

明 細 書

発明の名称：スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明は、磁気記録媒体の磁性体薄膜、特に垂直磁気記録方式を採用したハードディスクの磁気記録媒体におけるグラニューラ膜の成膜に使用される磁性材スパッタリングターゲットに関し、スパッタリングの際にパーティクル発生の原因となる非磁性材の異常放電を抑制することができる、Co又はFeを主成分とする非磁性材粒子分散型磁性材スパッタリングターゲットに関する。

背景技術

[0002] 垂直磁気記録方式を採用するハードディスクの記録層には、強磁性金属であるCo又はFeをベースとした材料が用いられている。中でも、Co-Cr系、Co-Pt、Co-Cr-Pt系、また、Fe-Pt系などの強磁性金属を主成分とする合金と非磁性の無機材料からなる複合材料が多く用いられている。そして、このようなハードディスクなどの磁気記録媒体の磁性薄膜は、生産性の高さから、上記の材料を成分とするスパッタリングターゲットをスパッタリングして作製されることが多い。

[0003] 磁気記録媒体用スパッタリングターゲットの作製方法としては、溶解法や粉末冶金法が考えられる。どちらの手法で作製するかは、要求される特性によるため一概には言えないが、垂直磁気記録方式のハードディスクの記録層に使用される、強磁性金属を主成分とする合金と非磁性の無機物粒子からなるスパッタリングターゲットは、一般に粉末冶金法によって作製されている。これは無機物粒子を合金素地中に均一に分散させる必要があるため、溶解法では作製することが困難だからである。

[0004] 粉末冶金法として、例えば、特許文献1には、Co粉末とCr粉末とTiO₂粉末とSiO₂粉末を混合して得られた混合粉末とCo球形粉末を遊星運動型ミキサーで混合し、この混合粉をホットプレスにより成形し磁気記録媒

体用スパッタリングターゲットを得る方法が提案されている。

また、特許文献2には、Co-Cr二元系合金粉末とPt粉末とSiO₂粉末を混合して、得られた混合粉末をホットプレスすることにより、磁気記録媒体薄膜形成用スパッタリングターゲットを得る方法が提案されている。

[0005] また、特許文献3には、Co、Ptのマトリックス相と、平均粒径が0.05 μm以上7.0 μm未満の金属酸化物相からなるスパッタリングターゲットが提案され、結晶粒の成長を抑制し、低透磁率、高密度のターゲットを得て、成膜効率を上げる提案がなされている。

さらに、特許文献4には、酸化物相が形成する粒子の平均粒径を3 μm以下とすること、特許文献5には、シリカ粒子又はチタニア粒子はスパッタリングターゲットの主表面に垂直な断面において、スパッタリングターゲットの主表面に対して垂直な方向の粒径をD_n、前記主表面に平行な方向の粒径をD_pとした時に、 $2 \leq D_p / D_n$ を満たすことが記載されている。

その他、特許文献6には、ターゲット中に存在する酸化物粒子の平均粒径が1.5 μm以下であり、酸化物粒子の外周上にある任意の2点の距離の最大値を最大径とし、平行な2本の直線で同粒子を挟んだときの2直線間の距離の最小値を最小径とした場合、最大径と最小径の差が0.4 μm以下の酸化物粒子が、ターゲットの観察面において60%以上占めることが記載されている。

しかし、これらの条件では、いずれも十分ではなく、さらなる改善が求められているのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2011/089760号パンフレット

特許文献2：特開2009-1860号公報

特許文献3：特開2009-102707号公報

特許文献4：特開2009-215617号公報

特許文献5：特開2011-222086号公報

特許文献6：国際公開第2013／125469号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 一般的に、Co又はFeを主成分とする非磁性材粒子分散型スパッタリングターゲットにおいて、酸化物などの非磁性材が絶縁体であるため異常放電の原因となっている。そして、この異常放電が原因でスパッタリング中のパーティクル発生が問題となる。特に、B（ボロン）を含有した場合、スパッタリングターゲットの組織内に粗大なBを含む酸化物相が形成されると、そこを起点として異常放電が発生して、パーティクルが著しく増加するということがあった。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、非磁性材粒子として酸化物相を含有するスパッタリングターゲットにおいて、該酸化物相を融点の高い材料の形態でターゲットの組織中に存在させることにより、酸化物相の粗大化を防止することができ、スパッタリング時の非磁性材による異常放電が生じず、パーティクルの発生が少ないターゲットが得られることを見出した。
- [0009] このような知見に基づき、本発明者らは、以下の発明を提供するものである。

1) Co又はFeを主成分とする合金と、Mn及びBを含む酸化物とを含有するスパッタリングターゲットであって、前記スパッタリングターゲットの組成において、 $9 \text{ at } \% \leq \text{Mn} + \text{B} + \text{O} \leq 56 \text{ at } \%$ 、 $\text{B} \leq \text{Mn} \text{ (at } \%)$ 、 $\text{Mn} + \text{B} \leq \text{O} \text{ (at } \%)$ 、の条件を満たすことを特徴とするスパッタリングターゲット。

2) Co又はFeを主成分とする合金と、Mn、B及びX（但し、XはCo、Cr、Siから選択される一種以上の元素）を含む酸化物を含有するスパッタリングターゲットであって、前記スパッタリングターゲットの組成において、 $9 \text{ at } \% \leq \text{Mn} + \text{B} + \text{X} + \text{O} \leq 56 \text{ at } \%$ 、 $\text{B} \leq \text{Mn} + \text{X} \text{ (at } \%)$

）、 $Mn + X + B \leq 0$ （at %）、の条件を満たすことを特徴とするスパッタリングターゲット。

3）前記スパッタリングターゲットの組成において、Mn及びBを含む酸化物、又は、Mn、X及びBを含む酸化物が、各々0.1mol%以上15mol%以下含有することを特徴とする上記1）又は2）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の表面又は断面組織において、酸化物粒子の外周上にある任意の2点の距離の最大値を最大径とし、平行な2本の直線で同粒子を挟んだときの2直線間の距離の最小値を最小径とした場合、その最大径と最小径の比が0.5よりも大きい数値を示し、かつ、粒子面積が $6\mu m^2$ 以上である酸化物粒子が $1mm^2$ 視野内に平均で1個以下であることを特徴とする上記1）～3）のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

5）Pt、Ru、Ag、Pdから選択される一種以上の元素をスパッタリングターゲットの合金成分において1mol%以上50mol%以下含有することを特徴とする上記1）～4）のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

発明の効果

[0010] このように調整した本発明の非磁性材粒子分散型の磁性材スパッタリングターゲットは、スパッタリング時の非磁性材による異常放電が生ぜず、パーティクルの発生が少ないターゲットが得られる。これにより、歩留まり向上によるコスト改善効果を得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

[0011] [図1]実施例1のスパッタリングターゲット断面組織を示す図（写真）である。

[図2]比較例1のスパッタリングターゲット断面組織を示す図（写真）である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のスパッタリングターゲットは、強磁性金属であるCo又はFeを

主成分とする合金に、非磁性材料として、Mn及びBを含む酸化物粒子が分散する組織を有するものである。Co又はFeを主成分とする合金としては、Co-Cr合金、Co-Pt合金、Co-Cr-Pt合金、Fe-Pt合金などの強磁性合金が挙げられる。

非磁性材料として含有する、Mn及びBを含む酸化物粒子は、Co又はFeを主成分とする合金との濡れ性が良く、磁気記録媒体の品質の向上に有効とされる。ところが、酸化物として B_2O_3 を含む場合、融点が低いために焼結時に酸化物が溶け出して、酸化物粒子（相）が粗大化するといった問題があった。本発明者は、Bを含有する酸化物をMn-B-Oの形態として、これが融点の高い材料となることで、スパッタリングターゲット組織中に酸化物の凝集部（粗大化）を防止することができ、これにより、酸化物の凝集部に起因する異常放電を著しく抑制できるとの知見を得た。

[0013] 上記の知見に基づき、本発明のスパッタリングターゲットは、Co又はFeを主成分とする合金と、Mn及びBを含む酸化物を含有するスパッタリングターゲットであって、該スパッタリングターゲットの組成において、 $9 \text{ at} \% \leq \text{Mn} + \text{B} + \text{O} \leq 56 \text{ at} \%$ 、 $\text{B} \leq \text{Mn} (\text{at} \%)$ 、 $\text{Mn} + \text{B} \leq \text{O} (\text{at} \%)$ の条件を満たすことを特徴とする。

スパッタリングターゲットにおいて、Mn、B、Oの合計含有量が9 at %未満であると、Mn、B、Oを含むことによる垂直磁気記録媒体の良好な特性の効果が得られず、Mn、B、Oの合計含有量が56 at %を超えると、Mn-B-Oからなる酸化物相自体が粗大化してしまう。また、 $\text{B} > \text{Mn} (\text{at} \%)$ の場合、BがMn-B-Oの形態だけに留まらず、B-Oが存在することになり、焼結時にB酸化物が溶け出して、酸化物粒子（相）が粗大化してしまう。さらに、 $\text{Mn} + \text{B} > \text{O} (\text{at} \%)$ の場合、垂直磁気記録媒体の良好な特性の効果が得られない。

[0014] Bの酸化物に関し、Mnの他、X（但し、XはCo、Cr、Siから選択される一種以上の元素）を含む場合も同様、Mn-Co-B-O、Mn-Cr-B-O、Mn-Si-B-O、Mn-Co-Cr-Si-B-Oなどの

形態とすることで、 B_2O_3 よりも融点が高くなり、焼結時の溶け出しを抑制することができ、スパッタリング時の粗大粒による異常放電を低減することができる。

また、スパッタリングターゲットの組成において、 $9 \text{ at } \% \leq Mn + X + B + O \leq 56 \text{ at } \%$ 、 $B \leq Mn + X \text{ (at } \%)$ 、 $Mn + X + B \leq O \text{ (at } \%)$ の条件を満たすものである。

スパッタリングターゲットの組成において、Mn、X、B、Oの合計含有量が $9 \text{ at } \%$ 未満であると、Mn、X、B、Oを含むことによる垂直磁気記録媒体の良好な特性の効果が得られず、Mn、X、B、Oの合計含有量が $56 \text{ at } \%$ を超えると、 $Mn - X - B - O$ からなる酸化物相自体が粗大化してしまう。また、 $B > Mn + X \text{ (at } \%)$ の場合、Bが $Mn - X - B - O$ の形態だけに留まらず、 $B - O$ が存在することになり、焼結時にB酸化物が溶け出して、酸化物粒子（相）が粗大化してしまう。さらに、 $Mn + X + B > O \text{ (at } \%)$ の場合、垂直磁気記録媒体の良好な特性の効果が得られない。

[0015] また本発明は、Bを酸化物ではなく単体で表記された組成の場合も発明の適用範囲とするものである。例えば、 $Co - 40Pt - 2B - 2MnO - 4CoO \text{ (mol } \%)$ と表記される場合でも、Bは酸化物として添加されるものではないが、焼結時に、 $2B + 3CoO \rightarrow B_2O_3 + 3Co$ の反応が生じてB酸化物を形成し、このB酸化物が焼結時に溶け出し、肥大した組織が見られることがある。この場合、 $Co - 40Pt - B_2O_3 - 2MnO - CoO \text{ (mol } \%)$ と捉えて、スパッタリングターゲットにおけるMn酸化物とX酸化物（ CoO が相当）とB酸化物との組成を上記の条件を満たすように調整することが必要である。このように酸化によって B_2O_3 が形成される場合も、酸化後のスパッタリングターゲットの組成が本発明に規定する範囲に含まれるものであれば、発明の適用範囲とするものである。

[0016] 上述した、Mn及びBを含む酸化物、あるいは、Mn、X及びBを含む酸化物の含有量は、スパッタリングターゲットの組成において、各々 $0.1 \text{ mol } \%$ 以上 $15 \text{ mol } \%$ 以下とするのが好ましい。 $0.1 \text{ mol } \%$ 未満であ

ると、含有効果が殆ど見られず、15mol%超であると、多すぎて所望の効果が得られない。なお、Mn-Si-B-O形態の中には、 B_2O_3 よりも融点が高いものの、低融点となる組成域があることから、焼結時に近接粒子同士が溶け出して、粗大化する可能性がある。したがって、Si酸化物は10mol%以下、さらには、6mol%以下とするのが望ましい。

[0017] 本発明のスパッタリングターゲットは、ターゲット表面又は断面組織において、酸化物粒子の外周上にある任意の2点の距離の最大値を最大径とし、平行な2本の直線で同粒子を挟んだときの2直線間の距離の最小値を最小径とした場合、その最大径と最小径の比が0.5よりも大きい数値を示し、かつ、粒子面積が $6\mu m^2$ 以上である酸化物粒子が $1mm^2$ 視野内に平均1個未満であることを特徴とする。なお、本願発明のスパッタリングターゲットにおける全ての酸化物粒子が、前記最大径と最小径の比が0.5よりも大きい数値を示すものではない。

焼結時にB酸化物が溶け出して、酸化物相が粗大化してしまうサイズとして、粒子面積が $6\mu m^2$ 以上であると、パーティクル数の増加に大きな影響があり、また、

酸化物粒子の形状が細長く連なった粒子であると、脱粒しにくく放電異常を起こしにくい、酸化物粒子の径上が円形や正方形に近い（つまり、最大径と最小径の比が0.5よりも大きい数値を示す）と、パーティクル数増加に大きな影響がある。

スパッタリングターゲットの組織観察は、ターゲット表面を研磨し、電子顕微鏡（視野 $1mm^2$ ）にて、任意の5箇所について行う。その顕微鏡像をPC画面に映し出し、画像解析処理（二値化処理）して、酸化物粒子（黒い部分）の輪郭を明確にした上で、所定のサイズの酸化物粒子の個数を計数して、その平均個数を求める。

[0018] 本発明のスパッタリングターゲットは、磁性金属として、Co-Cr系合金、Co-Pt系合金、Co-Cr-Pt系合金などのCo系合金、あるいは、Fe-Pt系合金などのFe系合金が有効であり、例えば、Ptが1m

○ 1%以上50m○ 1%以下、残部C○及び不可避免の不純物からなるC○-Pt系合金、Crが10m○ 1%以上50m○ 1%以下、Ptが5m○ 1%を超え50m○ 1%以下、残部C○及び不可避免不純物から成るC○-Cr-Pt合金、Ptが1m○ 1%を超え50m○ 1%以下、残部Fe及び不可避免の不純物からなるFe系合金を用いることができる。さらに磁気記録媒体としての特性を向上させるために、Pt、Ru、Ag、Pdから選択される一種以上の元素をスパッタリングターゲットの合金成分において1m○ 1%以上50m○ 1%以下含有することが好ましい。これらは必要に応じて添加される元素であり、前記添加量は、添加の効果を発揮させるための有効量である。

[0019] 本発明のスパッタリングターゲットは、粉末冶金法により作製することができる。粉末冶金法の場合、C○、Fe、Ptなどの金属原料粉と、MnOなどの非磁性材原料粉、また必要に応じて、Agなどの添加金属粉を用意する。原料の粒度は、金属粉で平均粒径10μm以下、非磁性材粉で5μm以下のものを用いることが望ましい。非磁性材原料粉はできるだけ球状に近い方が、本発明の微細組織を達成しやすい。また、各金属元素の粉末の代わりにこれら金属の合金粉末を用意してもよい。なお、粉末の粒径はレーザー回折式粒度分布計で測定することができる。

[0020] 本発明において重要なのは、焼結時にB酸化物のような融点の低い酸化物原料が溶け出して酸化物相が粗大化しないようにすることであり、融点の高い酸化物(MnBO₃、Mn₃B₂O₆など)を事前に作製し、これを原料粉として用いることである。MnBO₃粉末については、例えば、Mn₂O₃粉末とB₂O₃粉末とを混合、合成、粉砕したものを使用することができる。但し、MnBO₃粉は、化学量論比よりも、Mnリッチ、Bリッチ、酸素リッチなMnBO₃粉となる場合がある。その場合は、作製したMnBO₃粉のMnとB組成を、混合、合成、粉砕したロット毎に分析し、所定のターゲット組成になるよう秤量値を決めることが好ましい。また、その際、所望の組成を得るための調整用として、少量のC○O粉、Mn粉、C○B粉等を用いるのが好

ましい。 $\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 粉末については、例えば、 MnO 粉末と B_2O_3 粉末とを混合、合成、粉碎したものを使用することができる。但し、 $\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 粉末は、 MnBO_3 粉末と同様に、化学量論比よりも、 Mn リッチ、 B リッチ、酸素リッチな $\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 粉となる場合があるため、作製した $\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 粉の Mn と B 組成を、混合、合成、粉碎したロット毎に分析し、所定のターゲット組成になるよう秤量値を決めることが好ましい。また、その際、所望の組成を得るための調整用として、少量の CoO 粉、 Mn 粉、 CoB 粉等を用いるのが好ましい。次に、これらの金属粉末や非磁性材原料粉末などを所望の組成になるように秤量し、ボールミル等の公知の手法を用いて粉碎を兼ねて混合する。混合時間を短縮して生産性を高めるためには、高エネルギーボールミルを用いることが好ましい。

[0021] 以上のように得られる混合粉をホットプレスや熱間静水圧プレスを用いて焼結を行う。ターゲットの成分組成にもよるが、上記原料の混合条件、焼結条件の設定により、密度が十分に高くなり、かつ、非磁性材粒子が金属相中に微細に分散する条件を見出して、その製造条件を固定すれば、常時そのような非磁性材粒子が分散した焼結体ターゲットを得ることができる。

実施例

[0022] 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。

[0023] (実施例1)

金属原料粉末として、平均粒径 $4\mu\text{m}$ の Co 粉末、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の Pt 粉末を、非磁性材粉末として、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の Cr_2O_3 粉末、平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ の MnBO_3 粉末、平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の SiO_2 粉末、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の CoO 粉末を用意した。 MnBO_3 粉末については、予め Mn_2O_3 粉末、 B_2O_3 粉末を混合、合成、粉碎したものを使用した。そして、これらの粉末を以下の組成比で 1500g 秤量した。

組成 (mol %) : $\text{Co} - 2\text{O} - \text{Pt} - 2\text{B}_2\text{O}_3 - 2\text{CoO} - 2\text{Cr}_2\text{O}_3 - 4\text{MnO} - \text{SiO}_2$

なお、この酸化物成分の組成は、 $\text{Mn} : 3.2 \text{ at } \%$ 、 X として $\text{Co} : 1.6 \text{ at } \%$ 及び $\text{Cr} : 3.2 \text{ at } \%$ 及び $\text{Si} : 0.8 \text{ at } \%$ 、 $\text{B} : 3.2 \text{ at } \%$ 、 $\text{O} : 16.1 \text{ at } \%$ である。

[0024] 次に、秤量した粉末を粉砕媒体のタングステン合金ボールと共に容量10リットルのボールミルポットに封入し、120時間回転させて混合した。このようにして得られた混合粉をカーボン製の型に充填し、真空雰囲気中、温度 980°C 、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を得た。さらにこれを旋盤で切削加工して直径が180mm、厚さが4mmの円盤状スパッタリングターゲットを得た。

[0025] このターゲット表面を研磨し、任意の5箇所を電子顕微鏡で観察した結果、 1mm^2 視野を内に、最大径と最小径の比が0.5よりも大きい数値を示し、かつ、粒子面積が $6\mu\text{m}^2$ 以上の酸化物粒子は平均で0.5個であった。なお、酸化物粒子の最大径、最小径、粒子面積を算出するにあたっては、図1に示すように、顕微鏡像をPC画面に映し出し、画像解析処理（二値化処理）して、酸化物粒子（黒い部分）の輪郭を明確にした上で、これらを算出した。

[0026] 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1.2kW、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ーで測定した。このときのシリコン基板上のパーティクル数は7個であった。なお、スパッタリングしない場合でも、パーティクルカウンターで測定すると、シリコン基板上にパーティクル数が4～6個とカウントされる場合があるので、本実施例のパーティクル数7個は、極めて少ないレベルにあると言える。

[0027] （比較例1）

金属原料粉末として、平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ の Co 粉末、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の Pt 粉末、非磁性材粉末として、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の Cr_2O_3 粉末、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の B_2O_3 粉末、平均粒径 $1.2\ \mu\text{m}$ の MnO 粉末、平均粒径 $0.7\ \mu\text{m}$ の SiO_2 粉末を用意した。そして、これらの粉末を以下の組成比で $1500\ \text{g}$ 秤量した。

組成 (mol %) : $\text{Co} - 20\ \text{Pt} - 5\ \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - 3\ \text{MnO} - \text{SiO}_2$

なお、この酸化物成分の組成は、 $\text{Mn} : 2.3\ \text{at} \%$ 、 X として $\text{Cr} : 1.6\ \text{at} \%$ 及び $\text{Si} : 0.8\ \text{at} \%$ 、 $\text{B} : 7.8\ \text{at} \%$ 、 $\text{O} : 17.8\ \text{at} \%$ である。

[0028] 次に、秤量した粉末を粉砕媒体のタングステン合金ボールと共に容量 $10\ \text{リットル}$ のボールミルポットに封入し、 120 時間回転させて混合した。このようにして得られた混合粉をカーボン製の型に充填し、実施例 1 と同様に、真空雰囲気中、温度 980°C 、保持時間 2 時間、加圧力 $30\ \text{MPa}$ でホットプレスして焼結体を得た。さらにこれを旋盤で切削加工して直径が $180\ \text{mm}$ 、厚さが $4\ \text{mm}$ の円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0029] このターゲット表面を研磨し、任意の 5 箇所を電子顕微鏡で観察した結果、 $1\ \text{mm}^2$ 視野内に、最大径と最小径の比が 0.5 よりも大きい数値を示し、かつ、粒子面積が $6\ \mu\text{m}^2$ 以上の酸化物粒子は平均で 3.0 個であった。なお、酸化物粒子の最大径、最小径、粒子面積を算出するにあたっては、実施例 1 と同様の方法で算出した。

[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 $1.2\ \text{kW}$ 、 Ar ガス圧 $1.5\ \text{Pa}$ とし、 $2\ \text{kWh}$ 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 $1000\ \text{nm}$ 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ーで測定した。このときのシリコン基板上のパーティクル数は 35 個であった。

[0031] (実施例 2)

金属原料粉末として、平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ の Co 粉末、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の Pt 粉末、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の Ru 粉末、平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ の Mn 粉末、非磁性材粉末として、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の CrBO_3 粉末、平均粒径 $1.2\ \mu\text{m}$ の MnBO_3 粉末、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の TiO_2 粉末を用意した。 MnBO_3 粉末については、予め、 Mn_2O_3 粉末と B_2O_3 粉末を混合、合成、粉碎したものを使用した。また CrBO_3 粉末についても同様と使用した。なお、このとき MnBO_3 粉や CrBO_3 粉を用いることに伴う酸素量の調整用として Mn 粉末や Cr 粉末をごく少量使用した。そして、これらの粉末を以下の組成比で 1500g 秤量した。

組成 (mol%) : $\text{Co} - 22\text{Pt} - 5\text{Ru} - 4\text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{Cr}_2\text{O}_3 - 3\text{MnO} - \text{TiO}_2$

なお、この酸化物成分の組成は、 $\text{Mn} : 2.3\text{at}\%$ 、 X として $\text{Cr} : 4.5\text{at}\%$ 、 $\text{B} : 6.0\text{at}\%$ 、 $\text{O} : 19.6\text{at}\%$ である。なお、 Ti については省略する。

[0032] 次に、秤量した粉末を粉碎媒体のタングステン合金ボールと共に容量 10 リットルのボールミルポットに封入し、 120 時間回転させて混合した。このようにして得られた混合粉をカーボン製の型に充填し、実施例 1 と同様に、真空雰囲気中、温度 980°C 、保持時間 2 時間、加圧力 30MPa でホットプレスして焼結体を得た。さらにこれを旋盤で切削加工して直径が 180mm 、厚さが 4mm の円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0033] このターゲット表面を研磨し、任意の 5 箇所を電子顕微鏡で観察した結果、 1mm^2 視野内に、最大径と最小径の比が 0.5 よりも大きい数値を示し、かつ、粒子面積が $6\ \mu\text{m}^2$ 以上の酸化物粒子は平均で 0.8 個であった。なお、酸化物粒子の最大径、最小径、粒子面積を算出するにあたっては、実施例 1 と同様の方法で算出した。

[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 1.2kW 、 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 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ーで測定した。このときのシリコン基板上のパーティクル数は 9 個であった。

[0035] (実施例 3)

金属原料粉末として、平均粒径 4 μm の Fe 粉末、平均粒径 3 μm の Pt 粉末、平均粒径 5 μm の Ag 粉末、非磁性材粉末として、平均粒径 1.2 μm の MnBO_3 粉末、平均粒径 0.7 μm の SiO_2 粉末を用意した。 MnBO_3 粉末については、予め Mn_2O_3 粉末、 B_2O_3 粉末を混合、合成、粉砕したものを使用した。そして、これらの粉末を以下の組成比で 1500 g 秤量した。

組成 (mol %) : Fe - 42 Pt - 3 Ag - B_2O_3 - 2 MnO - 7 SiO₂

なお、この酸化物成分の組成は、Mn : 1.7 at %、X として Si : 5.8 at %、B : 1.7 at %、O : 15.8 at % である。

[0036] 次に、秤量した粉末を粉砕媒体のタングステン合金ボールと共に容量 10 リットルのボールミルポットに封入し、120 時間回転させて混合した。このようにして得られた混合粉をカーボン製の型に充填し、実施例 1 と同様に、真空雰囲気中、温度 980 °C、保持時間 2 時間、加圧力 30 MPa でホットプレスして焼結体を得た。さらにこれを旋盤で切削加工して直径が 180 mm、厚さが 4 mm の円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0037] このターゲット表面を研磨し、任意の 5 箇所を電子顕微鏡で観察した結果、1 mm² 視野内に、最大径と最小径の比が 0.5 よりも大きい数値を示し、かつ、粒子面積が 6 μm^2 以上の酸化物粒子は平均で 1.0 個であった。なお、酸化物粒子の最大径、最小径、粒子面積を算出するにあたっては、実施例 1 と同様の方法で算出した。

[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 1.2 kW、Ar ガス圧 1.5 Pa とし、2 kWh 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ーで測定した。このときのシリコン基板上のパーティクル数は 11 個であった。

[0039] (実施例 4)

金属原料粉末として、平均粒径 4 μm の Co 粉末、平均粒径 3 μm の Pt 粉末、平均粒径 5 μm の Pd 粉末、非磁性材粉末として、平均粒径 1.2 μm の MnBO_3 粉末、平均粒径 2 μm の Co_3O_4 粉末を用意した。 MnBO_3 粉末については、予め、 Mn_2O_3 粉末、 B_2O_3 粉末を混合、合成、粉碎したものを使用した。そして、これらの粉末を以下の組成比で 1500 g 秤量した。

組成 (mol %) : $\text{Co} - 38 \text{ Pt} - 2 \text{ Pd} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3 - 3 \text{ Co}_3\text{O}_4$

なお、この酸化物成分の組成は、 $\text{Mn} : 1.6 \text{ at } \%$ 、X として $\text{Co} : 7.1 \text{ at } \%$ 、 $\text{B} : 1.6 \text{ at } \%$ 、 $\text{O} : 14.3 \text{ at } \%$ である。

[0040] 次に、秤量した粉末を粉碎媒体のタングステン合金ボールと共に容量 10 リットルのボールミルポットに封入し、120 時間回転させて混合した。このようにして得られた混合粉をカーボン製の型に充填し、実施例 1 と同様に、真空雰囲気中、温度 980 °C、保持時間 2 時間、加圧力 30 MPa でホットプレスして焼結体を得た。さらにこれを旋盤で切削加工して直径が 180 mm、厚さが 4 mm の円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0041] このターゲット表面を研磨し、任意の 5 箇所を電子顕微鏡で観察した結果、1 mm² 視野内に、最大径と最小径の比が 0.5 よりも大きい数値を示し、かつ、粒子面積が 6 μm^2 以上の酸化物粒子は平均で 1.0 個であった。なお、酸化物粒子の最大径、最小径、粒子面積を算出するにあたっては、実施例 1 と同様の方法で算出した。

[0042] 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 1.2 kW、Ar ガス圧 1.5 Pa とし、2 kWh 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ーで測定した。このときのシリコン基板上のパーティクル数は 8 個であった。

[0043] (実施例 5)

金属原料粉末として、平均粒径 4 μm の Co 粉末、平均粒径 3 μm の Pt 粉末、非磁性材粉末として、平均粒径 2.4 μm の $\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 粉末、平均粒径 2 μm の SiO_2 粉末、平均粒径 2 μm の CoO 粉末を用意した。 $\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 粉末については、予め MnO 粉末、 B_2O_3 粉末を混合、合成、粉碎したものを使用した。そして、これらの粉末を以下の組成比で 1500 g 秤量した。

組成 (mol %) : Co - 15 Pt - 3 MnO - 1 B_2O_3 - 2 SiO_2 - 4 CoO

なお、この酸化物成分の組成は、Mn : 2.6 at %、X として Co : 3.5 at %、B : 1.7 at %、Si : 1.7 at %、O : 12.2 at % である。

[0044] 次に、秤量した粉末を粉碎媒体のタングステン合金ボールと共に容量 10 リットルのボールミルポットに封入し、120 時間回転させて混合した。このようにして得られた混合粉をカーボン製の型に充填し、実施例 1 と同様に、真空雰囲気中、温度 980 °C、保持時間 2 時間、加圧力 30 MPa でホットプレスして焼結体を得た。さらにこれを旋盤で切削加工して直径が 180 mm、厚さが 4 mm の円盤状のスパッタリングターゲットを得た。

[0045] このターゲット表面を研磨し、任意の 5 箇所を電子顕微鏡で観察した結果、1 mm² 視野内に、最大径と最小径の比が 0.5 よりも大きい数値を示し、かつ、粒子面積が 6 μm^2 以上の酸化物粒子は平均で 0.8 個であった。なお、酸化物粒子の最大径、最小径、粒子面積を算出するにあたっては、実施例 1 と同様の方法で算出した。

[0046] 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 1.2 kW、Ar ガス

圧 1.5 Pa とし、 2 kWh 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ーで測定した。このときのシリコン基板上のパーティクル数は7個であった。

[0047]

[表1]

	組成	Mn (at%)	X (at%)	Mn+Y (at%)	B (at%)	Mn+(X)+B (at%)	O (at%)	所定サイズの酸化物粒子の平均個数	パーサイト数
実施例1	Co-28Pt-28 ₂ O ₃ -2CoO-2O ₃ -4MnO-SiO ₂ (mol%)	3.2	5.6	8.8	3.2	12.0	16.1	0.5	7
比較例1	Co-28Pt-5B ₂ O ₃ -O ₃ D ₂ -3MnO-SiO ₂ (mol%)	2.3	2.4	4.7	7.8	12.5	17.6	3.0	35
実施例2	Co-28Pt-5Ru-4B ₂ O ₃ -3CoO-3MnO-TiO ₂ (mol%)	2.3	4.5	6.8	6.0	12.8	19.6	0.8	9
実施例3	Fe-42Pt-3Ag-B ₂ O ₃ -2MnO-7SiO ₂ (mol%)	1.7	5.8	7.5	1.7	9.2	15.6	1.0	11
実施例4	Co-38Pt-2Pd-B ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃ -3Co ₂ O ₄ (mol%)	1.6	7.1	8.7	1.6	10.3	14.3	1.0	8
実施例5	Co-15Pt-3MnO-B ₂ O ₃ -2SiO ₂ -4CoO (mol%)	2.6	3.5	6.1	1.7	7.8	12.2	0.8	7

産業上の利用可能性

[0048] 本発明は、酸化物相の凝集（粗大化）を抑制することにより、スパッタリング時の非磁性材による異常放電を抑制することができる。本発明によれば、異常放電が原因となるスパッタリング中のパーティクル発生を減少させ、歩留まり向上によるコスト改善効果を得ることができるという優れた効果を有するので、磁気記録媒体の磁性体薄膜、特にハードディスクドライブ記録層の成膜に使用される強磁性材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] Co又はFeを含む合金と、Mn及びBを含む酸化物とを含有するスパッタリングターゲットであって、前記スパッタリングターゲットの組成において、 $9 \text{ at} \% \leq \text{Mn} + \text{B} + \text{O} \leq 56 \text{ at} \%$ 、 $\text{B} \leq \text{Mn}$ ($\text{at} \%$)、 $\text{Mn} + \text{B} \leq \text{O}$ ($\text{at} \%$)、の条件を満たすことを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項2] Co又はFeを主成分とする合金と、Mn、B及びX（但し、XはCo、Cr、Siから選択される一種以上の元素）を含む酸化物とを含有するスパッタリングターゲットであって、前記スパッタリングターゲットの組成において、 $9 (\text{at} \%) \leq \text{Mn} + \text{B} + \text{X} + \text{O} \leq 56 (\text{at} \%)$ 、 $\text{B} \leq \text{Mn} + \text{X}$ ($\text{at} \%$)、 $\text{Mn} + \text{X} + \text{B} \leq \text{O}$ ($\text{at} \%$)、の条件を満たすことを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記スパッタリングターゲットの組成において、Mn及びBを含む酸化物、又は、Mn、X及びBを含む酸化物が、各々0.1mol%以上15mol%以下であることを特徴とする請求項1又は2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の表面又は断面組織において、酸化物粒子の外周上にある任意の2点の距離の最大値を最大径とし、平行な2本の直線で同粒子を挟んだときの2直線間の距離の最小値を最小径とした場合、その最大径と最小径の比が0.5よりも大きい数値を示し、かつ、粒子面積が $6 \mu\text{m}^2$ 以上である酸化物粒子が 1 mm^2 視野内に平均で1個以下であることを特徴とする請求項1～3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] Pt、Ru、Ag、Pdから選択される一種以上の元素をスパッタリングターゲットの合金成分において1mol%以上50mol%以下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。