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]　本開示は、スパッタリングターゲット及びそれに適した合金、並びに磁性を有する薄膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　磁気ヘッド、磁気ランダムアクセスメモリ（ＭＲＡＭ）等に、トンネル磁気抵抗膜が用いられている。このトンネル磁気抵抗膜では、トンネル磁気抵抗（ＴＭＲ）信号は高く、スイッチング電流密度（Ｊｃ）は低い。一般的なトンネル磁気抵抗膜は、磁性を有する２つの薄膜と、これらの薄膜に挟まれた遮蔽層とを有している。遮蔽層を構成する典型的な材料は、ＭｇＯである。一方、薄膜を構成する典型的な材料は、Ｂを多く含む合金である。この合金はさらに、Ｆｅ又はＣｏを含む。合金が十分なＢを含むので、トンネル磁気抵抗膜において、高いトンネル磁気抵抗信号が達成されうる。磁性を有する薄膜に適した合金が、特許文献１（ＷＯ２０１１／０７０８６０）及び特許文献２（特開２０２０－１３２９９５公報）に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：ＷＯ２０１１／０７０８６０

特許文献2：特開２０２０－１３２９９５公報

発明の概要

[0004]　磁性を有する薄膜は、スパッタリングによって得られうる。このスパッタリングでは、プラズマ中の陽イオンがターゲットに衝突する。この衝突によってターゲットから原子が飛び出す。この原子が基板に付着して、薄膜が形成される。

[0005]　前述の通り、薄膜においてＢは、高いトンネル磁気抵抗信号に寄与しうる。一方でＢは、ターゲットの靭性を阻害しうる。多くのＢを含むターゲット

は、使用時に割れやすい。さらに、このターゲットの製造時にも、成形体の割れ等の不良が生じうる。この不良は、ターゲットの歩留まりを阻害する。

[0006] 本発明の目的は、効率よく製造され、靭性に優れ、かつ薄膜の磁気特性に寄与しうる、スパッタリングターゲット及びそれに適した合金を提供することにある。

[0007] 本開示によれば、以下の態様が提供される。

［態様１］

スパッタリングターゲットに適した合金であって、前記合金が、

５０ａｔ％以上７０ａｔ％以下のＢと、

Ｃｏ及びＦｅからなる群から選択された１種又は２種と、

を含み、

前記合金が、結晶粒径が３０μｍ以下である金属組織を有しており、

前記金属組織が、マトリックスである（ＣｏＦｅ）Ｂ相と、このマトリックスに分散する複数のＢ相とを含んでおり、

それぞれのＢ相の円相当径が３０μｍ以下である、スパッタリングターゲットに適した合金。

［態様２］

前記合金における、Ｃｏ及びＦｅの合計含有率が、３０ａｔ％以上５０ａｔ％以下である、態様１に記載の合金。

［態様３］

前記合金がＯをさらに含有しており、Ｏの含有率（質量ｐｐｍ）が、下記数式：

$$V_1 = -10 \times B\% + 900$$

（式中、Ｂ％はＢの含有率（ａｔ％）を表す）

により算出される値V_1と同じか又はこれよりも小さい、態様１又は２に記載の合金。

［態様４］

態様１～３のいずれか一つに記載の合金で構成される、スパッタリングタ

ーゲット。

［態様５］

態様１～３のいずれか一つに記載の合金で構成されるターゲットを準備する工程と、

前記ターゲットをスパッタリングに供する工程と、

を含む、磁性を有する薄膜の製造方法。

[0008] このスパッタリングターゲットは十分なＢを含むので、このターゲットから、磁気特性に優れた薄膜が得られうる。このターゲットは、Ｂを多く含むにもかかわらず、靭性に優れる。従ってこのターゲットは、スパッタリングのときに割れにくい。さらに、このターゲットの製造では、不良が生じにくい。

[0009] このスパッタリングターゲットは十分なＢを含むので、このターゲットから、磁気特性に優れた薄膜が得られうる。このターゲットは、Ｂを多く含むにもかかわらず、靭性に優れる。従ってこのターゲットは、スパッタリングのときに割れにくい。さらに、このターゲットの製造では、不良が生じにくい。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、好ましい実施形態が詳細に説明される。

[0011] ［ターゲット］

本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、主要な成分としてＢを含む合金で構成される。この合金はさらに、Ｃｏ又はＦｅを含む。好ましくは、この合金における残部は不可避的不純物である。合金が、Ｃｏを含みＦｅを含まない組成を有してよく、Ｃｏを含まずＦｅを含む組成を有してよく、Ｃｏ及びＦｅを含む組成を有してもよい。換言すれば、この合金は、Ｃｏ－Ｂ合金、Ｆｅ－Ｂ合金又はＣｏ－Ｆｅ－Ｂ合金である。

[0012] ［ホウ素（Ｂ）］

このターゲットは、多量のＢを含む。このターゲットから、多量のＢを含む薄膜が形成されうる。Ｂは、この薄膜の磁性に寄与しうる。この薄膜を有

するトンネル磁気抵抗膜において、Ｂは、高いトンネル磁気抵抗信号に寄与しうる。この観点から、合金におけるＢの含有率は５０ａｔ％以上が好ましく、５３ａｔ％以上がより好ましく、５５ａｔ％以上が特に好ましい。過剰のＢは、過大なＢ相の析出又はマトリックスであるＢ相の析出を助長する。これらのＢ相は、ターゲットの靭性を阻害する。靭性の観点から、Ｂの含有率は７０ａｔ％以下が好ましく、６７ａｔ％以下がより好ましく、６５ａｔ％以下が特に好ましい。

[0013] ［コバルト（Ｃｏ）及び鉄（Ｆｅ）］

Ｃｏ又はＦｅを含むターゲットから、Ｃｏ又はＦｅを含む薄膜が形成されうる。Ｃｏ及びＦｅは、この薄膜の磁性に寄与しうる。この観点から、合金におけるＣｏ及びＦｅの合計含有率は３０ａｔ％以上が好ましく、３３ａｔ％以上がより好ましく、３５ａｔ％以上が特に好ましい。合金が十分なＢを含有しうるとの観点から、Ｃｏ及びＦｅの合計含有率は５０ａｔ％以下が好ましく、４７ａｔ％以下がより好ましく、４５ａｔ％以下が特に好ましい。

[0014] ［金属組織］

このターゲットの金属組織は、多結晶組織である。換言すれば、この金属組織は、複数（ないし多数）の結晶粒を有する。

[0015] この金属組織における結晶粒径Ｄｇは、３０μｍ以下である。換言すれば、この金属組織は、微細である。このターゲットは、Ｂ相を含むにもかかわらず、靭性に優れる。靭性の観点から、結晶粒径Ｄｇは２２μｍ以下がより好ましく、１７μｍ以下が特に好ましい。結晶粒径Ｄｇは、小さいほど好ましい。結晶粒径Ｄｇは、金属組織の光学顕微鏡での観察に基づき、統計的に算出されうる。測定条件は、後述される。

[0016] ［（ＣｏＦｅ）Ｂ相］

（ＣｏＦｅ）Ｂ相は、Ｃｏ及びＦｅの両方又はいずれか一方を含む。（ＣｏＦｅ）Ｂ相におけるＣｏ原子とＦｅ原子のモル比は、０：１以上１：０以下である。換言すれば、マトリックスの組成は、ＣｏＢ相、ＦｅＢ相又はＣｏＦｅＢ相である。ＣｏＢ相では、Ｃｏ原子とＢ原子とが結合しており、Ｃ

ｏ原子とＢ原子とのモル比は１：１である。ＦｅＢ相では、Ｆｅ原子とＢ原子とが結合しており、Ｆｅ原子とＢ原子のモル比は１：１である。ＣｏＦｅＢ相では、Ｃｏ原子又はＦｅ原子と、Ｂ原子とが結合しており、Ｃｏ原子及びＦｅ原子の合計と、Ｂ原子とのモル比は、１：１である。

[0017] ［Ｂ相］

前述の通りＢ相は、マトリックスに分散している。それぞれのＢ相の円相当径Ｄｃは、３０μｍ以下である。換言すれば、これら円相当径Ｄｃの最大値Ｄｍａｘは、３０μｍ以下である。これらのＢ相は、ターゲットの靭性を大幅には阻害しない。このターゲットは、スパッタリングのときに割れにくい。このターゲットの製造時に、成形体の割れの不良が生じにくい。このターゲットは、製造歩留まりに優れる。これらの観点から、最大値Ｄｍａｘは２０μｍ以下がより好ましく、１５μｍ以下が特に好ましい。最大値Ｄｍａｘは、小さいほど好ましい。最大値Ｄｍａｘは、金属組織の走査型電子顕微鏡での観察に基づき、統計的に算出されうる。測定条件は、後述される。

[0018] ［酸素（Ｏ）］

合金は、不純物としてＯを含みうる。ＯはＢと結合し、B_2O_3相を形成しうる。B_2O_3相の融点は、低い。このB_2O_3相を含むターゲットは、靭性に劣る。本実施形態に係るターゲットは多量のＢを含むので、このターゲットにおいてB_2O_3相が形成されやすい。B_2O_3相の抑制の観点から、Ｏの含有率の抑制が重要である。靭性の観点から、Ｏの含有率（質量ｐｐｍ）が、下記数式：

$$V_1 = -10\times B\% + 900$$

により算出される値V_1と同じか又はこれよりも小さいことが好ましい。この数式において、Ｂ％はＢの含有率（ａｔ％）を表す。

[0019] Ｏの含有率（質量ｐｐｍ）が、下記数式：

$$V_2 = -10\times B\% + 800$$

により算出される値V_2と同じか又はこれよりも小さいことが、より好ましい。

[0020] Ｏの含有率（質量ｐｐｍ）が、下記数式：

$$V_3 = -10 \times B\% + 750$$

により算出される値V_3と同じか又はこれよりも小さいことが、特に好ましい。

[0021] Ｏの含有率は、不活性ガス中での融解非分散赤外線吸収法によるガス分析によって測定される。この分析に供される試験片のサイズは、３ｍｍ×３ｍｍ×３０ｍｍである。このサイズは、ワイヤーカット法によってターゲットから切り出される。

[0022] ［ターゲットの製造方法］

ターゲットの製造では、まず、粉末が準備される。この粉末は、アトマイズ法、粉砕法等によって製造されうる。アトマイズ法の例としては、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法及びディスクアトマイズ法が挙げられる。粉末に不純物が混入しにくいとの観点から、ガスアトマイズ法及びディスクアトマイズ法が好ましい。粉末に不純物が混入しにくいとの観点から、不活性ガス雰囲気でのアトマイズが好ましい。量産性の観点から、ガスアトマイズが好ましい。

[0023] この粉末が、加圧及び加熱される。加圧及び加熱は、熱間静水圧プレス処理（ＨＩＰ）により行われるのが好ましい。この加圧及び加熱により、焼結体であるスパッタリングターゲットが得られる。このターゲットが所定サイズに加工されて、スパッタリングに供される。ホットプレス法、放電プラズマ焼結法、熱間押し出し法等によって、ターゲットが得られてもよい。

[0024] 結晶粒径が３０μｍ以下である粉末を準備し、かつ、結晶粒が粗大化しにくい条件で成形体を形成することで、結晶粒径Ｄｇが３０μｍ以下である金属組織を有するターゲットが得られうる。成形体に過剰のポアが生じない範囲で、成形時の加熱温度が低くされかつ加熱時間が短くされることで、結晶粒の成長が抑制されうる。

[0025] Ｂの含有率が７０ａｔ％以下であり、かつ、純Ｂ相の円相当径が３０μｍ以下である粉末を準備し、この粉末を用いて純Ｂ相が粗大化しにくい条件で

成形体を形成することで、円相当径Ｄｃの最大値Ｄｍａｘが３０μｍ以下である金属組織を有するターゲットが得られうる。成形体に過剰のポアが生じない範囲で、成形時の加熱温度を低くし、かつ、加熱時間を短くすることで、純Ｂ相の成長が抑制されうる。

[0026] ［スパッタリング］

本開示は、薄膜の製造方法にも向けられる。この製造方法は、上述した本開示の合金で構成されるターゲットを準備する工程と、上記ターゲットをスパッタリングに供する工程とを含む。この製造方法により、磁性を有する薄膜が得られうる。この製造方法では、ターゲットの割れが抑制されうる。特に、マグネトロンスパッタ装置でのスパッタリングにおいて、割れの抑制の効果が大きい。このスパッタリングにより、磁気ヘッド、磁気ランダムアクセスメモリ（ＭＲＡＭ）等のトンネル磁気抵抗膜に適した薄膜が、得られうる。

実施例

[0027] 以下、実施例に係るスパッタリングターゲットの効果が明らかにされるが、この実施例の記載に基づいて本明細書で開示された範囲が限定的に解釈されるべきではない。

[0028] ［実施例１］

原料金属を、アルミナ製の坩堝に投入した。この原料金属を、アルゴンガス雰囲気にて誘導加熱し、溶解させた。この坩堝のノズルから溶湯を出し、これに高圧アルゴンを噴霧して、粉末を得た。この粉末を分級に供し、粒子径を３００μｍ以下に調整した。この粉末を、ＳＣ（炭素鋼）製で内面にクロムメッキ層を備えたカプセル（外径：２２０ｍｍ、内径：２１０ｍｍ、長さ：２００ｍｍ）に充填した。このカプセルを、脱気後に密封した。この粉末を、温度が１２００℃であり圧力が１４０ＭＰａであり、時間が３時間である熱間静水圧プレス処理（ＨＩＰ）に供し、焼結体を得た。この焼結体に、ワイヤーカット及び旋盤加工を施し、さらに平面研磨を施して、スパッタリングターゲットを得た。このターゲットは、円盤形状を有していた。この

ターゲットでは、直径は１８０ｍｍであり、厚さは７ｍｍであった。このターゲットの組成が、下記の表１に示されている。

[0029] ［実施例２～１３並びに比較例２及び４］

組成の異なる原料金属を用いた他は実施例１と同様にして、実施例２～１３並びに比較例２及び４のスパッタリングターゲットを得た。

[0030] ［比較例１］

溶製によってインゴットを得た。このインゴットにワイヤーカット及び旋盤加工を施し、さらに平面研磨を施して、スパッタリングターゲットを得た。

[0031] ［比較例３］

熱間静水圧プレス処理の温度を１３５０℃とした他は実施例１と同様にして、比較例３のターゲットを得た。

[0032] ［結晶粒径］

ターゲットから、試験片を切り出した。この試験片の表面に、鏡面研磨を施した。この表面に、硝酸アルコール系の腐食液を用いてエッチングを施した。この表面を光学顕微鏡にて観察し、縦が１７０μｍであり、横が２２０μｍである画像を撮影した。この画像に長さＬが２２０μｍである３本の直線を引き、これらの直線と結晶粒界との交点の数Ｎをカウントした。下記の数式：

$$Dg = (3 \cdot L) / N$$

に基づき、結晶粒径Ｄｇを算出した。この結果が、以下の表１に示されている。

[0033] ［Ｂ相の円相当径］

ターゲットから、試験片を切り出した。この試験片の表面を研磨した。この表面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）にて観察し、縦が１００μｍであり、横が１４０μｍである画像を撮影した。画像解析により、Ｂ相の円相当径Ｄｃを測定した。本明細書において、円相当径は、投影面積円相当径（projected area diameter）を意味し、粒子（ここではＢ相）の投影面積と同じ面積

をもつ円の直径として定義される。したがって、１つの視野に観察される複数のＢ相の各々について円相当径Ｄｃを測定した。こうして５視野で円相当径Ｄｃを測定し、それらの最大値Ｄｍａｘを決定した。この結果が、以下の表１に示されている。比較例２のターゲットでは、Ｂ相は観察されなかった。

[0034] ［抗折強度］

ターゲットから、ワイヤーカット法によって試験片を切り出した。この試験片を、「ＪＩＳ　Ｚ　２５１１、金属粉－抗折試験による圧粉体強さ測定方法」の規定に準拠した抗折試験に供した。試験条件は、以下の通り：

試験片厚さｔ：３ｍｍ

試験片幅Ｗ：３ｍｍ

試験片長さ：長さ２０ｍｍ

支点間距離：１０ｍｍ

であった。試験片が破断した時の荷重Ｐ（ｋＮ）を測定し、下記の数式：

$$BS = (3/2) \times P \times L / (t^2 \times W)$$

ＢＳ：抗折強度（ＭＰａ）

ｔ：試験片の厚さ（ｍｍ）

Ｗ：試験片の幅（ｍｍ）

Ｌ：支点間距離（ｍｍ）

Ｐ：破断時の荷重（ｋＮ）

により抗折強度ＢＳ（ＭＰａ）を算出した。３回測定して得られた数値の平均が、以下の表１に示されている。

[0035]

[表1]

表1 評価結果

	組成 (at%)			O	V1	Dg	Dmax	抗折強度
	Co	Fe	B	ppm		μm	μm	MPa
実施例1	10	30	60	50	300	3	3	340
実施例2	39	0	61	120	290	3	3	250
実施例3	0	36	64	150	260	2	5	280
実施例4	10	20	70	170	200	17	15	220
実施例5	20	30	50	110	400	8	1	200
実施例6	24	25	51	90	390	7	2	220
実施例7	15	30	55	60	350	7	3	240
実施例8	22	10	68	190	220	14	13	240
実施例9	20	15	65	90	250	4	6	290
実施例10	22	12	66	110	240	6	7	270
実施例11	20	18	62	70	280	3	3	300
実施例12	6	31	63	110	270	3	4	310
実施例13	13	20	67	200	230	9	11	250
比較例1	10	30	60	40	300	66	49	50
比較例2	21	30	49	80	410	32	なし	140
比較例3	10	25	65	100	250	40	25	150
比較例4	20	8	72	200	180	9	35	70

[0036] 表１から明らかな通り、各実施例のスパッタリングターゲットは、十分なＢを含むにもかかわらず、靭性に優れている。この評価結果から、このターゲットの優位性は明らかである。

[0037] 以上説明されたスパッタリングターゲットは、磁性を有する種々の薄膜の製造に適している。

請求の範囲

[請求項1] スパッタリングターゲットに適した合金であって、前記合金が、

５０ａｔ％以上７０ａｔ％以下のＢと、

Ｃｏ及びＦｅからなる群から選択された１種又は２種と、

を含み、

前記合金が、結晶粒径が３０μｍ以下である金属組織を有しており、

前記金属組織が、マトリックスである（ＣｏＦｅ）Ｂ相と、このマトリックスに分散する複数のＢ相とを含んでおり、

それぞれのＢ相の円相当径が３０μｍ以下である、スパッタリングターゲットに適した合金。

[請求項2] 前記合金における、Ｃｏ及びＦｅの合計含有率が、３０ａｔ％以上５０ａｔ％以下である、請求項１に記載の合金。

[請求項3] 前記合金がＯをさらに含有しており、Ｏの含有率（質量ｐｐｍ）が、下記数式：

$$V_1 = -10 \times B\% + 900$$

（式中、Ｂ％はＢの含有率（ａｔ％）を表す）

により算出される値V_1と同じか又はこれよりも小さい、請求項１又は２に記載の合金。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか一項に記載の合金で構成される、スパッタリングターゲット。

[請求項5] 請求項１～３のいずれか一項に記載の合金で構成されるターゲットを準備する工程と、

前記ターゲットをスパッタリングに供する工程と、

を含む、磁性を有する薄膜の製造方法。