

明 細 書

発明の名称：

スパッタリングターゲット及びスパッタリングターゲットの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、スパッタリングターゲット及びスパッタリングターゲットの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ハードディスクドライブに代表される磁気記録の分野では、記録を担う磁性薄膜の材料として、強磁性金属であるCoをベースとした材料が用いられている。磁気記録用スパッタリングターゲットにおいては、強磁性合金と非磁性材料からなる複合材料が多く用いられており、非磁性材料として酸化ホウ素を添加したスパッタリングターゲットが知られている。

[0003] 例えば特許第5878242号公報（特許文献1）には、少なくとも金属としてコバルトを含み、ホウ素及び／または白金族元素から選択した1種以上の金属若しくは合金と、酸化物から構成される焼結体であって、酸化物からなる相に、Cr(B₂O₃)、Co₂B₂O₅、Co₃B₂O₆の少なくとも1種以上を存在させた焼結体からなる磁気記録膜形成用スパッタリングターゲットの例が記載されている。Cr(B₂O₃)などの複合酸化物を用いて焼結を行うことでより品質が高く生産効率が良好なホウ素含有スパッタリングターゲットが得られる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5878242号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 非磁性材料として酸化ホウ素を添加するスパッタリングターゲットは、焼結後に酸化ホウ素の粒子が大きくなり、粒成長を抑制するために焼結温度を

下げると密度が向上せず、パーティクルが多く発生するという問題がある。

[0006] たとえば非磁性材料の一つである B_2O_3 は融点が高いために、 B_2O_3 原料をそのまま利用すると、融点以下で焼結した際に密度が十分に上がらないことがあり、パーティクルが多量に発生するリスクが高まる。しかし、融点以上で焼結した場合には、焼結中に B_2O_3 が溶解して組成ムラの原因となる上、粗大な粒子が形成されてパーティクルが多量に発生し、品質の高いスパッタリングターゲットを安定して得ることが困難となる。

[0007] 一方で、例えば、特許文献1では、 $Cr(BO_3)$ 、 $Co_2B_2O_5$ 、 $Co_3B_2O_6$ などの融点の高い複合酸化物を利用することで、焼結温度を上げて密度を向上させ、スパッタリング中のパーティクル発生を抑制している。しかしながら、例えば $Co-Pt-B_2O_3-SiO_2$ などの作製に $Co_2B_2O_5$ 、 $Co_3B_2O_6$ を利用すればメタルBを用いることになり、焼結条件によってはメタルBと SiO_2 が反応して大きな粒子が発生し、これにより得られた焼結体をターゲットとして用いると、パーティクルが多量に発生する場合がある。メタルBと酸化物の反応は、 SiO_2 以外の酸化物でも起こりうる。

[0008] 上記課題を鑑み、本開示は、パーティクルの発生を低減可能なスパッタリングターゲット及びその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の実施の形態に係るスパッタリングターゲットは一側面において、金属成分としてCoを10mol%以上85mol%以下、Ptを0mol%以上47mol%以下、Crを0mol%以上47mol%以下含み、酸化物成分として少なくとも B_6O を含むことを特徴とするスパッタリングターゲットである。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、パーティクルの発生を低減可能なスパッタリングターゲット及びその製造方法が提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] 実施例1及び比較例1のパーティクル評価結果を示すグラフである。

[図2]実施例4のXRD測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施の形態に係るスパッタリングターゲットは、ターゲット素地（マトリックス）部分を構成する金属成分で構成される金属層と酸化物成分で構成される酸化物層とを含む。

[0013] （金属相）

ターゲット素地（マトリックス）部分を構成する金属成分として、PtとCoの組成は、磁気記録層に要求される磁気的性能によって主に決定される。ターゲット素地中のPtの下限値は5mol%とすることができ、Coの下限値は55mol%とする。これらの下限値を下回ると、一般的に垂直磁気記録方式の磁気記録層として必要とされる磁化特性が得られない。ターゲット素地中のPtについて望ましい組成範囲は10mol%以上であり、さらに望ましくは15mol%以上である。Coについて望ましい組成範囲は60mol%以上である。

[0014] 一方、ターゲット素地中のPtの上限値は45mol%、Coの上限値は95mol%である。これらの上限値を上回っても、一般的に垂直磁気記録方式の磁気記録層として必要とされる磁化特性が得られない。Ptについて望ましい組成範囲は40mol%以下であり、さらに望ましくは30mol%以下である。Coについて望ましい組成範囲は85mol%以下、さらに望ましくは75mol%以下である。

[0015] さらに、マトリックスを構成する金属成分として、磁気記録層の磁気的性能に応じて、任意にCrを含有させることができる。ターゲット素地中のCrについて望ましい組成範囲は40mol%以下、更に望ましい範囲はマトリックス金属成分の20mol%以下であり、さらに望ましくは10mol%以下である。

[0016] （酸化物相）

酸化物成分として、磁気記録層の磁気的性能に応じて、Cr、Ta、Ti、Si、Zr、Al、Nb、B及びCoからなる群より選択される一種又は

二種以上の酸化物を含むことができる。酸化物成分のスパッタリングターゲット全体に対する酸化物の合計の体積比率は、1 mol %以上20 mol %以下であることが好ましく、更に好ましくは3 mol %以上15 mol %以下であり、更に好ましくは5 mol %以上10 mol %以下である。

[0017] 添加元素として、B、N、Ti、V、Mn、Zr、Nb、Ru、Mo、Ta、W、Si及びAlからなる群から選択される添加元素成分を合計で35 mol %以下、好ましくは20 mol %以下、更に好ましくは10 mol %以下添加することができる。

[0018] (スパッタリングターゲット全体組成)

本発明の実施の形態に係るスパッタリングターゲットは、金属成分としてCoを10 mol %以上85 mol %以下、Ptを0 mol %以上47 mol %以下、Crを0 mol %以上47 mol %以下含み、酸化物成分として少なくともB₂O₃を含む。

[0019] Coは20～60 mol %含むことが好ましく、30～50 mol %含むことがより好ましい。Ptは10～40 mol %含むことが好ましく、20～30 mol %含むことがより好ましい。Crは5～30 mol %含むことが好ましく、10～20 mol %含むことがより好ましい。

[0020] B₂O₃は、スパッタリングターゲット中に0.1 mol %以上10 mol %以下含有させることができる。B₂O₃は、より好ましくは0.3 mol %以上4.0 mol %以下スパッタリングターゲット中に含有する。

[0021] B₂O₃の存在は、焼結体のサンプルをXRD回折することによっても確認することができる。具体的には、Cuを線源とするXRD回折パターンの2θ = 30～35°の範囲にB₂O₃ (110)の回折ピークを有し、2θ = 35～40°の範囲にB₂O₃ (104)の回折ピークを有する。

[0022] 更に、2θ = 30～35°におけるB₂O₃ (110)の回折ピークの半値幅は0.5 deg以上であり、更には0.6 deg以上であり、典型的には0.5～0.8 degである。2θ = 35～40°におけるB₂O₃ (104)の回折ピークの半値幅は、0.5 deg以上であり、更には0.6 deg以上

であり、典型的には0.6～1.0degである。

[0023] 本発明の実施の形態に係るターゲットは、B溶出量が $1000\mu\text{g}/\text{L}/\text{cm}^2$ 以下であることを含む。B溶出量は、ターゲットに対して B_2O_3 が飽和しないような体積となる常温の水に浸漬させて得られる浸出水中のB濃度を誘導結合プラズマ装置(ICP)により測定した場合のB濃度を意味する。B溶出量は、 $700\mu\text{g}/\text{L}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $500\mu\text{g}/\text{L}/\text{cm}^2$ 以下であり、更に好ましくは $300\mu\text{g}/\text{L}/\text{cm}^2$ 以下である。なお、B溶出量が少ないと、水または大気中の湿気がターゲット表面に付着したとき、ホウ素酸化物が水分に溶解込むことによるターゲット表面の変質を抑制する効果がある。

[0024] 本発明の実施の形態に係るスパッタリングターゲットは、焼結粉末法を用いて作製することができる。即ち、本発明の実施の形態に係るスパッタリングターゲットは、金属粉末としてCoを10mol%以上85mol%以下、Ptを0mol%以上47mol%以下、Crを0mol%以上47mol%以下用意し、金属粉末に対し、酸化物粉末として B_2O_3 を加えて混合した粉末を焼結することを含む。 B_2O_3 は0.1mol%以上10mol%以下加えることが好ましく、0.3mol%以上4.0mol%以下加えることがより好ましい。

[0025] Co粉末およびPt粉末、Cr粉末、 B_2O_3 粉末においてはそれぞれ平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いることが好ましい。これら粉末の平均粒径は、レーザー回折散乱法により測定したメジアン径を示す。

[0026] 金属粉末と酸化物粉末との混合は篩混合や乳鉢混合等の公知の手法を用いて、粉碎を兼ねて混合することができる。このようにして得られた混合粉末をホットプレス法で、真空雰囲気下或いは不活性ガス雰囲気下において成形及び焼結処理する。

[0027] 焼結処理においては、相対密度を向上させるために焼結温度を 700°C ～ 1200°C 以下の温度条件で加熱する。焼結温度が低すぎると密度が十分に上がらないことがある。

- [0028] 本発明の実施の形態に係るスパッタリングターゲット及びその製造方法によれば、非磁性材料として酸化ホウ素を添加したスパッタリングターゲットにおいて、 B_6O を含有するスパッタリングターゲットを作製することにより、低温で融解する B_2O_3 などの材料を用いた場合に比べてパーティクルの発生を低減させることができる。
- [0029] 本開示は上記の実施の形態によって記載したが、この開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。即ち、本発明は各実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、各実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素からいくつかの構成要素を削除してもよい。更に、異なる実施形態の構成要素を適宜組み合わせてもよい。

実施例

- [0030] 以下に本発明の実施例を比較例と共に示すが、これらの実施例は本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。
- [0031] (実施例 1、比較例 1)
- C o - 7 . 7 P t - 7 . 7 B - 3 . 8 T i - 1 9 . 2 O a t % 組成となるように各材料粉末を秤量し、混合して得られた混合粉末を表 1 に示す焼結温度、圧力 2 0 M P a、5 時間、真空雰囲気ですトプレスして、実施例 1 及び比較例 1 の焼結体を作製した。実施例 1 では平均粒径 3 μ m の B_6O 粉末を使用し、比較例 1 では平均粒径 3 μ m の B_2O_3 粉末を使用して作製した。作製した実施例 1 及び比較例 1 の焼結体をターゲット形状に加工し、スパッタリングを行った際に発生するパーティクル数を評価した。評価には、マグネトロンスパッタリング装置 (キヤノンアネルバ製 C - 3 0 1 0 スパッタリングシステム) を用いた。スパッタリング条件は、投入電力 0 . 5 k W、A r ガス圧 1 . 7 P a とし、シリコン基板上に 4 0 秒間成膜した。
- [0032] 基板上へ付着したパーティクル (粒径 0 . 0 9 ~ 3 μ m) の個数をパーテ

ィクルカウンター（K L A - T e n c o r 社製、装置名：C a n d e l a C S 9 2 0）で測定した。結果を図1に示す。比較例1では、パーティクル数が500個程度であるのに対し、実施例1では、100個程度となり、B₆O粉末を使用した実施例1のターゲットが、比較例1のターゲットに比べてパーティクルの低減に効果を有し、良好なスパッタ特性を持つことが分かった。

[0033]（実施例2～10、比較例2～9）

表1に示す組成となるように、表1に示す原料粉を秤量し、混合して得られた混合粉末について、表1の焼結温度で圧力20MPa、5時間、真空雰囲気中でホットプレスして、実施例2～9の焼結体を作製した。実施例2～11では平均粒径3μmのB₆O粉末を使用し、比較例2～9では平均粒径3μmのB₂O₃粉末を使用して作製した。

[0034] 実施例1～10、比較例1～9の焼結体について、B₆OのXRDの回折ピークの有無を確認した。XRD測定条件は以下の通りとした。

[0035] 分析装置：X線回折装置（実施例では株式会社リガク社製（全自動水平型多目的X線回折装置S m a r t L a b）を使用した）

管球：Cu（CuKαにて測定）

管電圧：40kV

管電流：30mA

光学系：集中法型回折光学系

スキャンモード：2θ／θ

走査範囲（2θ）：30°～55°

測定ステップ（2θ）：0.02°

スキャンスピード（2θ）：毎分0.5°

アタッチメント：標準アタッチメント

フィルタ：CuKβフィルタ

カウンターモノクロ：無し

カウンター：D／t e X U l t r a

発散スリット：2／3 d e g .

発散縦スリット：1 0 . 0 m m

散乱スリット：1 0 . 0 m m

受光スリット：1 0 . 0 m m

アッテネータ：O P E N

[0036] X R D 回折パターンの $2\theta = 30 \sim 35^\circ$ の範囲に $B_6O(110)$ の回折ピークを有し、 $2\theta = 35 \sim 40^\circ$ の範囲に $B_6O(104)$ の回折ピークを有するか否かを確認したところ、実施例 1 ～ 11 には、焼結体にも $B_6O(110)$ 、 $B_6O(104)$ の回折ピークが表れた。結果を表 1 に示す。なお、表 1 の組成及び使用原料比率は小数点第 2 位を四捨五入した結果を示す。

[0037]

[表1]

	組成 (at%)	原料比率 (mol%)	焼結温度 (°C)	B ₂ O (×RD ピーク判断)	B溶出量 (μg/L/cm ²)
実施例1	Co-7.7Pt-7.7B-3.8Ti-19.2O	Co-10.8Pt-1.7B ₂ O-5.2SiO ₂ -13.8CoO	900	有	420
比較例1		Co-10Pt-5B ₂ O ₃ -5SiO ₂	450	無	1400
実施例2	Co-34.6Cr-7.7B-3.8Ti-19.2O	Co-46.6Cr-1.7B ₂ O-5.2TiO ₂ -13.8CoO	900	有	200
比較例2		Co-45Cr-5B ₂ O ₃ -5TiO ₂	450	無	1300
実施例3	Co-34.6Pt-7.7B-3.8Ti-19.2O	Co-46.6Pt-1.7B ₂ O-5.2SiO ₂ -13.8CoO	900	有	170
比較例3		Co-45Pt-5B ₂ O ₃ -5SiO ₂	450	無	1250
実施例4	Co-10.8Pt-13.8B-24.1O	Co-16.1Pt-3.6B ₂ O-33.9CoO	900	有	150
比較例4		Co-15Pt-10B ₂ O ₃ -5CoO	450	無	1480
実施例5	Co-25B-37.5O	Co-10B ₂ O-80CoO	700	有	580
比較例5		Co-25B ₂ O ₃	450	無	1600
実施例6	Co-6.5Cr-9.7Pt-6.5B-3.2Ti-3.2Si-29.0O	Co-15.5Pt-1.7B ₂ O-5.2TiO ₂ -5.2SiO ₂ -5.2Cr ₂ O ₃ -13.8CoO	900	有	170
比較例6		Co-15Pt-5B ₂ O ₃ -5TiO ₂ -5SiO ₂ -5Cr ₂ O ₃	450	無	1250
実施例7	Co-16.1Cr-9.7Pt-6.5B-3.2Ti-3.2Si-29.0O	Co-15.5Cr-15.5Pt-1.7B ₂ O-5.2TiO ₂ -5.2SiO ₂ -5.2Cr ₂ O ₃ -13.8CoO	900	有	270
比較例7		Co-15.5Cr-15.5Pt-1.7B ₂ O-5.2TiO ₂ -5.2SiO ₂ -5.2Cr ₂ O ₃ -13.8CoO	1200	有	980
実施例8	Co-30.8Ru-1.9B-2.9O	Co-15Cr-15Pt-5B ₂ O ₃ -5TiO ₂ -5SiO ₂ -5Cr ₂ O ₃	450	無	1280
比較例8		Co-32.2Ru-0.3B ₂ O-2.7CoO	1000	有	110
実施例9	Co-8.3B-12.5O	Co-32Ru-1B ₂ O ₃	450	無	1050
比較例9		Co-1.7B ₂ O-13.8CoO	900	有	300
実施例10		Co-5B ₂ O ₃	450	無	1180
比較例10					

- [0038] 実施例4のXRDの回折ピークを表すグラフを図2に示す。図2に示されるように、実施例4の焼結体によれば、XRD回折パターンの $2\theta = 30 \sim 35^\circ$ の範囲に $B_6O(110)$ の回折ピークを有し、 $2\theta = 35 \sim 40^\circ$ の範囲に $B_6O(104)$ の回折ピークを有し、半値幅はそれぞれ $0.5 \sim 0.8 \text{ deg}$ 、 $0.6 \sim 1.0 \text{ deg}$ の範囲内にあった。
- [0039] 実施例1～10、比較例1～9の焼結体について、B溶出量（水に溶けだすホウ素の量）を測定した。B溶出量は以下のようにして測定した。まず、焼結体から $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ のサンプルを作成した（表面は乾式加工）。サンプルの表面は乾式研磨した状態で、かつ、水やエタノールなどの溶媒に接触しないようにする。次に、このサンプルを、常温の水 $50 \sim 100 \text{ cc}$ に浸した。 B_2O_3 の溶解度は 0.028 g/cc であるため、水 50 cc 以上であれば、 B_2O_3 は飽和しないが、水 100 cc 超であると、B濃度が薄くなり分析しにくくなる。サンプルを浸した水に対して、ICP（日立ハイテクサイエンス社製 SPS3500DD）を用いることにより、溶出したホウ素の量を測定し、測定による溶出水中のB重量を、溶出水の体積およびサンプル表面積を除した値をB溶出量とした。B溶出量は、XRDで B_6O の回折ピークが見られた実施例1～10においては $1000 \mu\text{g/L/cm}^2$ 以下となり、XRDで B_6O の回折ピークが見られない比較例1～9においては $1000 \mu\text{g/L/cm}^2$ 以上となった。

請求の範囲

- [請求項1] 金属成分としてCoを10mol%以上85mol%以下、Ptを0mol%以上47mol%以下、Crを0mol%以上47mol%以下含み、酸化物成分として少なくともB₂O₃を含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項2] B₂O₃を0.1mol%以上10mol%以下含むことを特徴とする請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記酸化物成分として、Cr、Ta、Ti、Si、Zr、Al、Nb、B及びCoからなる群より選択される酸化物を含み、スパッタリングターゲット全体に対する前記酸化物の合計の体積比率が1mol%以上20mol%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] B、N、Ti、V、Mn、Zr、Nb、Ru、Mo、Ta、W、Si及びAlからなる群から選択される添加元素成分を合計で35mol%以下含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] B溶出量が1000μg/L/cm²以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6] Cuを線源とするXRD回折パターンの2θ=30～35°の範囲にB₂O₃(110)の回折ピークを有し、2θ=35～40°の範囲にB₂O₃(104)の回折ピークを有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項7] 金属粉末としてCoを10mol%以上85mol%以下、Ptを0mol%以上47mol%以下、Crを0mol%以上47mol%以下用意し、前記金属粉末に対し、酸化物粉末として少なくともB₂O₃を0.1mol%以上10mol%以下加えて混合した粉末を焼結することを含むスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項8] 焼結温度が700℃～1200℃である請求項7に記載のスパッタ

リングターゲットの製造方法。