例20、21と同様、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好適に用いられると推察された。なお、実験例22～24においても、実験例20、20-1、21、21-1のように中間層を設けても構わない。

[0059] [実験例25, 26]

実験例25では、表2に示すように、アルミナを第1構造体、窒化アルミニウム（ $AlN[1]$ ）を第2構造体とし、 N_2 雰囲気で積層焼結したこと以外は実験例20と同様にして積層体を得た。実験例26では、表2に示すように、スピネルを第1構造体、窒化アルミニウム（ $AlN[1]$ ）を第2構造体とし、 N_2 雰囲気で積層焼結したこと以外は実験例20と同様にして積層体を得た。実験例25、26のいずれにおいても、層間にクラックが発生した。これは、第1構造体と第2構造体との線熱膨張係数差が大き過ぎ、その結果、中間層を設けたにもかかわらず、熱膨張差によるクラックを防止しきれなかったと考えられる。

[0060]

[表2]

	本発明との 関係	第1構造体		第2構造体		中間層		焼成温度 °C	クラック の有無
		材料	線熱膨張係数 @40~1000°C (ppm/K)	材料	線熱膨張係数 @40~1000°C (ppm/K)	有無	内訳		
実験例20	実施例	実験例10	7.1	AlN (AlN[1])	5.7	あり	3層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=75/25、50/50、25/75)	1800	なし
実験例20-1		実験例10	7.1	AlN (AlN[1])	5.7	あり	3層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=75/25、50/50、25/75)	1750	なし
実験例21		実験例10	7.1	AlN (AlN[2])	6.2	あり	2層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=60/40、40/60)	1800	なし
実験例21-1		実験例10	7.1	AlN (AlN[2])	6.2	あり	3層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=75/25、50/50、25/75)	1750	なし
実験例22		実験例6	7.7	Al ₂ O ₃	8.0	なし	—	1800	なし
実験例23		実験例6	7.7	Y ₂ O ₃	7.9	なし	—	1800	なし
実験例24		実験例13	5.8	AlN (AlN[1])	5.7	なし	—	1800	なし
実験例25	比較例	アルミナ	8.0	AlN (AlN[1])	5.7	あり	3層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=75/25、50/50、25/75)	1800	あり
実験例26		スピネル	8.6	AlN (AlN[1])	5.7	あり	3層(各層の第1構造体/第2構造体 (質量比)=75/25、50/50、25/75)	1800	あり

[0061] 本出願は、2010年10月25日に出願された日本国特許出願第2010-239000号、2011年6月17日に出願された日本国特許出願第

2011-135312号及び2011年8月29日に出願された国際出願PCT/JP2011/69479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

[0062] 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、
- CuK α 線を用いたときのXRDピークが少なくとも $2\theta = 47 \sim 50^\circ$ に現れるマグネシウム-アルミニウム酸窒化物相を主相とする、
- セラミックス材料。
- [請求項2] 前記 2θ は $47 \sim 49^\circ$ である、請求項1に記載のセラミックス材料。
- [請求項3] 酸化マグネシウムに窒化アルミニウムが固溶したMgO-AlN固溶体の結晶相を副相とする、請求項1又は2に記載のセラミックス材料。
- [請求項4] 前記MgO-AlN固溶体は、CuK α 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 $2\theta = 42.9 \sim 44.8^\circ$ 、 $62.3 \sim 65.2^\circ$ に現れる、請求項3に記載のセラミックス材料。
- [請求項5] 前記MgO-AlN固溶体は、CuK α 線を用いたときの(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 $2\theta = 36.9 \sim 39^\circ$ に現れる、請求項4に記載のセラミックス材料。
- [請求項6] AlN結晶相を含まない、請求項1～5のいずれか1項に記載のセラミックス材料。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のセラミックス材料を利用した第1構造体と、窒化アルミニウム、酸化イットリウム及び酸化アルミニウムのうち少なくとも1種を主相とする第2構造体と、が積層又は接合された構造を有する、積層体。
- [請求項8] 前記第1構造体と前記第2構造体とが中間層を介して接合されてい

る、請求項 7 に記載の積層体。

[請求項9] 前記第 1 構造体と前記第 2 構造体との線熱膨張係数差が 0.3 ppm/K 以下であり、前記第 1 構造体と前記第 2 構造体とが直接接合されている、請求項 7 に記載の積層体。

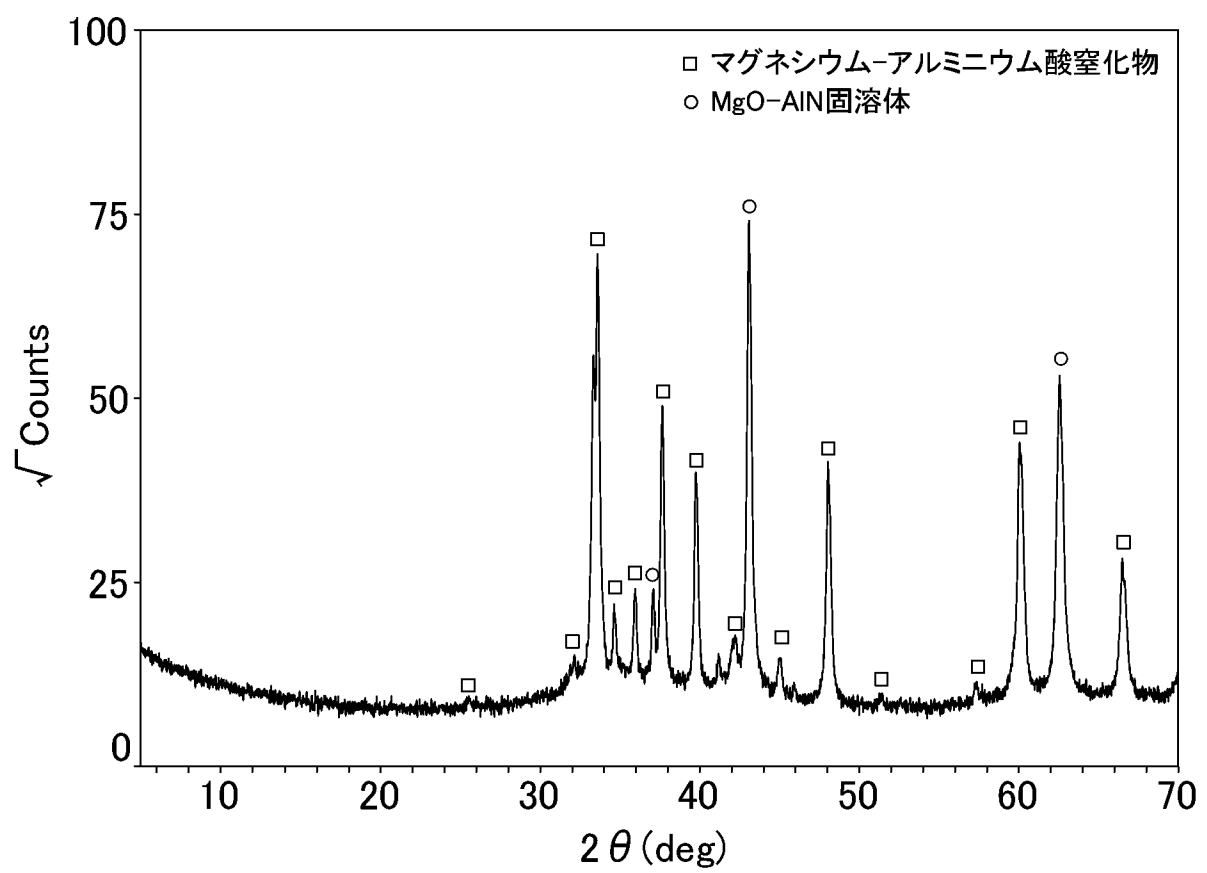
[請求項10] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のセラミックス材料からなる、半導体製造装置用部材。

[請求項11] 請求項 1 ～ 6 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。

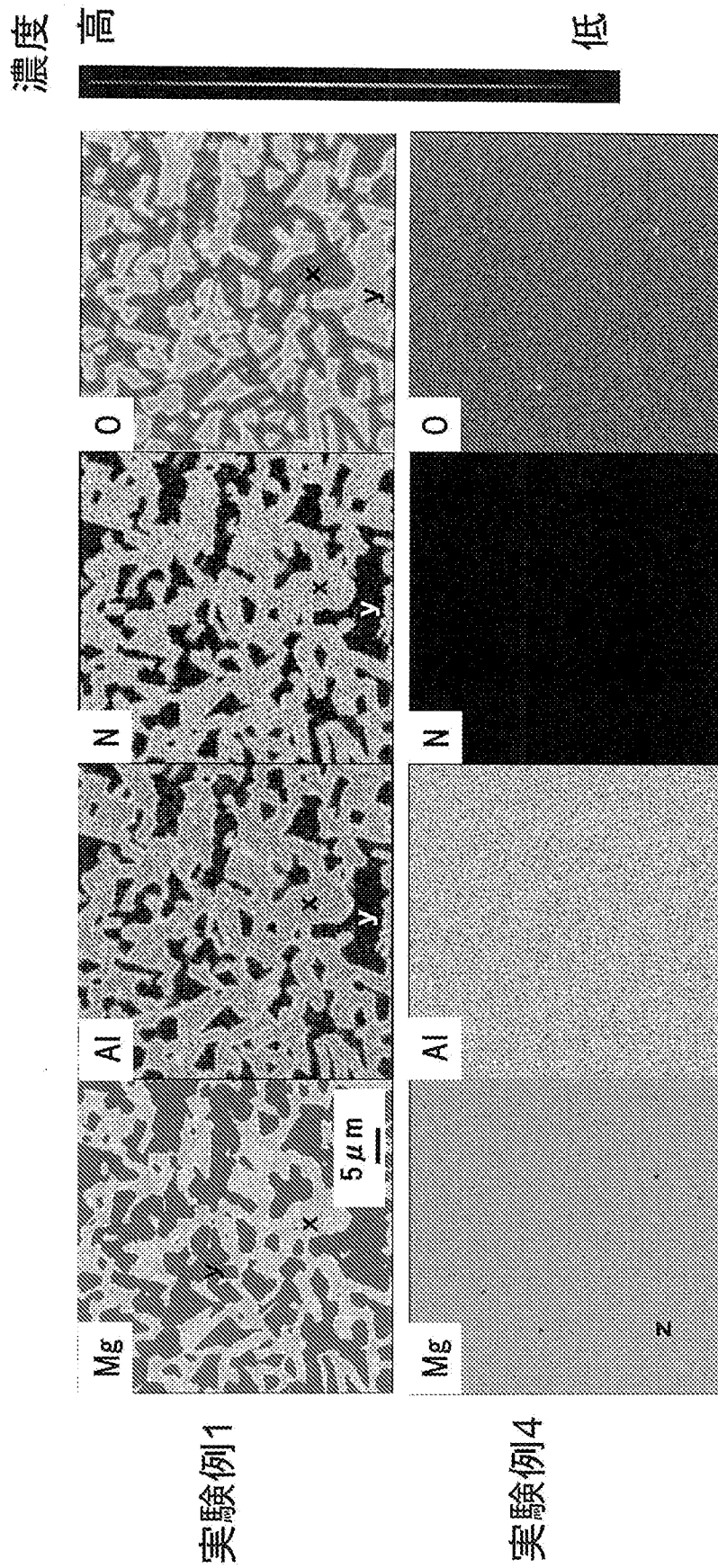
[請求項12] 磁気トンネル接合素子のトンネル障壁の作製に使用される、請求項 11 に記載のスパッタリングターゲット部材。

[請求項13] 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 12 に記載のスパッタリングターゲット部材。

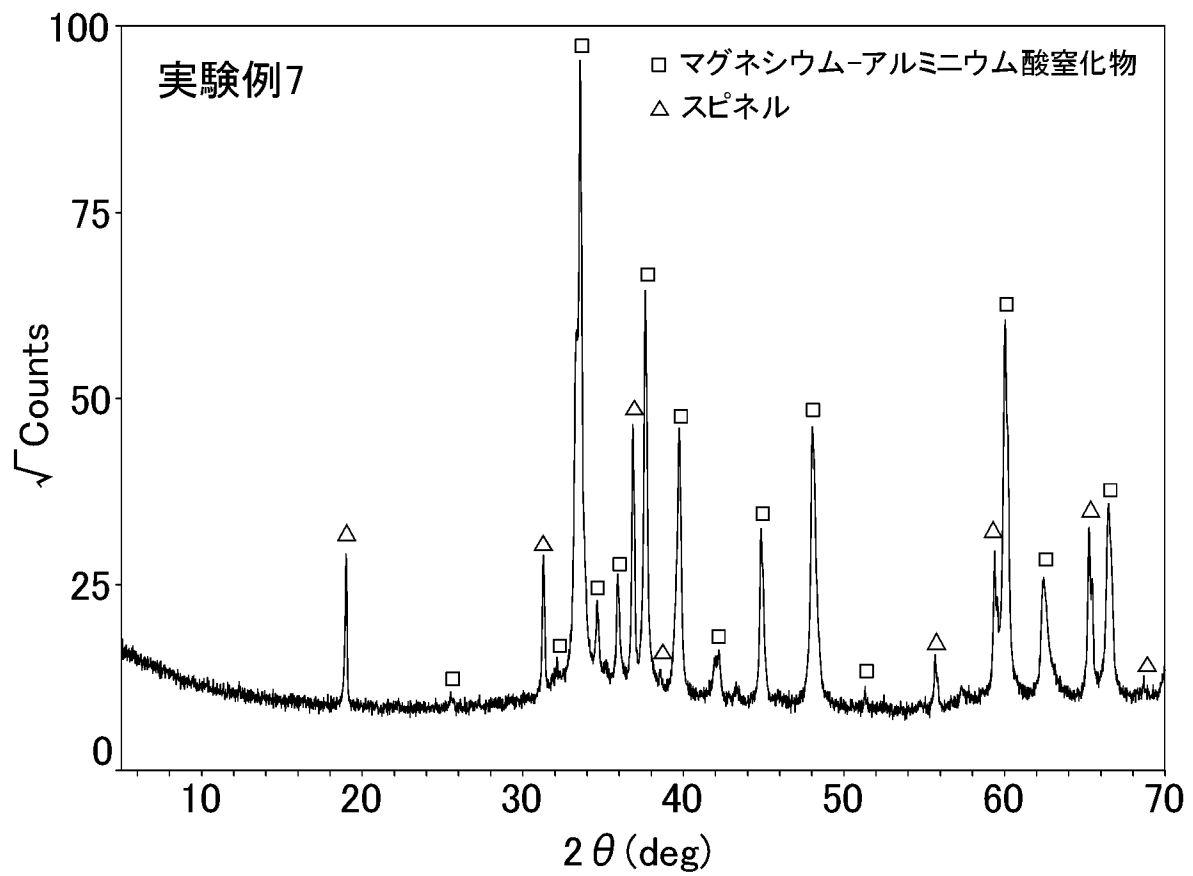
[図1]



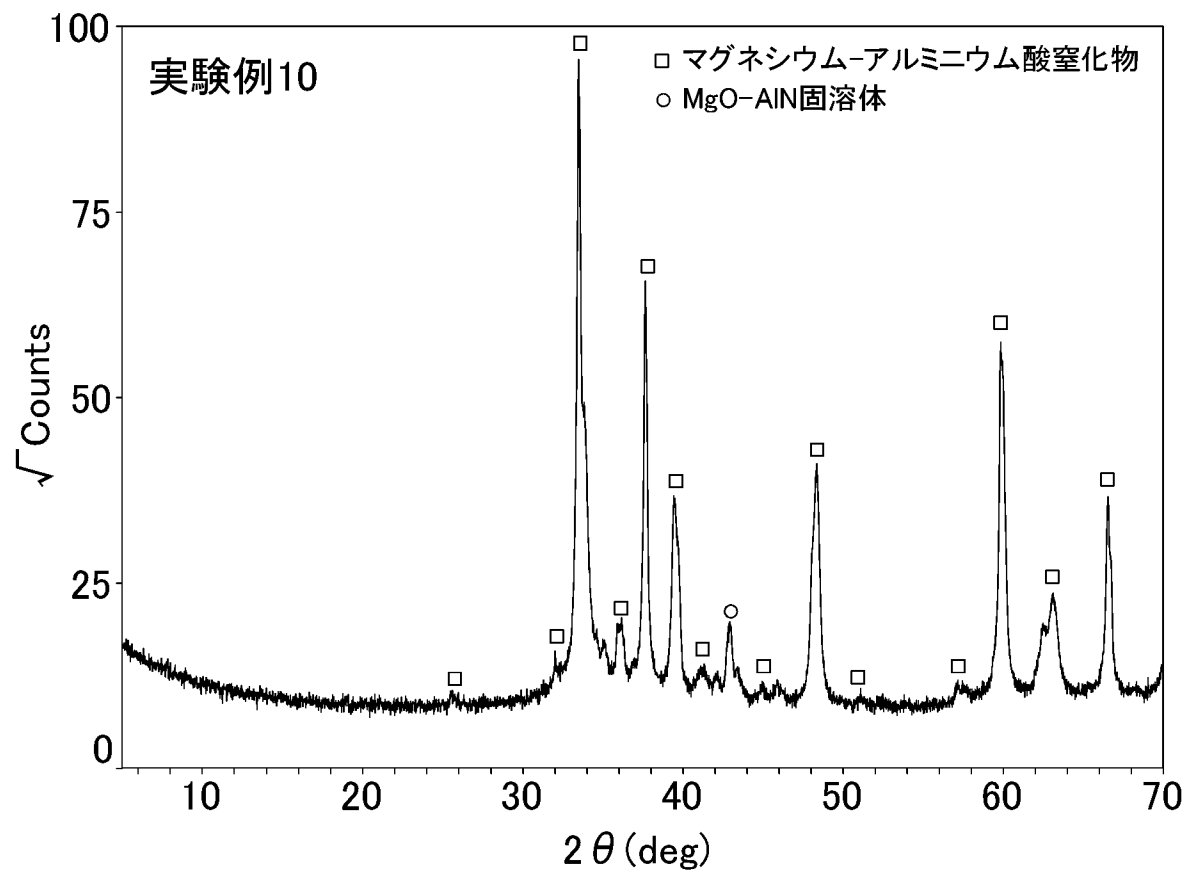
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073329

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	JP 2007-84367 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), claims; paragraphs [0018], [0025], [0032], [0034] (Family: none)	1-6 7-13
Y	JP 5-319937 A (Toshiba Corp.), 03 December 1993 (03.12.1993), claims; paragraphs [0010], [0013], [0014] (Family: none)	7-9
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	10

☒ 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
07 November, 2011 (07.11.11)

Date of mailing of the international search report
15 November, 2011 (15.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073329

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 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	11-13
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	1-13
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	1-13
A	JP 62-28917 A (Hitachi, Ltd.), 06 February 1987 (06.02.1987), claims; example 1; page 4, lower right column, lines 3 to 4 (Family: none)	1-13
A	JP 2008-115065 A (Okayama Ceramics Research Foundation), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; paragraph [0017]; fig. 1 (Family: none)	1-13
A	JP 6-37207 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 February 1994 (10.02.1994), claims; paragraphs [0028] to [0031]; fig. 1 (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073329

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 1-9

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.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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 (I P C))

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 Y	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)	1-6 7-13
Y	JP 5-319937 A (株式会社東芝) 1993.12.03, 特許請求の範囲, 【0 010】, 【0013】, 【0014】 (ファミリーなし)	7-9
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	10

☒ 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

0 7 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

小川 武

4 T

9 2 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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	11-13
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	1-13
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	1-13
A	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, 4 頁右下欄 3 ~ 4 行 (ファミリーなし)	1-13
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)	1-13
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)	1-13

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（PCT 17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ろ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1－9

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ため、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ため、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。