

(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
2014年5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/073388 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/053 (2006.01) H01L 27/105 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) H01L 43/08 (2006.01)
G11B 5/39 (2006.01) H01L 43/10 (2006.01)
H01L 21/8246 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078841
- (22) 国際出願日: 2013年10月24日(24.10.2013)
- (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 2012-245465 2012年11月7日(07.11.2012) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 洋介(SATO, Yosuke); 〒4678530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 磯田 佳範(ISODA,

Yoshinori); 〒4678530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
勝田 祐司(KATSUDA, Yuji); 〒4678530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町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); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目16番26号SC伏見ビル 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

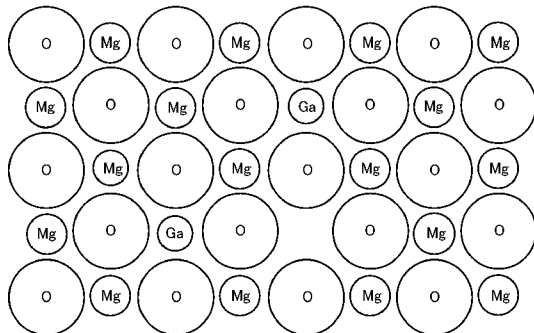
[続葉有]

(54) Title: CERAMIC MATERIAL AND SPUTTERING-TARGET MEMBER

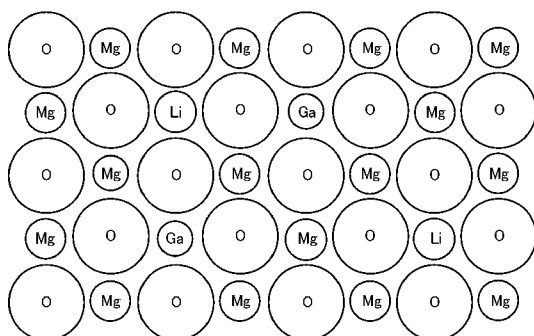
(54) 発明の名称: セラミックス材料及びスパッタリングターゲット部材

[図1]

(a)



(b)



(57) Abstract: This ceramic material consists primarily of magnesium, gallium, lithium, and oxygen, and the main phase of this ceramic material is a crystalline solid solution consisting of gallium oxide and lithium oxide in solution in magnesium oxide. Using X-ray diffraction, the copper K-alpha peak of the (200) plane of said solid solution preferably appears at or above $2\theta = 42.91^\circ$, which is above the peak of cubic magnesium oxide; more preferably appears between $2\theta = 42.91^\circ$ and $2\theta = 43.28^\circ$, inclusive; and even more preferably appears between $2\theta = 42.91^\circ$ and $2\theta = 43.02^\circ$, inclusive. It is also preferable that the lithium/gallium molar ratio (Li/Ga) of this ceramic material be in the 0.80-1.20 range.

(57) 要約: 本発明のセラミックス材料は、マグネシウム、ガリウム、リチウム及び酸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酸化ガリウム及び酸化リチウムが固溶した固溶体の結晶相を主相とするものである。この固溶体は、Cu K α 線を用いたときの(200)面のXRDピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークより大きい $2\theta = 42.91^\circ$ 以上に現れることが好ましく、 $2\theta = 42.91^\circ \sim 43.28^\circ$ に現れることがより好ましく、 $2\theta = 42.91^\circ \sim 43.02^\circ$ に現れることが更に好ましい。更に、セラミックス材料は、LiとGaとのモル比Li/Gaが0.80以上1.20以下の範囲にあることが好ましい。



(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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

セラミックス材料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、セラミックス材料及びスパッタリングターゲット部材に関し、より詳しくは、酸化マグネシウムを主成分として含むセラミックス材料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] 酸化マグネシウム(MgO)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（以下、MTJ素子）のトンネル障壁、カラープラズマディスプレイ（PDP）用の保護膜などとして利用され、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部材としては、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。

[0003] 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1参照）。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（SRAM、DRAM等）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。

[0004] これまでM T J素子のトンネル障壁の膜体としては、単結晶、または高純度のM g Oを用いるのが一般的であり、純度の高いM g O焼結体からなるスパッタリングターゲット部材を用いてスパッタによってトンネル障壁を成膜するのが一般的であった。しかしながら、近年M g Oの一部を置換したトンネル障壁を用い、トンネル磁気抵抗の人為的特性操作を行う絶縁膜も開発されている(例えば、特許文献2、3参照)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-80116号公報

特許文献2：特開2007-305610号公報

特許文献3：WO2012/056808号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、M g Oの一部を置換した膜体を作製するときに、M g Oと置換したい元素を別ターゲットでスパッタリングする場合(コスパッタ)や、M g Oと置換したい元素とを別々の化合物として含む1つのスパッタリングターゲットでスパッタリングする場合(コンポジットターゲット)がある。しかし、コスパッタでは、それだけ装置やプロセスが複雑になることが容易に想像される。また、コンポジットターゲットでは、各々の化合物のスパッタリングレートが異なった場合、スパッタリングレートの遅い化合物がターゲットから発塵する可能性がある。したがって、M g Oの一部を置換した膜体を作製するときには、そのスパッタリングターゲットもM g Oの一部を置換した焼結体であることが望ましい。

[0007] ここで、例えば、C o O、F e OなどはM g Oに全率固溶することが知られており、C oやF eでは、M g Oの一部を置換した焼結体を容易に得ることができる。しかしながら、その他の元素では、M g Oに固溶しなかったり、高温領域でのみ固溶し、室温では固溶体を得られない場合が多い。例えば

、Alは、高温領域ではMgOに固溶するが、室温ではスピネルとして析出することが知られており、室温では急冷などの特殊な方法を除きMgOの一部をAlで置換した固溶体を得ることができない。これは、MgとAlの価数の違いによるものと推測される。一方、特許文献3では、MgOにAlNとAl₂O₃とを共添加することにより、Mgと異なる価数であるAlが固溶しても室温で安定的に固溶体を得られている。この特許文献3のセラミックス材料では、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り、耐湿性、耐水性が酸化マグネシウムよりも優れているものである。

[0008] しかしながら、上述の特許文献3では、Mgサイトにカチオン欠損が生成することなどが考えられ、セラミックス材料の機能向上が図られているものの、固溶体の結晶構造には欠陥が含まれることが考えられた。

[0009] 本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、酸化マグネシウムにガリウムを固溶させた新規なセラミックス材料及びスパッタリングターゲット部材を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上述した主目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、酸化マグネシウムに酸化ガリウムを添加すると共に加熱によって酸化リチウムを生成する成分を添加すると酸化マグネシウムに酸化ガリウム及び酸化リチウムを固溶させることができることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明のセラミックス材料は、マグネシウム、ガリウム、リチウム及び酸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酸化ガリウム及び酸化リチウムが固溶した固溶体の結晶相を主相とするものである。

[0012] 本発明のスパッタリングターゲット部材は、上述のセラミックス材料からなるものである。

発明の効果

[0013] 本発明では、酸化マグネシウムに酸化ガリウム及び酸化リチウムを固溶させた新規な材料を提供することができる。図1は、酸化マグネシウムに酸化ガリウムが固溶した場合の固溶体の模式図であり、図1(a)がリチウムが共存しない場合であり、図1(b)がリチウムが共存する場合である。一般に、酸化ガリウム(Ga_2O_3)は、高温では一部酸化マグネシウム(MgO)に固溶するが、室温では酸化マグネシウムに酸化ガリウムが高濃度に置換した固溶体を得ることは困難であり、 $MgGa_2O_4$ が析出しやすい。これは、マグネシウムが2価であるのに対し、ガリウムが3価であるため、酸化マグネシウムの一部が酸化ガリウムに置換する場合、電気的中性を保つためにはマグネシウムサイトにカチオン欠損が生成し、室温では構造的に不安定であるためと思われる(図1(a))。これに対し、本発明によれば、室温で酸化マグネシウムの一部に酸化ガリウム及び酸化リチウムが固溶した材料を得ることができる。この理由は、マグネシウムの一部にガリウムが置換し、その結果形成されるカチオン欠損部分にリチウムが置換されることにより、カチオン欠損を生じずに電気的中性を保つことができるからであると考えられる(図1(b))。また、室温にてマグネシウムの一部がガリウム及びリチウムに置換した固溶体を得られているため、このセラミックス材料を用いたスパッタリングによりマグネシウムの一部がガリウム及びリチウムで置換した膜体を得ることができる。この膜体は、MTJ素子を作製した際に、上記の理由でカチオン欠損が生成しにくいため、高い磁気抵抗比と共に、ガリウムやリチウムのドーピングにより MgO トンネル障壁高さに影響を与えトンネル抵抗が低下するような、トンネル抵抗を人為的に操作できるトンネル障壁を作製できる可能性がある。このほか、酸化ガリウム及び酸化リチウムの固溶により、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、例えばMTJ素子における磁性層との格子整合を調整できる可能性がある。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]酸化マグネシウムに酸化ガリウム、および酸化ガリウムと酸化リチウム

が固溶した場合の固溶体の模式図。

[図2]実験例1、3のXRD測定結果。

[図3]実験例1、3のXRD測定の固溶結晶相のピーク拡大図。

[図4]実験例1、3のSEM反射電子像。

[図5]実験例3及び実験例3から作製したスパッタ膜のSIMS測定結果。

発明を実施するための形態

- [0015] 本発明のセラミックス材料は、マグネシウム(Mg)、ガリウム(Ga)、リチウム(Li)及び酸素(O)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酸化ガリウム及び酸化リチウムが固溶した $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 固溶体(本発明の固溶体、以下単に固溶体とも称する)の結晶相を主相とするものである。
- [0016] このセラミックス材料において、固溶体は、CuK α 線を用いたときの(200)面のXRDピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークより大きい $2\theta=42.91^\circ$ 以上に現れることが好ましい。酸化マグネシウムに酸化ガリウム及び酸化リチウムが固溶した $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 固溶体の結晶相が形成されていれば、このように、XRDのピークシフトが起きるものと考えられる。また、酸化ガリウム及び酸化リチウムの固溶量が多いほど、酸化マグネシウムのXRDピークは高角側にシフトする。しかしながら、酸化ガリウム及び酸化リチウムの添加量が多くなりすぎると固溶できなかった分によって副相(異相)の生成が起きやすいため、この固溶体の(200)面のXRDピークは、 $2\theta=42.91^\circ\sim43.28^\circ$ に現れることが好ましい。この範囲では、副相の生成がより少なく、好ましい。また、この固溶体の(200)面のXRDピークは、 $2\theta=42.91^\circ\sim43.02^\circ$ に現れることが更に好ましい。この範囲では、副相がほぼ含まれず、特に好ましい。
- [0017] 本発明のセラミックス材料は、例えば、副相としてマグネシウムガリウム複合酸化物を含むものとしてもよいが、副相をほとんど含まないことがより好ましく、副相を含まないことが更に好ましい。このマグネシウムガリウム

複合酸化物は、例えば、 $MgGa_2O_4$ などが挙げられる。本発明のセラミックス材料は、これ以外に、不明な成分を含んでもよいが、副相はできるだけ少ない方が好ましい。例えば、副相が10体積%以下（主相が90体積%以上）であることが好ましく、副相が5体積%以下（主相が95体積%以上）であることがより好ましい。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ピークから特定された相をいうものとする。主相及び副相は、セラミックス部材の断面を電子顕微鏡（SEM）で観察し、EPMA元素マッピング像を得ることにより求めることができる。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SEMによる微構造観察や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ことができる。

[0018] 本発明のセラミックス材料は、LiとGaとのモル比 Li/Ga が0.80以上1.20以下の範囲にあることが好ましく、0.85以上1.15以下の範囲にあることがより好ましい。Mgの価数と、Gaの価数、Liの価数を考慮すると、モル比 Li/Ga は、理想的には、1.00であることが好ましい。このモル比 Li/Ga は、セラミックス材料を化学分析して求めた値である。化学分析としては、例えば、セラミックス材料を溶解させたのち、Mgについてはキレート滴定法で、Ga及びLiについては誘導結合プラズマ原子発光分析法にて測定することができる。

[0019] 本発明のセラミックス材料は、出発原料に含まれるマグネシウム、ガリウム、リチウムを含む化合物をそれぞれ酸化マグネシウム（ MgO ）、酸化ガリウム（ Ga_2O_3 ）、酸化リチウム（ Li_2O ）に換算し、これらの合計を100mol%としたときに、酸化マグネシウムが70.0mol%以上99.8mol%以下、酸化ガリウムが0.1mol%以上15.0mol%以下、酸化リチウムが0.1mol%以上15.0mol%以下の範囲であることが好ましい。このような範囲では、酸化マグネシウムに酸化ガリウムを固溶することができる。また、同様に、酸化マグネシウムが90.0mol%以上99.8mol%以下、酸化ガリウムが0.1mol%以上5.0mol%

1%以下、酸化リチウムが0.1mol%以上5.0mol%以下の範囲であることがより好ましい。このとき、酸化ガリウムに対する酸化リチウムのモル比は、1前後であることが好ましく、例えば、このモル比が0.80以上であることが好ましく、1以上であることがより好ましい。このような範囲では、副相がほぼ含まれず、より好ましい。なお、このモル比は、5以下であることが好ましい。

[0020] 本発明のセラミックス材料において、固溶体は、CuK α 線を用いて測定したXRDピークが、CuK α 線を用いて測定した酸化マグネシウムのXRDピークに比して高角側にシフトしているものとしてもよい。このとき、固溶体のXRDピークが酸化マグネシウムのXRDピークに比して0.01°以上0.10°以下の範囲で高角側にシフトしていることが好ましく、0.06°以下の範囲で高角側にシフトしていることがより好ましい。酸化マグネシウムに酸化ジルコニウム及び酸化リチウムが固溶したMgO-ZrO₂-Li₂O固溶体の結晶相が形成されていれば、このように、XRDのピークシフトが起きるものと考えられる。ここで、「酸化マグネシウムのXRDピークに比して」とは、セラミックス材料と同様の状態、例えば、基体上にセラミックス材料が形成されている場合には、同じ基体上に酸化マグネシウムを形成した状態で測定したXRDピークに対して、基体上のセラミックス材料のXRDピークが高角側にシフトしていることを含む。

[0021] 本発明のセラミックス材料は、膜状に形成されているものとしてもよい。例えば、本発明のセラミックス材料をスパッタリングターゲットとして用い、スパッタリングを行い基体上に形成した膜体としてもよい。スパッタリングにより形成される膜体についても、酸化マグネシウムに酸化ガリウム及び酸化リチウムが固溶した固溶体の結晶相を主相とするものとなる。この膜体は、例えば、厚さが1nm以上1000nm以下の範囲としてもよいし、1 μ m以上1000 μ m以下の範囲としてもよい。また、この膜体は、CuK α 線を用いて測定したXRDピークが、CuK α 線を用いて測定した酸化マグネシウムのXRDピークに比して高角側にシフトしているものとしてもよい。

い。このとき、膜体のXRDピークが酸化マグネシウムのXRDピークに比して 0.01° 以上 0.10° 以下の範囲で高角側にシフトしていることが好ましく、 0.06° 以下の範囲で高角側にシフトしていることがより好ましい。また、基体としては、特に限定されず、各種、無機材料や有機材料を用いることができる。基体として用いる無機材料としては、例えば、シリコン、炭化珪素、窒化ガリウム等の半導体に用いられる基板やアルミナ、石英などの絶縁性基板などが挙げられる。

[0022] このセラミックス材料において、開気孔率はより小さいことが好ましく、 36% 以下であることが好ましく、 8% 以下であることがより好ましく、 1% 以下であることが更に好ましい。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 36% 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。

[0023] また、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、酸化マグネシウムに酸化ガリウム及び酸化リチウムが固溶した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、より高い機能を有すると考えられ、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。このとき、副相が少ないものを、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副相を含む場合、主相と副相とのスパッタリングレートが異なる可能性があるが、副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、また、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、酸化ガリウム及び酸化リチウムの固溶により、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。

[0024] また、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、酸化ガリウム及び酸化リチウムの固溶によって、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、このセラミックス材料を用いるのが好適といえる。

[0025] 次に、本発明のセラミックス材料の製造方法について説明する。本発明のセラミックス材料の製造方法は、マグネシウムを含む化合物と、ガリウムを含む化合物と、リチウムを含む化合物と、を混合して混合粉末を得る混合工程と、混合粉末を焼成し酸化マグネシウムに酸化ガリウム及び酸化リチウムが固溶した固溶体の結晶相を主相とするセラミックス材料を作製する焼成工程と、を含む。

[0026] 混合工程では、マグネシウム、ガリウム及びリチウムを含む化合物を混合する。マグネシウム、ガリウム及びリチウムを含む化合物としては、例えば、それぞれの元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩及び塩化物などを用いることができる。このうちマグネシウム及びガリウムは酸化物が好ましく、リチウムは炭酸塩及び水酸化物が好ましい。このとき、混合粉末組成において、出発原料に含まれるマグネシウム、ガリウム、リチウムを含む化合物をそれぞれ酸化マグネシウム (MgO)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化リチウム (Li_2O) に換算し、これらの合計を100mol%としたときに、酸化マグネシウムが70.0mol%以上99.8mol%以下、酸化ガリウムが0.1mol%以上15.0mol%以下、酸化リチウムが0.1mol%以上15.0mol%以下の範囲とすることが好ましい。このような範囲では、酸化マグネシウムに酸化ガリウムを固溶することができ

る。また、同様に、酸化マグネシウムが90.0mol%以上99.8mol%以下、酸化ガリウムが0.1mol%以上5.0mol%以下、酸化リチウムが0.1mol%以上5.0mol%以下の範囲とすることがより好ましい。このとき、各原料を酸化マグネシウム、酸化ガリウム及び酸化リチウムに換算したときに、酸化ガリウムに対する酸化リチウムのモル比は、1前後であることが好ましく、例えば、このモル比が0.80以上であることが好ましく、1以上であることがより好ましい。このような範囲では、副相がほぼ生成せず、より好ましい。なお、このモル比は、5以下であることが好ましい。

[0027] 焼成工程では、混合した粉末を焼成する。焼成工程では、大気圧下雰囲気中で焼成を行うものとしてもよいし、雰囲気を加圧下や減圧下にしたり、ホットプレス下で焼成するものとしてもよい。このうち、ホットプレス焼成が、開気孔率をより低下することができ、より好ましい。ホットプレス焼成では、セラミックス材料が還元されない範囲であれば、高温の不活性雰囲気としてもよい。不活性雰囲気としては、例えば、Ar、He、N₂等が挙げられる。この工程では、焼成温度は1200℃以上とすることが好ましく、1400℃以上がより好ましく、1500℃以上が更に好ましい。焼成温度がより高いと開気孔率をより低下することができ、好ましい。また、副相の生成をより抑制する観点からは、1200℃以上で焼成する方がより好ましい。なお、焼成温度は、消費エネルギーの観点から、例えば2000℃以下とすることが好ましい。ホットプレス焼成を行う際には、プレス圧力は50～300kgf/cm²とすることが好ましい。焼成時の雰囲気は、酸化ガリウムが金属ガリウムに還元されない雰囲気であることが好ましく、特に酸素を含有する雰囲気であることが好ましい。焼成前の成形時の圧力は、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。

[0028] この焼成工程ののち、セラミックス材料を、更に酸化雰囲気中で熱処理するアニール処理を行うものとしてもよい。アニール処理は、不活性雰囲気中で焼成したのちに行われることが好ましく、例えば、ホットプレス焼成ののち

行われることが好ましい。酸化雰囲気としては、例えば、大気雰囲気が挙げられる。アニール処理温度は、焼成温度との兼ね合いで定めることができ、例えば、 1200°C 以上、又は 1400°C 以上とすることができる。また、アニール処理温度は、例えば、 2000°C 以下とすることができる。このアニール処理を行うと、酸素欠損をより低減することができると考えられる。

[0029] 以上説明した実施形態のセラミックス材料及びスパッタリングターゲット部材によれば、酸化マグネシウムに酸化ガリウム及び酸化リチウムを固溶させた新規な材料を提供することができる。例えば、 Mg が2価であるのに対し Ga が3価であることから、 MgO の一部が Ga_2O_3 に置換する場合、電気的中性を保つためには Mg サイトにカチオン欠損が生成し、室温では構造的に不安定であり、酸化マグネシウムに酸化ガリウムが高濃度に置換した固溶体を得ることは困難であり、 MgGa_2O_4 が析出しやすい。これに対し、本発明のセラミックス材料では、 Mg の一部に Ga が置換しその結果形成されるカチオン欠損部分に Li が置換されることによりカチオン欠損を生じずに電気的中性を保つため、酸化マグネシウムに酸化ガリウム及び酸化リチウムを固溶させることができる（図1参照）。したがって、例えば、コスパッタよりも装置やプロセスが簡便で、コンポジットターゲットを用いた場合よりも発塵しにくい、スパッタリングターゲットを得ることができる。更に、上記の理由でカチオン欠損が生成しにくいため、 MTJ 素子を作製した際に、高い磁気抵抗比と共に、 Ga や Li のドーピングによりトンネル抵抗が低下するような、トンネル抵抗を人為的に操作できるトンネル障壁を作製できる可能性がある。更にまた、酸化ガリウム及び酸化リチウムの固溶により、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、例えば MTJ 素子における磁性層との格子整合を調整できる可能性がある。

[0030] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

実施例

[0031] 以下に、本発明の好適な適用例について説明する。なお、実験例 2 ～ 10、12 ～ 17 が本発明の実施例に相当し、実験例 1、11、18 が比較例に相当する。

[0032] [実験例 1 ～ 13]

調合工程では、市販の MgO 原料、 Ga_2O_3 原料及び Li_2CO_3 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、玉石を直径 20 mm の鉄芯入ナイロンボールとし、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。成形工程では、混合粉末を 100 kgf/cm^2 の圧力で一軸加圧成形し、直径 35 mm、厚さ 10 mm 程度の円盤状成形体を作製し、その後冷間静水等方圧プレス (CIP) により 3000 kgf/cm^2 でプレスした。焼成工程では、円盤状成形体を MgO 製のサヤに入れて密閉し、大気雰囲気にて所定の温度で焼成した。表 1 に示す最高温度で焼成を行い、最高温度での保持時間は 2 時間とした。

[0033] [実験例 14、16、18]

上記と同様の方法で混合粉末を作製した後、混合粉末を、 100 kgf/cm^2 の圧力で一軸加圧成形し、直径 50 mm、厚さ 20 mm 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。焼成工程では、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 200 kgf/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 N_2 雰囲気とした。焼成温度での保持時間は 4 時間とした。

[0034] [実験例 15、17]

ホットプレス焼成で得られたセラミックス材料を、更に大気中でアニール処理を行った。ホットプレス焼成で得られた実験例 14 のセラミックス材料を、更に、1450℃、焼成温度での保持時間を 5 時間とし、 MgO 製のサヤに入れて密閉し、大気中でアニール処理し、得られたセラミックス材料を

実験例 15 とした。同様の方法で、実験例 16 のセラミックス材料を大気中でアニール処理したものを実験例 17 とした。

[0035] [スパッタ成膜の試料]

また、実験例 3 及び 11 の組成にて作製した焼結体を用いてスパッタリングターゲットを作製し、スパッタ成膜を実施した。スパッタリングターゲットは、サイズを変更して実験例 3、11 の方法で焼成し、加工により直径 100 mm × 厚さ 3 mm の焼結体を得たあと、バックグプレートに接合することによって得た。スパッタ成膜は、マグネトロン RF スパッタを用い、到達真空度 5×10^{-4} Pa、スパッタガス圧 0.1 Pa、スパッタガス Ar/O₂ = 99.5/0.5 の割合で合計 20 sccm (25℃基準)、スパッタ出力 400 W、常温で 120 min スパッタし、基板はシリコン基板とした。

[0036] [評価]

実験例 1 ~ 18 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。

[0037] (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。

[0038] (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 Cu K α 、40 kV、40 mA、 $2\theta = 10 - 70^\circ$ 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。なお、スパッタ膜については測定条件は Cu K α 、50 kV、300 mA、 $2\theta = 10 - 70^\circ$ とし、X線回折装置 (リガク製 RINT2000) を使用した。測定のステップ幅は 0.02° とし、粉末試料で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 (SRM 640C) を 3 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、ICDD 78-0430 の値とした。MgO-Ga₂O₃-Li₂O 固溶体のピーク位置は下記のとおり求めた。

[0039] (3) ピーク位置

$\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 固溶体中のGa、Li固溶量を相対比較するため、 $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 固溶体の(200)面のピーク位置を求めた。測定結果より、ICDD78-0430で示されるような MgO (111)面(36.93°)、(200)面(42.90°)、(220)面(62.29°)付近にそれぞれ回折ピークが検出されることを確認したあと、(200)面の回折角のピークを $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 固溶体自身の(200)面としてピーク位置を求めた。

[0040] (4) 構成元素

得られた焼結体の一部について、乳鉢で粉砕したのち、化学分析を行った。 Mg 、 Ga 及び Li については試料を溶解させたあと、 Mg はキレート滴定法で、 Ga 及び Li は誘導結合プラズマ原子発光分析法にて測定を行った。 O については全体を100質量%とし、そこから Mg と Ga と Li との質量%を除いて O の質量%として求めた。それぞれの元素について各元素の原子量で除算したあと、全体を100at%としてそれぞれの元素のat%を求め、 Ga に対する Li の比(Li/Ga 比)を求めた。また、実験例3のスパッタ膜については、焼結体とスパッタ膜について、SIMS測定にて Mg 、 Ga 、 Li の二次イオン強度を求めた。焼結体とスパッタ膜とで測定条件は同一とした。

[0041] [評価結果]

Li_2CO_3 を添加した実験例2~10、12~17のセラミックス材料は、結晶相評価の結果、酸化マグネシウムの(111)面、(200)面及び(220)面のXRDピークが高角側にシフトしていることがわかった。表1に代表例として42.90°近辺の(200)面となるXRDピークのピーク位置を示す。また、代表例として図2に実験例1と実験例3のXRD解析チャート、図3にその(200)面付近の拡大図を示す。なお、それ以外の実験例については、 $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 固溶体、副相としての MgGa_2O_4 の含有量が変わったものであり、図示を省略する。図2、3に示すように、実験例1、3いずれもピーク位置がICDD78-0430よりも高角側

にシフトしていた。これは岩塩型構造時に予想される6配位時の Mg^{2+} のイオン半径(0.72 Å)に対し、 Ga^{4+} が小さく(0.62 Å) Li^+ が大きい(0.76 Å)ためであり、 Mg^{2+} の位置に、 Ga^{3+} が1個および Li^+ が1個、置換固溶することにより全体として格子が収縮したためと考えられる。 Li_2CO_3 を添加しない実験例1では、微量の $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 固溶体が生成しているものと推察され、 Li_2CO_3 を添加した実験例3では、 $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 固溶体が生成しているものと推察された。実験例1～18についてXRD解析とEPMA解析や微構造観察を行ったところ、実験例2～10、12～17では、 $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 固溶体が主相であることがわかった。 $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 固溶体では、電気的中性を保つため、 Ga_2O_3 に対し Li_2O が等モル固溶することが予想される。したがって、モル比 Li/Ga をおよそ等モルまたはそれ以上で加えた実験例3～8、12～17については Ga_2O_3 が全て固溶し副相が存在せず、 Li/Ga が等モルより小さかった実験例2では余剰の Ga_2O_3 由来の副相が生成したものと考えられた。また、実験例9、10ではモル比 Li/Ga が等モルにも関わらず副相が生成した。これは、 Ga_2O_3 と Li_2O の添加量が多く、 MgO の固溶限界を超えたものと考えられた。なお、実験例7では、 Ga_2O_3 に対し Li_2O を余剰に加えても特に副相が見られていないが、これは余剰の Li_2O は揮発してセラミックス材料の中に残らなかったためと考えられた。なお、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解析にて同定できた相、および同定されていないが明確にピークが検出された相をいう。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SEM観察やEPMA元素マッピング像で50%以上の面積を有する領域とする。なお、各相の体積割合を識別できる方法であれば、主相及び副相の定量は他の方法を採用してもよい。

[0042]

[表1]

組成	MgO (質量%)	Ga ₂ O ₃ (質量%)	Li ₂ CO ₃ (質量%)	MgO (mol%)	Ga ₂ O ₃ (mol%)	Li ₂ O (mol%)	焼成 温度 (°C)	焼成 雰囲気	かさ密度 (g/cm ³)	開気孔率 (%)	主相 ¹⁾	副相	ピーク 位置 ²⁾ (°)	Li/Ga モル比
実験例1	94.37	5.63	0	98.73	1.27	0.00	1500	大気	3.60	0.02	MgOss1	MgGa ₂ O ₄	42.94	
実験例2	93.34	5.57	1.10	98.11	1.26	0.63	1500	大気	3.55	0.32	MgOss2	MgGa ₂ O ₄	42.94	
実験例3	92.33	5.30	2.37	97.43	1.20	1.36	1500	大気	3.51	0.00	MgOss2	なし	42.96	1.11
実験例4	92.33	5.30	2.37	97.43	1.20	1.36	1200	大気	2.13	35.61	MgOss2	なし	42.93	
実験例5	92.33	5.30	2.37	97.43	1.20	1.36	1400	大気	3.48	0.01	MgOss2	なし	42.96	
実験例6	92.33	5.30	2.37	97.43	1.20	1.36	1600	大気	3.52	0.00	MgOss2	なし	42.94	
実験例7	90.36	5.39	4.25	96.29	1.24	2.47	1500	大気	3.45	0.56	MgOss2	なし	42.96	
実験例8	79.18	14.93	5.89	92.50	3.75	3.75	1500	大気	3.46	0.09	MgOss2	なし	43.02	
実験例9	55.23	32.11	12.66	79.99	10.00	10.00	1500	大気	3.37	3.07	MgOss2	MgGa ₂ O ₄	43.18	
実験例10	41.85	41.71	16.44	70.00	15.00	15.00	1500	大気	3.32	7.98	MgOss2	MgGa ₂ O ₄	43.28	
実験例11	100	0	0	100.00	0.00	0.00	1500	大気	3.24	4.29	MgO	なし	42.90	
実験例12	95.99	2.84	1.16	98.72	0.63	0.65	1500	大気	3.55	0.00	MgOss2	なし	42.93	1.04
実験例13	88.33	8.35	3.32	96.08	1.95	1.97	1500	大気	3.56	0.00	MgOss2	なし	42.98	1.01
実験例14	96.00	2.84	1.16	98.72	0.63	0.65	1300	N ₂	3.61	0.01	MgOss2	なし	42.92	
実験例15 ³⁾	96.00	2.84	1.16	98.72	0.63	0.65	1300	N ₂	3.59	0.03	MgOss2	なし	42.93	0.97
実験例16	88.33	8.31	3.36	96.06	1.94	2.00	1300	N ₂	3.68	0.10	MgOss2	なし	42.98	
実験例17 ³⁾	88.33	8.31	3.36	96.06	1.94	2.00	1300	N ₂	3.65	0.03	MgOss2	なし	42.96	1.03
実験例18	100	0	0	100.00	0.00	0.00	1500	N ₂	3.57	0.30	MgO	なし	42.90	

1) MgOss1はMgO-Ga₂O₃固溶体、MgOss2はMgO-Ga₂O₃-Li₂O固溶体

2) MgO(200)のピーク位置

3) 実験例14、16のホットプレス後に大気中、1450°Cでアニール処理

[0043] 図4は、実験例1及び3のSEM観察反射電子像である。図4に示すように、Liを添加していない実験例1では、粒界に灰色の相が観察され、副相（異相）の析出が予想された。これに対し、実験例3では、このような相は観察されなかった。したがって、実験例3では、(200)面のピーク位置が高角側にシフトしていること、モル比Li/Gaが1モル以上で副相が見られないこと、反射電子像においてもマトリックスと比較して明るい相が観察されないことから、MgOにGa₂O₃とLi₂Oとが固溶したMgO-Ga₂O₃-Li₂O固溶体が生成していると考えられた。副相生成の有無はあるものの、実験例2、4～10についてもMgO-Ga₂O₃-Li₂O固溶体が生成しているものと考えられた。また、(200)面のXRDピークが2θ=42.91°～43.28°に現れると、異相がより少なく、(200)面のXRDピークが2θ=42.91°～43.02°に現れると、異相がほぼ含まれないことがわかった。

[0044] 実験例4～6についてはそれぞれ1200℃、1400℃、1600℃にて熱処理したが、1500℃の熱処理と比較しても(200)面のピーク位置が高角側にシフトしていること、副相が見られないことから、その固溶状態に大きな変化は見られず、MgO-Ga₂O₃-Li₂O固溶体を得られることがわかった。また、実験例14～17においても1300℃にて熱処理したが、その固溶状態に大きな変化は見られず、MgO-Ga₂O₃-Li₂O固溶体を得られることがわかった。

[0045] 実験例14～17では、N₂雰囲気においてホットプレス焼成を行ったが、大気焼成の実験例3と同様に副相がないMgO-Ga₂O₃-Li₂O固溶体を得られた。このため、開気孔率が小さく、より緻密な焼結体を得るためには、ホットプレス焼成がより適した方法であるといえる。上記結果より、熱処理温度は、1200℃以上が好ましく、1300℃以上がより好ましく、1400℃以上が更に好ましいことがわかった。なお、消費エネルギーの観点から、焼成温度は、2000℃以下であることが望ましいと考えられた。

[0046] 実験例15、17では、実験例14、16のホットプレス焼成後に大気中

でアニール処理（酸化処理）を行ったが、このアニール処理を行ったとしても、 $\text{MgO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 固溶体に変化はなく、新たな副相が生成することなく、セラミックス材料は安定であることがわかった。更に、実験例14、16では、ホットプレス焼成後は全体的に灰色をしており、酸素欠損を有するものと推察されたが、このアニール処理後の実験例15、17では、全体的に白色をしており、上記酸素欠損がなくなったものと推察された。したがって、セラミックス材料は、酸素欠損をなくするためにはホットプレス焼成を行ったあとに酸化雰囲気アニール処理を行うことが有効であることがわかった。

[0047] 次に、実験例3及び11の材料にて作製したスパッタリングターゲットを用いて作製したスパッタ膜についてXRD測定を行った。また、実験例3のセラミックス材料と実験例3のスパッタリングターゲットから作製したスパッタ膜についてSIMS解析を行った。実験例3を用いて作製したスパッタ膜では、XRD解析からはMgO以外の副相は見られなかった。また、実験例3及び11いずれのターゲットから作製したスパッタ膜も焼結体と比較し（111）面のXRDピークが低角側にシフトしていた。また実験例3のスパッタ膜は実験例11のスパッタ膜よりも（111）面のXRDピークが 0.06° 高角側にシフトしていた。実験例11のスパッタ膜が低角側にシフトしていたのは成膜基板の影響によるものと思われるが、実験例3のスパッタ膜もその影響を含んでいると思われるが、実験例3のスパッタ膜は実験例11のスパッタ膜と比較すると高角側にシフトしており、これは酸化マグネシウムに酸化ガリウムと酸化リチウムが固溶したためと考えられる。図5は、実験例3のセラミックス材料と実験例3のスパッタリングターゲットから作製したスパッタ膜のSIMS測定結果である。Mg、Li、Gaの各元素の二次イオン強度測定は、最表面のコンタミ等の影響を除くため最表面からの深さ約 $0.1\mu\text{m}$ から $0.5\mu\text{m}$ までとした。図5では、横軸が表面からの深さ、縦軸が各元素の二次イオン強度である。Mg、Ga、Liいずれも焼結体とスパッタ膜とで二次イオン強度に大きな違いは見られないことから、焼

結体とスパッタ膜とではほぼ同一の組成になっていると思われる。以上、XRD解析でMgO単体である実験例11のスパッタ膜と比較して高角側にピークシフトが見られること、副相が見られないこと、SIMS解析で焼結体とスパッタ膜ではほぼ同一の組成になっていることから、本セラミックス材料はスパッタ法で得られる膜体においてもMgO-Ga₂O₃-Li₂O固溶体を形成していることがわかった。なお、スパッタ膜に現れる結晶面は、装置の到達真空度に依存することが知られており、到達真空度を制御することで(111)以外の結晶面を有した膜の作製が可能となる(参考文献: J. Vac. Soc. Jpn. Vol.43, No.2, 2000(p135))。

[0048] 以上詳述したように、作製したセラミックス材料では、室温でMgOの一部にGa₂O₃及びLi₂Oが固溶したスパッタリングターゲットを得ることができる。これは、Mgの一部にGaが置換し、結果形成されるカチオン欠損部分にLiが置換することにより、カチオン欠損を生じずに電気的中性を保つことができるからであるものと推測された。特に、副相が生成していない場合において、コスパッタよりも装置やプロセスが簡便で、コンポジットターゲットを用いた場合よりも発塵しにくいスパッタリングターゲットを得ることができる。また、室温にてMgOの一部がGa₂O₃及びLi₂Oに置換した固溶体を得られているため、スパッタリングによりMgOの一部がGa₂O₃及びLi₂Oで置換した膜体を得ることができる。この膜体は、MTJ素子を作製した際に、上記の理由でカチオン欠損が生成しにくいため磁気抵抗比は維持したまま、GaやLiの影響によりトンネル抵抗が低下するような、トンネル抵抗を人為的に操作できるトンネル障壁を作製できる可能性があることがわかった。

[0049] 本出願は、2012年11月7日に提出された日本国特許出願第2012-245465号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

[0050] 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、ガリウム、リチウム及び酸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酸化ガリウム及び酸化リチウムが固溶した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] 前記固溶体は、CuK α 線を用いたときの(200)面のXRDピークが酸化マグネシウムの立方晶のピークより大きい $2\theta = 42.91^\circ$ 以上に現れる、請求項1に記載のセラミックス材料。
- [請求項3] 前記固溶体は、CuK α 線を用いたときの(200)面のXRDピークが $2\theta = 42.91^\circ \sim 43.28^\circ$ に現れる、請求項1又は2に記載のセラミックス材料。
- [請求項4] 前記固溶体は、CuK α 線を用いたときの(200)面のXRDピークが $2\theta = 42.91^\circ \sim 43.02^\circ$ に現れる、請求項1～3のいずれか1項に記載のセラミックス材料。
- [請求項5] 副相としてMgGa₂O₄を含まない、請求項1～4のいずれか1項に記載のセラミックス材料。
- [請求項6] 前記セラミックス材料は、LiとGaとのモル比Li/Gaが0.80以上1.20以下である、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] 前記セラミックス材料は、出発原料に含まれるマグネシウム、ガリウム、リチウムを含む化合物をそれぞれ酸化マグネシウム(MgO)、酸化ガリウム(Ga₂O₃)、酸化リチウム(Li₂O)に換算し、これらの合計を100mol%としたときに、酸化マグネシウムが70.0mol%以上99.8mol%以下、酸化ガリウムが0.1mol%以上15.0mol%以下、酸化リチウムが0.1mol%以上15.0mol%以下の範囲である、請求項1～6のいずれか1項に記載のセラミックス材料。
- [請求項8] 前記セラミックス材料は、出発原料に含まれるマグネシウム、ガリウム、リチウムを含む化合物をそれぞれ酸化マグネシウム(MgO)

、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化リチウム (Li_2O) に換算し、これらの合計を 100 mol % としたときに、酸化マグネシウムが 90.0 mol % 以上 99.8 mol % 以下、酸化ガリウムが 0.1 mol % 以上 5.0 mol % 以下、酸化リチウムが 0.1 mol % 以上 5.0 mol % 以下の範囲である、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] 前記固溶体は、Cu K α 線を用いて測定した XRD ピークが、Cu K α 線を用いて測定した酸化マグネシウムの XRD ピークに比して高角側にシフトしている、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] 前記固溶体は、Cu K α 線を用いて測定した XRD ピークが、Cu K α 線を用いて測定した酸化マグネシウムの XRD ピークに比して 0.01° 以上 0.10° 以下の範囲で高角側にシフトしている、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] 膜状に形成されている、請求項 9 又は 10 に記載のセラミックス材料。

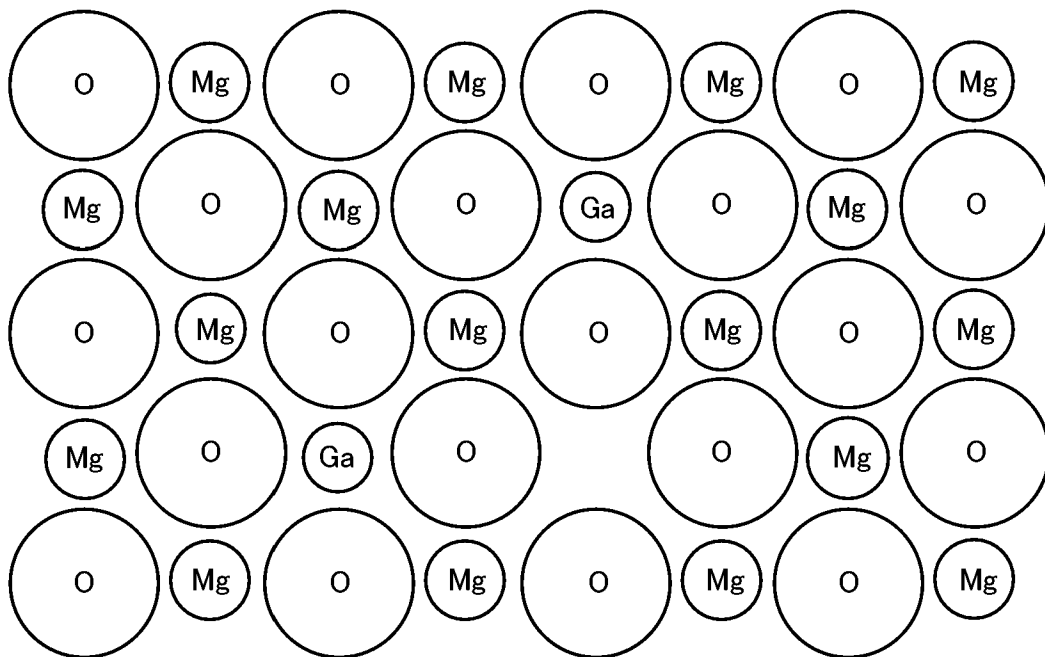
[請求項12] 請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のセラミックス材料からなる、スパッタリングターゲット部材。

[請求項13] 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 12 に記載のスパッタリングターゲット部材。

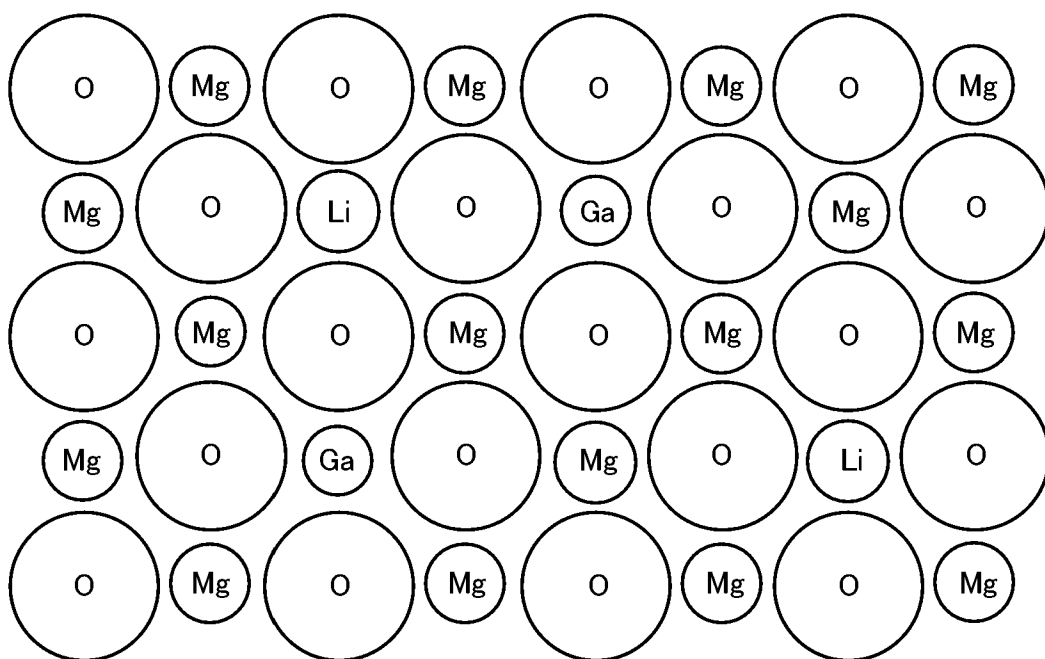
[請求項14] ハードディスクの磁気ヘッド及び磁気抵抗ランダムアクセスメモリのうち少なくとも 1 つの前記磁気トンネル接合素子の作製に使用される、請求項 13 に記載のスパッタリングターゲット部材。

[図1]

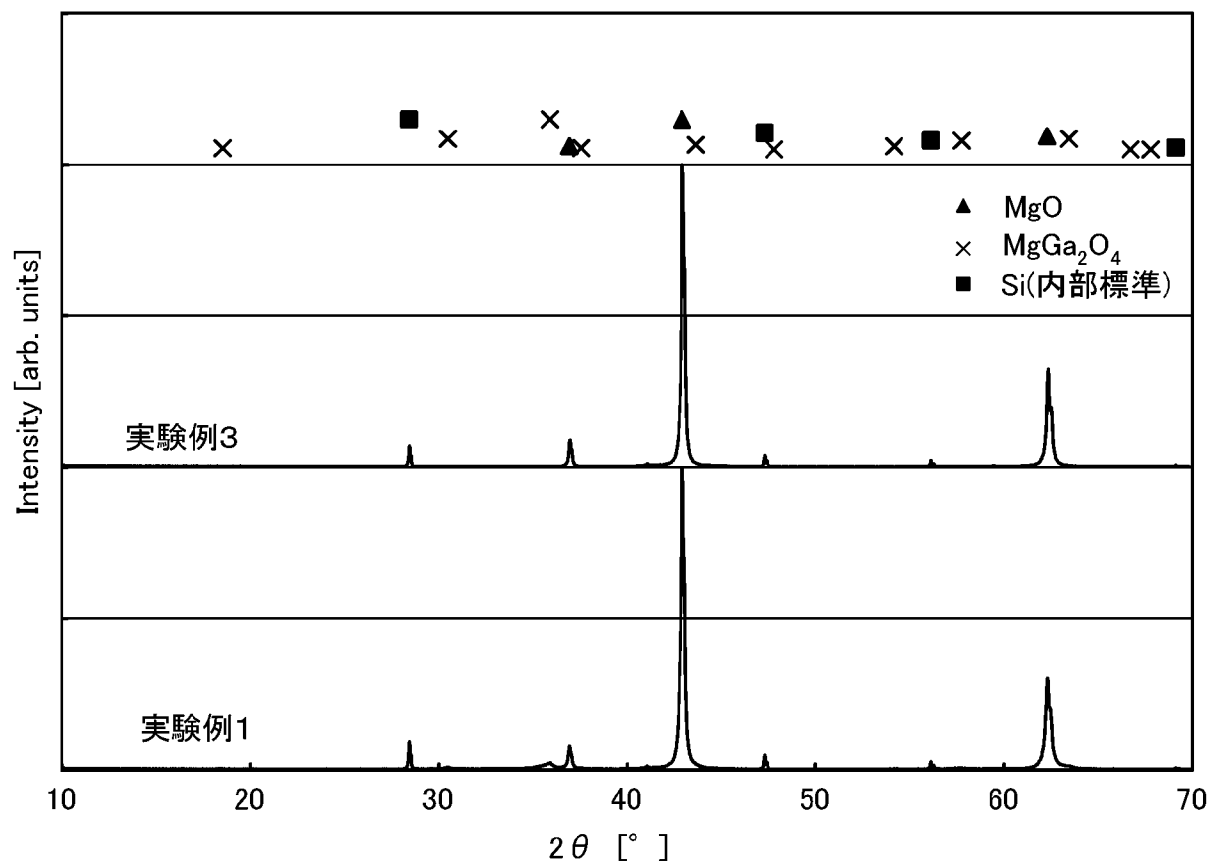
(a)



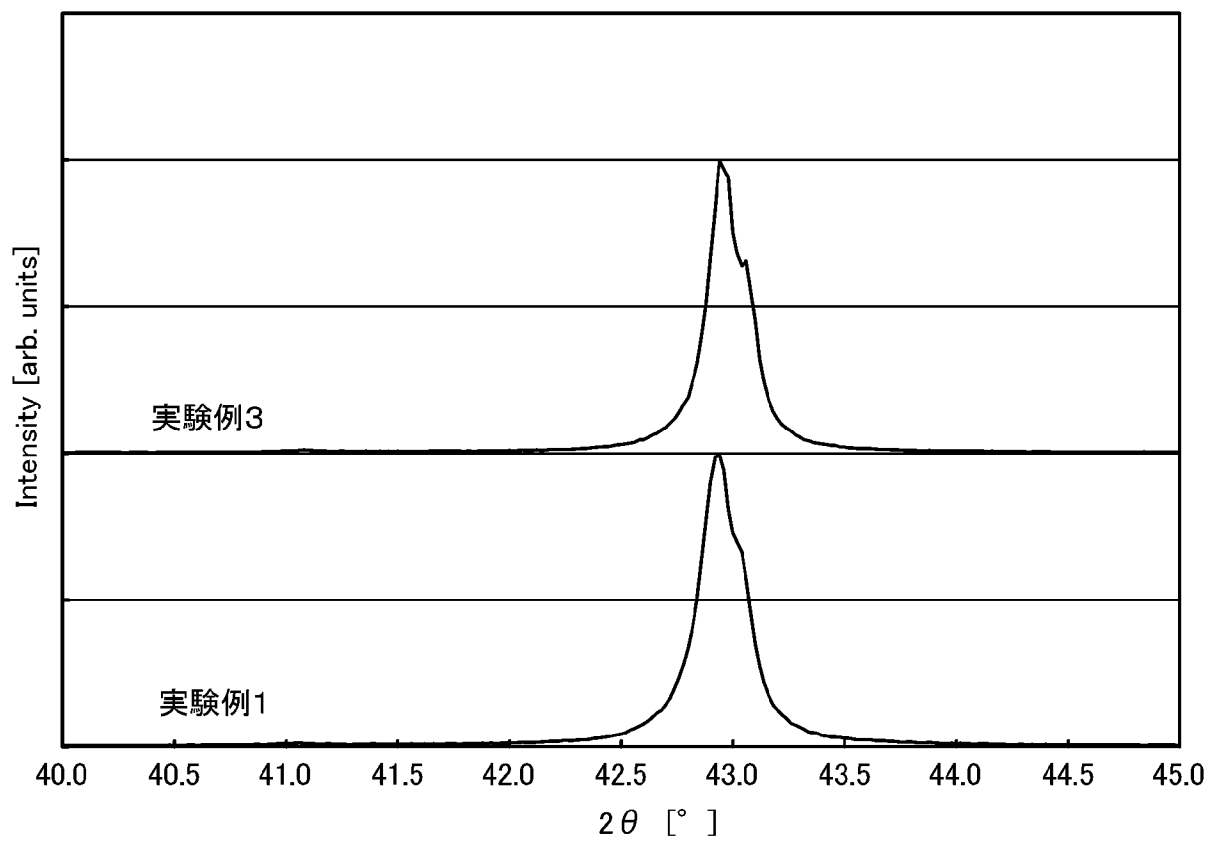
(b)



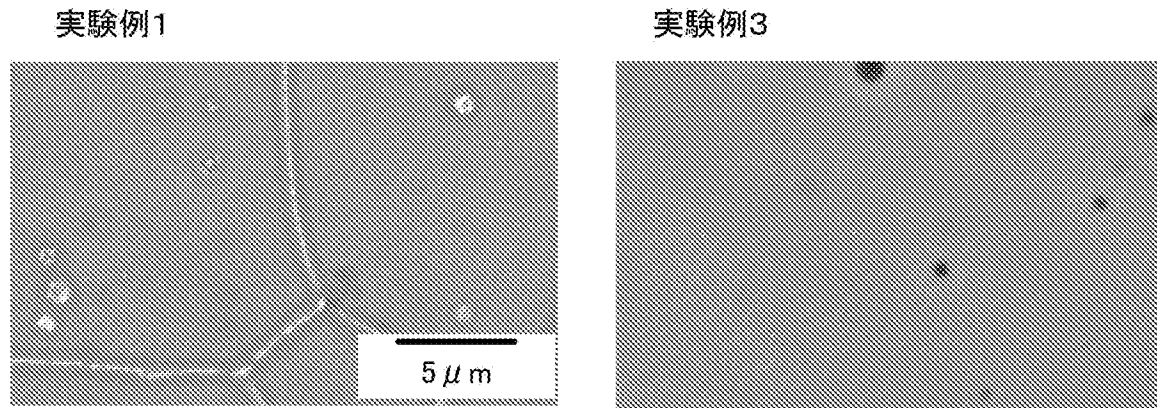
[図2]



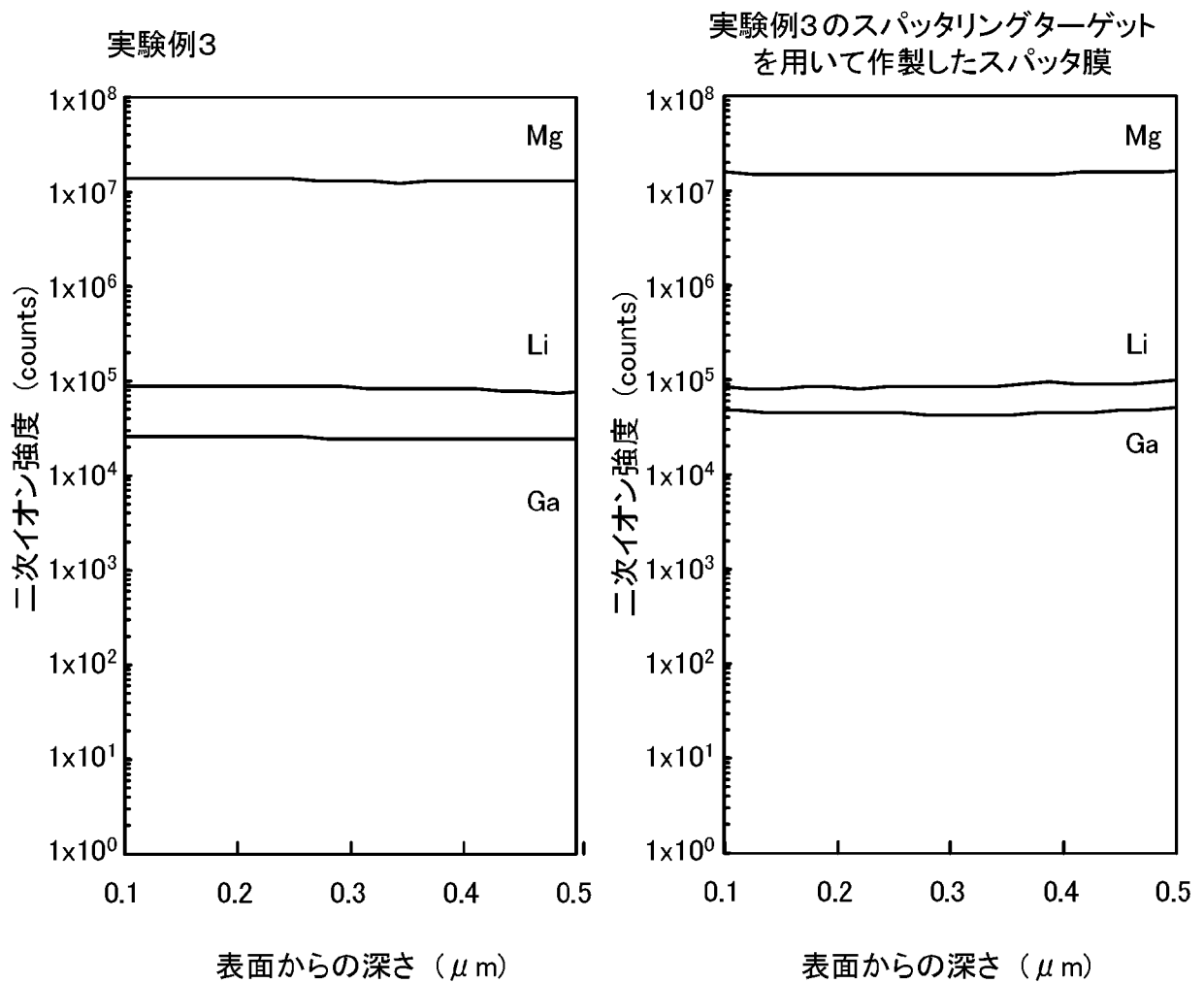
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/053(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, G11B5/39(2006.01)i,
H01L21/8246(2006.01)i, H01L27/105(2006.01)i, H01L43/08(2006.01)i,
H01L43/10(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)

C04B35/053, C23C14/34, G11B5/39, H01L21/8246, H01L27/105, H01L43/08,
H01L43/10

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	LEI, Li et al., Disorder-activated Raman spectra of cubic rocksalt-type Li(1-x)/2Ga(1-x)2MxO (M=Mg, Zn) alloys, Journal of Applied Physics, 2012.08.16, Vol.112, pp.043501-1 to 043501-6, [online], [retrived on 20 January 2014]	1-10 11-14
A	JP 57-202603 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 December 1982 (11.12.1982), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 48-010044 B1 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 30 March 1973 (30.03.1973), entire text (Family: none)	1-14

☒ 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
21 January, 2014 (21.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078841

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-080116 A (Canon Anelva Corp.), 23 March 2006 (23.03.2006), entire text & US 2006/0056115 A1 & US 2008/0055793 A1 & US 2008/0124454 A1 & US 2008/0180862 A1 & US 2011/0094875 A1 & EP 1633007 A2 & EP 1973178 A2 & EP 2166581 A2 & DE 602005014526 D & KR 10-2006-0051048 A & CN 1755963 A & AT 431969 T & KR 10-2009-0071521 A & CN 101572184 A & KR 10-2010-0036294 A & KR 10-2010-0039310 A & KR 10-2012-0055505 A & KR 10-2012-0090902 A & TW 201304221 A & TWB 00I390780	1-14
A	JP 2007-305610 A (Tohoku University), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text (Family: none)	1-14
A	WO 2012/056808 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 03 May 2012 (03.05.2012), entire text & US 2012/0231945 A1 & WO 2012/056876 A1 & WO 2012/056918 A1 & WO 2012/056808 A1 & CN 102639463 A & TW 201246443 A & CN 103201235 A & TW 201228988 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/053(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, G11B5/39(2006.01)i, H01L21/8246(2006.01)i, H01L27/105(2006.01)i, H01L43/08(2006.01)i, H01L43/10(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. C04B35/053, C23C14/34, G11B5/39, H01L21/8246, H01L27/105, H01L43/08, H01L43/10

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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 A	LEI, Li et al., Disorder-activated Raman spectra of cubic rocksalt-type Li(1-x)/2Ga(1-x)2MxO (M=Mg, Zn) alloys, Journal of Applied Physics, 2012.08.16, Vol.112, pp.043501-1 to 043501-6, [online], [retrived on 20 January 2014]	1-10 11-14
A	JP 57-202603 A（松下電器産業株式会社）1982.12.11, 全文（ファミリーなし）	1-14

☒ 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

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

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）

武石 卓

4 T

3 7 6 7

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
A	JP 48-010044 B1 (工業技術院長) 1973. 03. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2006-080116 A (キヤノンアネルバ株式会社) 2006. 03. 23, 全文 & US 2006/0056115 A1 & US 2008/0055793 A1 & US 2008/0124454 A1 & US 2008/0180862 A1 & US 2011/0094875 A1 & EP 1633007 A2 & EP 1973178 A2 & EP 2166581 A2 & DE 602005014526 D & KR 10-2006-0051048 A & CN 1755963 A & AT 431969 T & KR 10-2009-0071521 A & CN 101572184 A & KR 10-2010-0036294 A & KR 10-2010-0039310 A & KR 10-2012-0055505 A & KR 10-2012-0090902 A & TW 201304221 A & TWB 00I390780	1-14
A	JP 2007-305610 A (国立大学法人東北大学) 2007. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2012/056808 A1 (日本碍子株式会社) 2012. 05. 03, 全文 & US 2012/0231945 A1 & WO 2012/056876 A1 & WO 2012/056918 A1 & WO 2012/056808 A1 & CN 102639463 A & TW 201246443 A & CN 103201235 A & TW 201228988 A	1-14