

明 細 書

発明の名称：

C o - C r - P t 系スパッタリングターゲット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、垂直磁気記録方式HDD（ハードディスクドライブ）における磁気記録媒体のグラニューラ膜を形成するためのスパッタリングターゲットに関し、特に、酸化物が微細分散したC o - C r - P t系スパッタリングターゲットに関する。

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、磁気記録媒体中の磁性薄膜の材料として、強磁性金属であるC o、F e、あるいはN iをベースとした材料が用いられている。

[0003] 近年実用化された垂直磁気記録方式を採用するハードディスクドライブの磁性薄膜には、C oを主成分とするC o - C r - P t系の強磁性合金と非磁性の無機物粒子からなる複合材料が多く用いられている。そして、上記の磁性薄膜は、生産性の高さから、上記材料を成分とする焼結体スパッタリングターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置でスパッタして作製されることが多い。

[0004] 一方、スパッタ装置を用いてスパッタする際、パーティクルが発生するという問題がある。グラニューラ膜を成膜する際に生じるパーティクルの多くは、ターゲット組織中の酸化物に起因することが知られている。近年、ハードディスクドライブは記録密度の向上に伴い、磁気ヘッドの浮上量が小さくなっているため、磁気記録媒体で許容されるパーティクルのサイズや個数は、ますます厳しく制限されるようになった。

[0005] グラニューラ膜形成用スパッタリングターゲットその製造方法に関して種々の技術が知られている（特許文献1～4など）。例えば、特許文献1には、ボールミル等で原料粉末を混合、粉碎する際に、予め原料粉末の一部を混

合、焼結、粉碎して得た一次焼結体粉末を混合することで、酸化物粒子の凝集を抑制し、ターゲット組織を微細化すると共に、パーティクルの発生を低減する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-208169号公報

特許文献2：特開2011-174174号公報

特許文献3：特開2011-175725号公報

特許文献4：特願2011-536323

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 一般に、グラニュー膜を形成するためのスパッタリングターゲットを製造する際、非磁性酸化物が凝集することがあり、この凝集した酸化物を起点として、スパッタ時にパーティクルが発生することがあった。上記の従来技術では、このようなパーティクル発生を抑制するために、スパッタリングターゲット中の酸化物を母相合金に分散させることが行われていた。

[0008] しかし、非磁性酸化物として、Ti（チタン）酸化物を使用した場合には、酸化物の凝集の他、Ti酸化物と金属Cr（クロム）とが焼結中に反応して、粗大な複合酸化物粒を形成し、これがパーティクル発生の原因となることがあった。

本発明は、このような問題に鑑み、このような粗大な複合酸化物粒の形成を抑制し、スパッタリングの際、パーティクル発生が少ないグラニュー膜形成用スパッタリングターゲットを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、金属CrとTi酸化物との接触を制限することで、粗大な複合酸化物粒の形成を抑制できることを見出した。そして、このようにして製造されたスパッタリ

ングターゲットは、酸化物が母相合金中に微細分散するためパーティクル発生を低減することが可能になり、成膜時の歩留まりを向上できることを見出した。

[0010] このような知見に基づき、本発明は、

1) 金属成分として、 CrO 、5～45mol%、残余 Co を含有し、非金属成分として、 Ti 酸化物を含む2種以上の酸化物を含有するスパッタリングターゲットにおいて、その組織が、 Co 中に少なくとも Ti 酸化物を含む酸化物が分散した領域（非 Cr 系領域）と、 Cr 又は Co-Cr 中に Ti 酸化物以外の酸化物が分散した領域（ Cr 系領域）とからなり、前記 Cr 系領域に前記非 Cr 系領域が点在していることを特徴とするスパッタリングターゲット、

2) 金属成分として、 CrO 、5～30mol%、 PtO 、5～30mol%、残余 Co を含有し、非金属成分として、 Ti 酸化物を含む2種以上の酸化物を含有するスパッタリングターゲットにおいて、その組織が、 Co 又は Co-Pt 中に少なくとも Ti 酸化物を含む酸化物が分散した領域（非 Cr 系領域）と、 Co-Cr 、 Cr-Pt 、 Co-Cr-Pt のいずれか1種以上の相の中に Ti 酸化物以外の酸化物が分散した領域（ Cr 系領域）とからなり、前記 Cr 系領域に前記非 Cr 系領域が点在していることを特徴とするスパッタリングターゲット、

3) 前記2種以上の酸化物（ Ti 酸化物を除く）が、 B 、 Mg 、 Al 、 Si 、 Cr 、 Zr 、 Nb 、 Ta から選択した1種以上の元素からなる酸化物であることを特徴とする上記1又は2に記載のスパッタリングターゲット、

4) スパッタリングターゲット中における酸化物が、体積比率で20%以上50%未満であることを特徴とする上記1～3のいずれか一に記載のスパッタリングターゲット、

5) さらに、金属成分として、 B 、 Cu 、 Mo 、 Ru 、 Ta 、 W から選択した1種以上の元素を含有することを特徴とする上記1～4のいずれか一に記載のスパッタリングターゲット、

[0011] 6) 金属粉とTi酸化物を含む酸化物粉とを混合した混合粉Aを真空中又は不活性ガス雰囲気中で加圧焼結して焼結体Aを製造し、この焼結体Aを粉砕、篩分して、前記非Cr系領域に対応する焼結体粉Aを製造する工程と、金属粉とTi酸化物以外の酸化物粉とを混合した前記Cr系領域に対応する混合粉Bを製造する工程と、前記焼結体粉Aと前記混合粉Bとを混合した後、これを真空中又は不活性ガス雰囲気中で加圧焼結してターゲット材となる二次焼結体を製造する工程とからなることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法、

7) 焼結体粉Aの粒径が20～200 μ mであることを特徴とする上記6記載のスパッタリングターゲットの製造方法、を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明のCo-Cr-Pt系スパッタリングターゲットによれば、Ti酸化物と金属Crとの反応を制限することにより、粗大な複合酸化物粒の形成を抑制することができ、酸化物の分散性を向上できるので、スパッタリング時に発生するパーティクル量を低減することができ、成膜時における歩留まりを向上することができるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例3のターゲットを光学顕微鏡で観察したときの組織画像である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のスパッタリングターゲットは、金属成分として、CrO₂ 5～45mol%、残余Coを含有し、非金属成分として、Ti酸化物を含む2種以上の酸化物を含有し、その組織が、Co中に少なくともTi酸化物を含む酸化物が分散した領域（非Cr系領域）と、Cr又はCo-Cr中にTi酸化物以外の酸化物が分散した領域（Cr系領域）とからなり、前記Cr系領域に前記非Cr系領域が点在していることを特徴とする。

本発明のスパッタリングターゲットは、このように、Ti酸化物と金属Cr（またはCr合金）とが焼結中に反応することがないため、粗大な複合酸化物の形成を制限することができ、その結果これを起点としたパーティクル

の発生を抑制することができる。

また、これらの個々の酸化物粒子の面積はパーティクルの発生に影響を与えるので、個々の酸化物粒子の平均面積は $2.0\mu\text{m}^2$ 未満であることが望ましい。

[0015] また、本発明のスputタリングターゲットは、金属成分として、CrO₅～30mol%、PtO₅～30mol%、残余Coを含有し、非金属成分として、Ti酸化物を含む2種以上の酸化物を含有し、その組織が、Co又はCo-Pt中に少なくともTi酸化物を含む酸化物が分散した領域（非Cr系領域）と、Co-Cr、Cr-Pt、Co-Cr-Ptのいずれか1種以上の相の中にTi酸化物以外の酸化物が分散した領域（Cr系領域）とからなり、前記Cr系領域に前記非Cr系領域が点在していることを特徴とする。

Cr系領域は、前記の通りCo-Cr、Cr-Pt、Co-Cr-Ptの3種類が存在するが、これらの1種以上に、Ti酸化物以外の酸化物が分散した状態（組織）を含むものである。本発明のスputタリングターゲットは、このように、Ti酸化物とCr合金とが焼結中に反応することがないため、粗大な複合酸化物の形成を制限することができる。その結果これを起点としたパーティクルの発生を抑制することができる。

上記と同様に、個々の酸化物粒子の面積はパーティクルの発生に影響を与えるので、個々の酸化物粒子の平均面積は $2.0\mu\text{m}^2$ 未満であることが望ましい。

[0016] また、本発明のスputタリングターゲットは、非金属成分として含有する、2種以上の酸化物（Ti酸化物を除く）がB、Mg、Al、Si、Cr、Zr、Nb、Taから選択した1種以上の元素からなる酸化物であることを特徴とする。これら非磁性酸化物は、Ti酸化物と比べて、金属Cr又はCr合金と反応し難いため、これらの酸化物が金属Cr又はCr合金中に分散していても構わない。

また、本発明のスputタリングターゲットは、非磁性成分の酸化物がスパ

ッタリンゲータグー中、体積比率で20%以上50%未満であることを特徴とする。非磁性酸化物の体積比率が20%以上50%未満であれば、良好な磁気特性が得られる。

[0017] また、本発明のスパッタリングターゲットは、金属成分として、B、Cu、Mo、Ru、Ta、Wから選択した1種以上の元素を含有することを特徴とする。これらの金属成分は、所望する磁気特性に合わせて、適宜添加することができる。

なお、金属成分としてBを添加した場合、ターゲット組成によっては、Bが、焼結中に他の酸化物を還元して、 B_2O_3 を形成する場合があるが、そのような場合は量的に無視できる程度である。したがって、ターゲット中に存在するBは、金属成分として添加したBに由来し、ターゲット中に存在する B_2O_3 は、酸化物として添加した B_2O_3 に由来すると考えても差し支えない。

[0018] 本発明のスパッタリングターゲットは、以下の方法によって製造すること

ができる。

例えば、金属粉として、Co粉末、Cr粉末、Pt粉末、を留意し、酸化物粉として、 TiO_2 粉末、 SiO_2 粉末、を留意し、これらの原料粉のうち、Cr粉末以外の金属粉（Co粉末、Pt粉末）と、少なくとも TiO_2 粉末、を含む酸化物粉とを混合することにより、混合粉（混合粉A）を得る。このように、本発明は、金属Cr又はCr合金と反応しやすいTi！酸化物とCr以外の金属とを事前に混合し、反応させておくことが重要である。ここで、混合粉Aとは、金属成分として、Cr以外（Co、Pt）の粉末と、非金属成分として、少なくともTi！酸化物を含む酸化物粉末とを、混合した粉末をいう。

[0019] 次に、得られた混合粉（混合粉A）を真空中又は不活性ガス雰囲気中で、加圧焼結して焼結体（焼結体A）を製造し、この焼結体を粉碎、篩分して、非Cr系領域に対応する焼結体粉（焼結体粉A）を製造する。ここで、焼結体粉Aとは、金属成分として、Cr以外（Co、Pt）の粉末と、非金属成

分として、少なくともTi酸化物を含む酸化物粉末とを、混合、焼結した後、その焼結体を粉砕、篩分けした粉末をいう。

このとき、焼結体粉Aの粒径は20～200 μm であることが好ましい。粒径が20 μm 未満であると、非Cr領域とCr領域の接触面積が大きくなるため、焼結中に金属Cr又はCr合金とTi酸化物の反応が抑制されにくい。一方、200 μm を超えると、スパッタした際、均一な組成を有するスパッタ膜が得られない恐れがあるためである。

[0020] 次に、Cr粉末とTiO₂粉末以外の酸化物粉(SiO₂粉末)とを混合することにより、Cr系領域に対応する混合粉(混合粉B)を得る。ここで、混合粉Bとは、金属成分として、少なくともCrを含む粉末と、非金属成分として、Ti酸化物以外の酸化物粉末とを、混合した粉末をいう。

[0021] 次に、焼結体粉Aと混合粉Bとを混合した後、この混合粉を真空中又は不活性ガス雰囲気中で加圧焼結して、ターゲット素材となる二次焼結体を製造することができる。このようにして得られた二次焼結体を、所望の形状に加工することにより、本発明のスパッタリングターゲットを製造することができる。

[0022] 以上により、Ti酸化物と金属Cr又はCr合金との反応による粗大な複合酸化物粒の形成がなく、酸化物が均一に微細分散したCo-Cr-Pt系スパッタリングターゲットを作製することができる、このようにして製造した本発明のスパッタリングターゲットは、グラニューラ構造の磁性薄膜の成膜に使用するスパッタリングターゲットとして有用である。

実施例

[0023] 以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

[0024] (実施例1)

金属原料粉末として、平均粒径3 μm のCo粉末、平均粒径5 μm のCr

粉末、酸化物原料粉末として、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の TiO_2 粉末、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の SiO_2 粉末を用意した。そして、混合粉 A と混合粉 B を作製するために、それぞれ以下の組成比で各 $1600\ \text{g}$ 秤量した。

(混合粉 A) : $90.5\ \text{Co} - 9.5\ \text{TiO}_2$ (mol %)

(混合粉 B) : $72.36\ \text{Co} - 20.73\ \text{Cr} - 6.91\ \text{SiO}_2$ (mol %)

そして秤量した粉末をそれぞれ粉砕媒体のジルコニアボールと共に容量 $10\ \text{リットル}$ のボールミルポットに封入し、 $20\ \text{時間}$ 回転させて混合した。その後、混合粉 A のみをカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度 1000°C 、保持時間 $2\ \text{時間}$ 、加圧力 $30\ \text{MPa}$ の条件で、ホットプレスして焼結体 (焼結体 A) を得た。その後、この焼結体をジョークラッシャーと石臼型粉砕機を用いて粉砕した後、目開きが $50\ \mu\text{m}$ と $150\ \mu\text{m}$ の篩を用いて篩分し、粒径が $50 \sim 150\ \mu\text{m}$ の焼結体粉 A を得た。

[0025] 次に焼結体粉 A と混合粉 B とをスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、焼結体粉 A を $726.7\ \text{g}$ 、混合粉 B を $944.1\ \text{g}$ それぞれ秤量した。

(ターゲット組成) : $80\ \text{Co} - 12\ \text{Cr} - 4\ \text{TiO}_2 - 4\ \text{SiO}_2$ (mol %)

そして秤量した粉末をボール容量約 $7\ \text{リットル}$ の遊星運動型ミキサーに投入し、 $20\ \text{分間}$ 混合して、二次焼結体作製用の混合粉を得た。このようにして得た二次焼結体作製用の混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度 1050°C 、保持時間 $2\ \text{時間}$ 、加圧力 $30\ \text{MPa}$ の条件でホットプレスして、相対密度 $98.2\ \%$ の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が $180\ \text{mm}$ 、厚さ $5\ \text{mm}$ の円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0026] 実施例 1 のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、 Co 中に TiO_2 が分散した領域 (非 Cr 系領域) と、 $\text{Co} - \text{Cr}$ 合金中に SiO_2 が分散した領域 (Cr 系領域) とを有し、非 Cr 系領域が Cr 系領域中に点在

していることを確認した。さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、 $100\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、 $1.1\mu\text{m}^2$ であった。

[0027] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kW、Arガス圧1.5Paとし、2kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は5個であった。

[0028] (比較例1)

金属原料粉末として、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のCo粉末、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のCr粉末、酸化物原料粉末として、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の TiO_2 粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の SiO_2 粉末を用意した。次に、これらの粉末をスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、合計で1670.7g秤量した。

(ターゲット組成) : $80\text{Co} - 12\text{Cr} - 4\text{TiO}_2 - 4\text{SiO}_2$ (mol %)

そして秤量した粉末を粉砕媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。このようにして得た混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度 1050°C 、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度98.5%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0029] 比較例1のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co-Cr合金中に TiO_2 と SiO_2 が分散していることを確認した。さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、 $100\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画

像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、
2. $1 \mu\text{m}^2$ と、実施例1に比べて酸化物が粗大化するという結果になった。

[0030] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1 kW、Arガス圧1.5 Paとし、2 kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000 nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は13個と実施例1に比べて、パーティクル数が多かった。

[0031] (実施例2)

金属原料粉末として、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ のCo粉末、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のCr粉末、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ のPt粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の TiO_2 粉末、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の SiO_2 粉末、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ の Cr_2O_3 粉末を用意した。そして、混合粉Aと混合粉Bを作製するために、それぞれ以下の組成比で各2000 g秤量した。

(混合粉A) : 68.15 Co - 22.29 Pt - 4.78 TiO_2 - 4.78 Cr_2O_3 (mol %)

(混合粉B) : 59.68 Co - 32.26 Cr - 8.06 SiO_2 (mol %)

そして秤量した粉末をそれぞれ粉碎媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。その後、混合粉Aのみをカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1000°C、保持時間2時間、加圧力30 MPaの条件で、ホットプレスして焼結体(焼結体A)を得た。その後、この焼結体をジョークラッシャーと石臼型粉碎機を用いて粉碎した後、目開きが $38 \mu\text{m}$ と $106 \mu\text{m}$ の篩を用いて篩分し、粒径が $38 \sim 106 \mu\text{m}$ の焼結体粉Aを得た。

[0032] 次に焼結体粉Aと混合粉Bとをスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、焼結体粉Aを1550.6 g、混合粉Bを550

． 6 g それぞれ秤量した。

(ターゲット組成) : $65\text{Co}-12\text{Cr}-14\text{Pt}-3\text{TiO}_2-3\text{SiO}_2-3\text{Cr}_2\text{O}_3$ (mol%)

そして秤量した粉末をボール容量約7リットルの遊星運動型ミキサーに投入し、20分間混合して、二次焼結体作製用の混合粉を得た。このようにして得た二次焼結体作製用の混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1100℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度97.9%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0033] 実施例2のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co-Pt中にTiO₂とCr₂O₃が分散した領域(非Cr系領域)と、Co-Cr合金中にSiO₂が分散した領域(Cr系領域)とを有し、非Cr系領域がCr系領域中に点在していることを確認した。さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、100μm×75μmの視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、1.4μm²であった。

[0034] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kw、Arガス圧1.5Paとし、2kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は3個であった。

[0035] (実施例3)

金属原料粉末として、平均粒径3μmのCo粉末、平均粒径5μmのCr粉末、平均粒径2μmのPt粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径1μmのTiO₂粉末、平均粒径1μmのSiO₂粉末、平均粒径3μmの

Cr_2O_3 粉末を用意した。そして、混合粉Aと混合粉Bを作製するために、それぞれ以下の組成比で各2000g秤量した。

(混合粉A) : 81.76Co-9.12Pt-4.56 TiO_2 -4.56 Cr_2O_3 (mol%)

(混合粉B) : 32.75Co-35.09Cr-23.39Pt-8.77 SiO_2 (mol%)

そして秤量した粉末をそれぞれ粉砕媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。その後、混合粉Aのみをカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1000℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件で、ホットプレスして焼結体(焼結体A)を得た。その後、この焼結体をジョークラッシャーと石臼型粉砕機を用いて粉砕した後、目開きが38 μm と106 μm の篩を用いて篩分し、粒径が38~106 μm の焼結体粉Aを得た。

[0036] 次に焼結体粉Aと混合粉Bとをスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、焼結体粉Aを1312.0g、混合粉Bを788.0gそれぞれ秤量した。

(ターゲット組成) : 65Co-12Cr-14Pt-3 TiO_2 -3 SiO_2 -3 Cr_2O_3 (mol%)

そして秤量した粉末をボール容量約7リットルの遊星運動型ミキサーに投入し、20分間混合して、二次焼結体作製用の混合粉を得た。このようにして得た二次焼結体作製用の混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1100℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度97.6%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0037] 実施例3のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co-Pt中に TiO_2 と Cr_2O_3 が分散した領域(非Cr系領域)と、Co-Cr-Pt合金中に SiO_2 が分散した領域(Cr系領域)とを有し、非Cr系領域

がCr系領域中に点在していることを確認した。実施例3のターゲットの組織写真を、図1に示す。図1において、太枠内がCo-Pt-TiO₂-Cr₂O₃（非Cr系領域）であり、太枠外がCo-Cr-Pt-SiO₂（Cr系領域）である。

さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、100 μm × 75 μmの視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、1.5 μm²であった。

[0038] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1 kW、Arガス圧1.5 Paとし、2 kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000 nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は2個であった。

[0039] （比較例2）

金属原料粉末として、平均粒径3 μmのCo粉末、平均粒径5 μmのCr粉末、平均粒径2 μmのPt粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径1 μmのTiO₂粉末、平均粒径1 μmのSiO₂粉末、平均粒径3 μmのCr₂O₃粉末を用意した。次に、これらの粉末をスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、合計で2100.0 g秤量した。

（ターゲット組成）：65Co-12Cr-14Pt-3TiO₂-3SiO₂-3Cr₂O₃（mol%）

そして秤量した粉末を粉碎媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。このようにして得た混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1100℃、保持時間2時間、加圧力30 MPaの条件でホットプレスして、相対密度98.6%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180 mm、厚さ5 mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0040] 比較例2のスputタリングターゲットの組織を観察したところ、Co-Cr-Pt合金中にTiO₂とSiO₂とCr₂O₃が分散していることを確認した。さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、100μm×75μmの視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、2.3μm²と、実施例2、3に比べて酸化物が粗大化するという結果になった。

[0041] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスputタ装置に取り付けてスputタリングを行った。スputタ条件は、スputタパワー1kw、Arガス圧1.5Paとし、2kWhrのプレ・スputタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000nmでスputタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は15個と実施例2、3に比べて、パーティクル数が多かった。

[0042] (比較例3)

金属原料粉末として、平均粒径3μmのCo粉末、平均粒径5μmのCr粉末、平均粒径2μmのPt粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径1μmのTiO₂粉末、平均粒径1μmのSiO₂粉末、平均粒径3μmのCr₂O₃粉末を用意した。そして、混合粉Aと混合粉Bを作製するために、それぞれ以下の組成比で各2000g秤量した。

(混合粉A) : 81.76Co-9.12Pt-4.56TiO₂-4.56Cr₂O₃ (mol%)

(混合粉B) : 32.75Co-35.09Cr-23.39Pt-8.77SiO₂ (mol%)

そして秤量した粉末をそれぞれ粉碎媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。その後、混合粉Aのみをカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1000℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件で、ホットプレスして焼結

体（焼結体A）を得た。その後、この焼結体をジョークラッシャーと石臼型粉砕機を用いて粉砕した後、気流分級機を用いて分級し、平均粒径が $18\mu\text{m}$ の焼結体粉Aを得た。

[0043] 次に焼結体粉Aと混合粉Bとをスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、焼結体粉Aを 1312.0g 、混合粉Bを 788.0g それぞれ秤量した。

（ターゲット組成）： $65\text{Co}-12\text{Cr}-14\text{Pt}-3\text{TiO}_2-3\text{SiO}_2-3\text{Cr}_2\text{O}_3$ （mol%）

そして秤量した粉末をボール容量約7リットルの遊星運動型ミキサーに投入し、20分間混合して、二次焼結体作製用の混合粉を得た。このようにして得た二次焼結体作製用の混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度 1100°C 、保持時間2時間、加圧力 30MPa の条件でホットプレスして、相対密度97.6%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が 180mm 、厚さ 5mm の円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0044] 比較例3のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、 Co-Pt 中に TiO_2 と Cr_2O_3 が分散した領域（非Cr系領域）と、 Co-Cr-Pt 合金中に SiO_2 が分散した領域（Cr系領域）とが、明確に分離して確認できない組織になっていた。

さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、 $100\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、 $2.1\mu\text{m}^2$ であった。実施例2、3に比べて酸化物が粗大化するという結果になった。

[0045] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー 1kw 、Arガス圧 1.5Pa とし、 2kWh のプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚 1000nm でスパッタした。そして、基板上へ

付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は10個と実施例2、3に比べて、パーティクル数が多かった。

[0046] (比較例4)

金属原料粉末として、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のCo粉末、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のCr粉末、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のPt粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の TiO_2 粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の SiO_2 粉末、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の Cr_2O_3 粉末を用意した。そして、混合粉Aと混合粉Bを作製するために、それぞれ以下の組成比で各2000g秤量した。

(混合粉A) : 75.34Co-16.44Pt-4.11 SiO_2 -4.11 Cr_2O_3 (mol%)

(混合粉B) : 37.04Co-44.44Cr-7.41Pt-11.11 TiO_2 (mol%)

そして秤量した粉末をそれぞれ粉砕媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。その後、混合粉Aのみをカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1100℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件で、ホットプレスして焼結体(焼結体A)を得た。その後、この焼結体をジョークラッシャーと石臼型粉砕機を用いて粉砕した後、目開きが $38\mu\text{m}$ と $106\mu\text{m}$ の篩を用いて篩分し、粒径が $38\sim 106\mu\text{m}$ の焼結体粉Aを得た。

[0047] 次に焼結体粉Aと混合粉Bとをスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、焼結体粉Aを1619.9g、混合粉Bを480.1gそれぞれ秤量した。

(ターゲット組成) : 65Co-12Cr-14Pt-3 TiO_2 -3 SiO_2 -3 Cr_2O_3 (mol%)

そして秤量した粉末をボール容量約7リットルの遊星運動型ミキサーに投入し、20分間混合して、二次焼結体作製の混合粉を得た。このようにして得た二次焼結体作製の混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中

、温度1000℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度98.1%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0048] 比較例4のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co-Pt中にSiO₂とCr₂O₃が分散した領域と、Co-Cr-Pt合金中にTiO₂が分散した領域とを有し、Co-Pt中にSiO₂とCr₂O₃が分散した領域がCo-Cr-Pt合金中にTiO₂が分散した領域中に点在していることを確認した。

さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、100μm×75μmの視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、2.6μm²であった。実施例2、3に比べて酸化物が粗大化するという結果になった。

[0049] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kw、Arガス圧1.5Paとし、2kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は18個と実施例2、3に比べて、パーティクル数が多かった。

[0050] (実施例4)

金属原料粉末として、平均粒径3μmのCo粉末、平均粒径5μmのCr粉末、平均粒径2μmのPt粉末、平均粒径10μmのB粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径1μmのTiO₂粉末、平均粒径1μmのSiO₂粉末を用意した。そして、混合粉Aと混合粉Bを作製するために、それぞれ以下の組成比で各2000g秤量した。

(混合粉A) : 80.96Co-9.52Pt-9.52TiO₂ (mol%)

)

(混合粉B) : 53.45 Co-20.69 Cr-13.79 Pt-5.17 B-6.9 SiO₂ (mol%)

そして秤量した粉末をそれぞれ粉砕媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。その後、混合粉Aのみをカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1000℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件で、ホットプレスして焼結体(焼結体A)を得た。その後、この焼結体をジョークラッシャーと石臼型粉砕機を用いて粉砕した後、目開きが38μmと106μmの篩を用いて篩分し、粒径が38~106μmの焼結体粉Aを得た。

[0051] 次に焼結体粉Aと混合粉Bとをスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、焼結体粉Aを1217.8g、混合粉Bを882.2gそれぞれ秤量した。

(ターゲット組成) : 65 Co-12 Cr-12 Pt-3 B-4 TiO₂-4 SiO₂ (mol%)

そして秤量した粉末をボール容量約7リットルの遊星運動型ミキサーに投入し、20分間混合して、二次焼結体作製用の混合粉を得た。このようにして得た二次焼結体作製用の混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1000℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度96.5%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0052] 実施例4のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co-Pt中にTiO₂が分散した領域(非Cr系領域)と、Co-Cr-Pt-B合金中にSiO₂が分散した領域(Cr系領域)とを有し、非Cr系領域がCr系領域中に点在していることを確認した。

さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、100μm×75μmの視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影され

た組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、 $1.8 \mu\text{m}^2$ であった。

[0053] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1 kW、Arガス圧1.5 Paとし、2 kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000 nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は6個であった。

[0054] (比較例5)

金属原料粉末として、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ のCo粉末、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のCr粉末、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ のPt粉末、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のB粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の TiO_2 粉末、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の SiO_2 粉末を用意した。次に、これらの粉末をスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、合計で2100.0 g秤量した。

(ターゲット組成) : 65 Co - 12 Cr - 12 Pt - 3 B - 4 TiO_2 - 4 SiO_2 (mol%)

そして秤量した粉末を粉碎媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。このようにして得た混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度 1000°C 、保持時間2時間、加圧力30 MPaの条件でホットプレスして、相対密度96.2%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180 mm、厚さ5 mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0055] 比較例5のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co-Cr-Pt-B合金中に TiO_2 と SiO_2 が分散していることを確認した。さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、 $100 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$ の視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、 $2.5 \mu\text{m}^2$ と、実施例4に比べて酸化物が粗大化するという結果

になった。

[0056] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1 kW、Arガス圧1.5 Paとし、2 kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000 nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は19個と実施例4に比べて、パーティクル数が多かった。

[0057] (実施例5)

金属原料粉末として、平均粒径3 μm のCo粉末、平均粒径5 μm のCr粉末、平均粒径2 μm のPt粉末、平均粒径10 μm のRu粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径1 μm のTiO₂粉末、平均粒径1 μm のSiO₂粉末、平均粒径3 μm のCr₂O₃粉末を用意した。そして、混合粉Aと混合粉Bを作製するために、それぞれ以下の組成比で各2000 g秤量した。

(混合粉A) : 89.29 Co - 10.71 TiO₂ (mol%)

(混合粉B) : 54.16 Co - 16.67 Cr - 13.89 Pt - 6.94 Ru - 4.17 SiO₂ - 4.17 Cr₂O₃ (mol%)

そして秤量した粉末をそれぞれ粉碎媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。その後、混合粉Aのみをカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1000°C、保持時間2時間、加圧力30 MPaの条件で、ホットプレスして焼結体(焼結体A)を得た。その後、この焼結体をジョークラッシャーと石臼型粉碎機を用いて粉碎した後、目開きが38 μm と106 μm の篩を用いて篩分し、粒径が38~106 μm の焼結体粉Aを得た。

[0058] 次に焼結体粉Aと混合粉Bとをスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、焼結体粉Aを465.5 g、混合粉Bを1634.5 gそれぞれ秤量した。

(ターゲット組成) : $64\text{Co}-12\text{Cr}-10\text{Pt}-5\text{Ru}-3\text{TiO}_2-3\text{SiO}_2-3\text{Cr}_2\text{O}_3$ (mol%)

そして秤量した粉末をボール容量約7リットルの遊星運動型ミキサーに投入し、20分間混合して、二次焼結体作製の混合粉を得た。このようにして得た二次焼結体作製の混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1100℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度98.8%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0059] 実施例5のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co中にTiO₂が分散した領域(非Cr系領域)と、Co-Cr-Pt-Ru合金中にSiO₂とCr₂O₃が分散した領域(Cr系領域)とを有し、非Cr系領域がCr系領域中に点在していることを確認した。

さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、100μm×75μmの視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、1.1μm²であった。

[0060] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kw、Arガス圧1.5Paとし、2kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は2個であった。

[0061] (比較例6)

金属原料粉末として、平均粒径3μmのCo粉末、平均粒径5μmのCr粉末、平均粒径2μmのPt粉末、平均粒径10μmのRu粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径1μmのTiO₂粉末、平均粒径1μmのSiO₂粉末、平均粒径3μmのCr₂O₃粉末を用意した。次に、これらの粉末

をスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、合計で2100.0g秤量した。

(ターゲット組成) : $64\text{Co} - 12\text{Cr} - 10\text{Pt} - 5\text{Ru} - 3\text{TiO}_2 - 3\text{SiO}_2 - 3\text{Cr}_2\text{O}_3$ (mol%)

そして秤量した粉末を粉碎媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。このようにして得た混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1100℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度98.9%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0062] 比較例6のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、 $\text{Co}-\text{Cr}-\text{Pt}-\text{Ru}$ 合金中に TiO_2 と SiO_2 と Cr_2O_3 が分散していることを確認した。さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、 $100\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、 $2.0\mu\text{m}^2$ と、実施例5に比べて酸化物が粗大化するという結果になった。

[0063] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kw、Arガス圧1.5Paとし、2kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は12個と実施例5に比べて、パーティクル数が多かった。

[0064] (実施例6)

金属原料粉末として、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のCo粉末、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のCr粉末、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のPt粉末、酸化物原料粉末として、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の TiO_2 粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の SiO_2 粉末、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の B_2O_3

粉末を用意した。そして、混合粉Aと混合粉Bを作製するために、それぞれ以下の組成比で各2000g秤量した。

(混合粉A) : 89.29Co-10.71TiO₂ (mol%)

(混合粉B) : 61.11Co-16.67Cr-13.89Pt-4.17SiO₂-4.17B₂O₃ (mol%)

そして秤量した粉末をそれぞれ粉砕媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。その後、混合粉Aのみをカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1000℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件で、ホットプレスして焼結体(焼結体A)を得た。その後、この焼結体をジョークラッシャーと石臼型粉砕機を用いて粉砕した後、目開きが38μmと106μmの篩を用いて篩分し、粒径が38~106μmの焼結体粉Aを得た。

[0065] 次に焼結体粉Aと混合粉Bとをスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、焼結体粉Aを471.4g、混合粉Bを1528.6gそれぞれ秤量した。

(ターゲット組成) : 69Co-12Cr-10Pt-3TiO₂-3SiO₂-3B₂O₃ (mol%)

そして秤量した粉末をボール容量約7リットルの遊星運動型ミキサーに投入し、20分間混合して、二次焼結体作製用の混合粉を得た。このようにして得た二次焼結体作製用の混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度850℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度98.3%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0066] 実施例6のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co中にTiO₂が分散した領域(非Cr系領域)と、Co-Cr-Pt合金中にSiO₂とB₂O₃が分散した領域(Cr系領域)とを有し、非Cr系領域がCr系領域中に点在していることを確認した。

さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、 $100\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、 $1.9\mu\text{m}^2$ であった。

[0067] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kW、Arガス圧1.5Paとし、2kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は6個であった。

[0068] (比較例7)

金属原料粉末として、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のCo粉末、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のCr粉末、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のPt粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の TiO_2 粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の SiO_2 粉末、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の B_2O_3 粉末を用意した。次に、これらの粉末をスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、合計で2000.0g秤量した。

(ターゲット組成) : $69\text{Co} - 12\text{Cr} - 10\text{Pt} - 3\text{TiO}_2 - 3\text{SiO}_2 - 3\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%)

そして秤量した粉末を粉碎媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。このようにして得た混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度 850°C 、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度98.7%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0069] 比較例7のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co-Cr-Pt合金中に TiO_2 と SiO_2 と B_2O_3 が分散していることを確認した。さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、 $100\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影され

た組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、 $3.1 \mu\text{m}^2$ と、実施例6に比べて酸化物が粗大化するという結果になった。

[0070] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1 kW、Arガス圧1.5 Paとし、2 kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000 nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は18個と実施例6に比べて、パーティクル数が多かった。

[0071] (実施例7)

金属原料粉末として、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ のCo粉末、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のCr粉末、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ のPt粉末、酸化物原料粉末として、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の TiO_2 粉末、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の SiO_2 粉末、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ のMnO粉末を用意した。そして、混合粉Aと混合粉Bを作製するために、それぞれ以下の組成比で各2000 g秤量した。

(混合粉A) : 89.29 Co - 10.71 TiO_2 (mol %)

(混合粉B) : 61.10 Co - 16.67 Cr - 13.89 Pt - 2.78 SiO_2 - 5.56 MnO (mol %)

そして秤量した粉末をそれぞれ粉碎媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。その後、混合粉Aのみをカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度1000°C、保持時間2時間、加圧力30 MPaの条件で、ホットプレスして焼結体(焼結体A)を得た。その後、この焼結体をジョークラッシャーと石臼型粉碎機を用いて粉碎した後、目開きが $38 \mu\text{m}$ と $106 \mu\text{m}$ の篩を用いて篩分し、粒径が $38 \sim 106 \mu\text{m}$ の焼結体粉Aを得た。

[0072] 次に焼結体粉Aと混合粉Bとをスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、焼結体粉Aを470.2 g、混合粉Bを1529

． 8 g それぞれ秤量した。

(ターゲット組成) : $69\text{Co}-12\text{Cr}-10\text{Pt}-3\text{TiO}_2-2\text{SiO}_2-4\text{MnO}$ (mol%)

そして秤量した粉末をボール容量約7リットルの遊星運動型ミキサーに投入し、20分間混合して、二次焼結体作製の混合粉を得た。このようにして得た二次焼結体作製の混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度950℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度98.2%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0073] 実施例7のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co中に TiO_2 が分散した領域(非Cr系領域)と、Co-Cr-Pt合金中に SiO_2 とMnOが分散した領域(Cr系領域)とを有し、非Cr系領域がCr系領域中に点在していることを確認した。

さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、 $100\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、 $1.6\mu\text{m}^2$ であった。

[0074] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kw、Arガス圧1.5Paとし、2kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は6個であった。

[0075] (比較例8)

金属原料粉末として、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のCo粉末、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のCr粉末、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のPt粉末を用意し、酸化物原料粉末として、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の TiO_2 粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の SiO_2 粉末、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の

MnO粉末を用意した。次に、これらの粉末をスパッタリングターゲット全体の組成が下記の組成比となるように、合計で2000.0g秤量した。

(ターゲット組成) : 69Co-12Cr-10Pt-3TiO₂-2SiO₂-4MnO (mol%)

そして秤量した粉末を粉砕媒体のジルコニアボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、20時間回転させて混合した。このようにして得た混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度950℃、保持時間2時間、加圧力30MPaの条件でホットプレスして、相対密度98.7%の焼結体を得た。さらに、この焼結体を旋盤で切削加工して、直径が180mm、厚さ5mmの円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0076] 比較例8のスパッタリングターゲットの組織を観察したところ、Co-Cr-Pt合金中にTiO₂とSiO₂とMnOが分散していることを確認した。さらに、ターゲット組織面上の任意に選んだ8箇所において、100μm×75μmの視野サイズでターゲット研磨面の組織を撮影し、その撮影された組織写真を画像処理ソフトで二値化し、酸化物一粒子当たりの平均面積を求めたところ、2.9μm²と、実施例6に比べて酸化物が粗大化するという結果になった。

[0077] 次に、このターゲットをDCマグネトロンスパッタ装置に取り付けてスパッタリングを行った。スパッタ条件は、スパッタパワー1kw、Arガス圧1.5Paとし、2kWhrのプレ・スパッタを実施した後、4インチ径のシリコン基板上へ目標膜厚1000nmでスパッタした。そして、基板上へ付着したパーティクルの個数をパーティクルカウンタで測定した。その結果、シリコン基板上のパーティクル数は13個と実施例6に比べて、パーティクル数が多かった。

[0078]

[表1]

	ターゲット組成 (mol%)	混合粉A (mol%)	混合粉B (mol%)	流結体粉Aの粒径 (μm)	酸化物の平均面積 (μm^2)	バーティカル数 (個)
実施例1	80Co-12Cr-4TiO ₂ -4SiO ₂	90.5Co-9.5TiO ₂	72.38Co-20.73Cr-6.91SiO ₂	50-150	1.1	5
比較例1	80Co-12Cr-4TiO ₂ -4SiO ₂	-	80Co-12Cr-4TiO ₂ -4SiO ₂	-	2.1	13
実施例2	65Co-12Cr-14Pt-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3Cr ₂ O ₃	68.15Co-22.28Pt-4.78TiO ₂ -4.78Cr ₂ O ₃	59.68Co-32.26Cr-8.06SiO ₂	38-106	1.4	3
実施例3	65Co-12Cr-14Pt-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3Cr ₂ O ₃	81.76Co-9.12Pt-4.56TiO ₂ -4.56Cr ₂ O ₃	32.75Co-35.08Cr-23.39Pt-8.77SiO ₂	38-106	1.5	2
比較例2	65Co-12Cr-14Pt-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3Cr ₂ O ₃	-	65Co-12Cr-14Pt-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3Cr ₂ O ₃	-	2.3	15
比較例3	65Co-12Cr-14Pt-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3Cr ₂ O ₃	81.76Co-9.12Pt-4.56TiO ₂ -4.56Cr ₂ O ₃	32.75Co-35.08Cr-23.39Pt-8.77SiO ₂	18	2.1	10
比較例4	65Co-12Cr-14Pt-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3Cr ₂ O ₃	75.34Co-16.44Pt-4.11SiO ₂ -4.11Cr ₂ O ₃	37.04Co-44.44Cr-7.41Pt-11.11TiO ₂	38-106	2.6	18
実施例4	65Co-12Cr-12Pt-3B-4TiO ₂ -4SiO ₂	80.96Co-9.52Pt-9.52TiO ₂	53.45Co-20.69Cr-13.78Pt-5.17B-6.88SiO ₂	38-106	1.8	6
比較例5	65Co-12Cr-12Pt-3B-4TiO ₂ -4SiO ₂	-	65Co-12Cr-12Pt-3B-4TiO ₂ -4SiO ₂	-	2.5	19
実施例5	64Co-12Cr-10Pt-5Ru-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3Cr ₂ O ₃	88.29Co-10.71TiO ₂	54.18Co-16.67Cr-13.69Pt-6.94Ru-4.17SiO ₂ -4.17Cr ₂ O ₃	38-106	1.1	2
比較例6	64Co-12Cr-10Pt-5Ru-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3Cr ₂ O ₃	-	64Co-12Cr-10Pt-5Ru-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3Cr ₂ O ₃	-	2.0	12
実施例6	69Co-12Cr-10Pt-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3B ₂ O ₃	89.29Co-10.71TiO ₂	61.10Co-16.67Cr-13.69Pt-4.17SiO ₂ -4.17B ₂ O ₃	38-106	1.9	6
比較例7	69Co-12Cr-10Pt-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3B ₂ O ₃	-	89Co-12Cr-10Pt-3TiO ₂ -3SiO ₂ -3B ₂ O ₃	-	3.1	18
実施例7	69Co-12Cr-10Pt-3TiO ₂ -2SiO ₂ -4MnO	89.29Co-10.71TiO ₂	61.10Co-16.67Cr-13.69Pt-2.78SiO ₂ -5.56MnO	38-106	1.6	6
比較例8	69Co-12Cr-10Pt-3TiO ₂ -2SiO ₂ -4MnO	-	89Co-12Cr-10Pt-3TiO ₂ -2SiO ₂ -4MnO	-	2.9	13

[0079] 実施例 1～7 のいずれにおいても、個々の酸化物粒子の平均面積は $2.0 \mu\text{m}^2$ 未満であり、酸化物が微細に分散していることが確認された。こうした組織構造が、スパッタリング時に発生するパーテイクル量を抑制し、成膜時の歩留まりを向上するために非常に重要な役割を有することが分かる。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明のスパッタリングターゲット及びその製造方法は、粗大な複合酸化物粒の形成を抑制し、酸化物の分散性を向上することができるので、スパッタリング時に発生するパーテイクル量を低減することを可能にし、成膜時の歩留まりを向上することができるという優れた効果を有する。したがって、グラニューラ膜を形成するためのスパッタリングターゲットとして有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 金属成分として、Cr 0.5～45 mol %、残余Coを含有し、非金属成分として、Ti酸化物を含む2種以上の酸化物を含有するスパッタリングターゲットにおいて、その組織が、Co中に少なくともTi酸化物を含む酸化物が分散した領域（非Cr系領域）と、Cr又はCo-Cr中にTi酸化物以外の酸化物が分散した領域（Cr系領域）とからなり、前記Cr系領域に前記非Cr系領域が点在していることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 金属成分として、Cr 0.5～30 mol %、Pt 0.5～30 mol %、残余Coを含有し、非金属成分として、Ti酸化物を含む2種以上の酸化物を含有するスパッタリングターゲットにおいて、その組織が、Co又はCo-Pt中に少なくともTi酸化物を含む酸化物が分散した領域（非Cr系領域）と、Co-Cr、Cr-Pt、Co-Cr-Ptのいずれか1種以上の相の中にTi酸化物以外の酸化物が分散した領域（Cr系領域）とからなり、前記Cr系領域に前記非Cr系領域が点在していることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記2種以上の酸化物（Ti酸化物を除く）が、B、Mg、Al、Si、Cr、Zr、Nb、Taから選択した1種以上の元素からなる酸化物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] スパッタリングターゲット中における酸化物が、体積比率で20%以上50%未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] さらに、金属成分として、B、Cu、Mo、Ru、Ta、Wから選択した1種以上の元素を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 金属粉とTi酸化物を含む酸化物粉とを混合した混合粉Aを真空中

又は不活性ガス雰囲気中で加圧焼結して焼結体 A を製造し、この焼結体 A を粉砕、篩分して、前記非 C r 系領域に対応する焼結体粉 A を製造する工程と、金属粉と T i 酸化物以外の酸化物粉とを混合した前記 C r 系領域に対応する混合粉 B を製造する工程と、前記焼結体粉 A と前記混合粉 B とを混合した後、これを真空中又は不活性ガス雰囲気中で加圧焼結してターゲット材となる二次焼結体を製造する工程とからなることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項7] 焼結体粉 A の粒径が 20 ～ 200 μm であることを特徴とする請求項 6 記載のスパッタリングターゲットの製造方法。