

明 細 書

発明の名称：スパッタリングターゲット材

技術分野

[0001] 本発明は、金属の薄膜を形成するためのスパッタリングに用いられるスパッタリングターゲット材に関する。

背景技術

[0002] コンピューター、デジタル家電等の外部記録装置として、ハードディスクが用いられている。一般的なハードディスクには、面内記録方式及び垂直磁気記録方式のいずれかが採用されている。近年のハードディスクには、記録密度の向上の要請がある。この観点から、垂直磁気記録方式が主流となっている。垂直磁気記録方式のハードディスクでは、高密度化と記録磁化の安定とが、両立されうる。

[0003] 特許第4499044号公報には、積層体とこの積層体の上に成膜された記録膜とを有する磁気記録媒体が開示されている。この積層体では、ガラス、アルミニウム合金等からなる基板の上に形成される。この積層体は、密着層、軟磁性下地層、シード層及び中間層を有している。この密着層は、その材質がNi-Ta合金である膜である。この膜は、スパッタリングによって成膜されうる。

[0004] スパッタリングには、ターゲット材が用いられる。スパッタリングターゲット材の製造方法として、真空溶解、電子ビーム溶解等の casting 法、複数種の粉末が混合されて得られる混合粉末が用いられた焼結法、及び合金粉末が用いられた焼結法が知られている。特開2000-206314号公報には、熱間静水圧プレスによる焼結方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4499044号公報

特許文献2：特開2000-206314号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 従来のスパッタリングターゲット材は、強度に劣る。密着層は比較的厚いので、スパッタリングに時間を要する。密着層の成膜の時間短縮の目的で、大きな電力が用いられることがある。大きな電力でのスパッタリングでは、スパッタリングターゲット材に熱応力歪みが生じる。この歪みに起因して、スパッタリングターゲット材が割れることがある。さらに、大きな電力に起因して、スパッタリングターゲット材にパーティクルが生じることがある。
- [0007] 本発明の目的は、スパッタリング時の割れが生じにくいターゲット材の提供にある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の一態様によれば、以下のスパッタリングターゲット材が提供される。
- [1] Ta及びCrを含み、残部が不可避的不純物である合金を含むスパッタリングターゲット材であって、3点曲げ試験によって測定された抗折強さが400MPa以上である、前記スパッタリングターゲット材。
- [2] 相対密度が97%以上である、[1]に記載のスパッタリングターゲット材。
- [3] Cr相、Ta相及びCr₂Ta相を有する、[1]又は[2]に記載のスパッタリングターゲット材。
- [4] X線回折(XRD)パターンにおける、Ta(110)の強度に対するCr₂Ta(220)の強度の比率P_xが、10%以下である、[3]に記載のスパッタリングターゲット材。
- [5] 前記Cr相の表面に前記Cr₂Ta相が存在しており、前記Cr₂Ta相の厚みT_{ave}が30μm以下である、[3]又は[4]に記載のスパッタリングターゲット材。
- [6] Taの含有量が20at%以上90at%以下であり、Crの含有量が10at%以上80at%以下である、[1]～[5]のいずれかに記載

のスパッタリングターゲット材。

[0009] 本発明の他の態様によれば、以下の工程：

その材質がC rである粉末と、その材質がT aである粉末とを混合し、混合粉末を得る工程；及び

上記混合粉末を、1 0 0 0℃以上1 3 5 0℃以下の温度下で加圧する工程を含む、本発明に係るスパッタリングターゲット材の製造方法が提供される。

。

発明の効果

[0010] 本発明に係るターゲット材では、スパッタリング時に割れが生じにくい。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るスパッタリングターゲット材の一部が示された拡大写真である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、適宜図面を参照しつつ、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0013] 本発明に係るスパッタリングターゲット材は、本発明に係る合金を含むか、又は、本発明に係る合金からなる。本発明に係る合金は、T a及びC rを含む。本発明に係る合金の残部は、不可避免的不純物である。不可避免的不純物としては、O、S、C及びNが例示される。一実施形態において、本発明に係る合金は、1種又は2種以上の不可避不純物を含む。好ましい実施形態において、Oの含有量は5 0 0 0 p p m以下であり、Sの含有量は2 0 0 p p m以下であり、Cの含有量は3 0 0 p p m以下であり、Nの含有量は3 0 0 p p m以下である。なお、O、S、C及びNの含有量の下限値はゼロである。

[0014] 本発明に係るスパッタリングターゲット材は、いわゆる粉末冶金によって製造されうる。スパッタリングターゲット材の製造方法では、その材質がC rである粉末（すなわち、C rを含み、残部が不可避免的不純物であるC r粒子の集合体）と、その材質がT aである粉末（すなわち、T aを含み、残部

が不可避的不純物であるTa粒子の集合体)とが混合されて、混合粉末が得られる。この混合粉末は、多数の粒子からなる。この混合粉末が、高温下で加圧される。この加圧により、粒子が他の粒子と焼結されて、スパッタリングターゲット材が得られる。

- [0015] 本発明に係るスパッタリングターゲット材は、好ましくは、Cr相、Ta相及びCr₂Ta相を有する。Cr相は、その材質がCrである粒子に由来する。Ta相は、その材質がTaである粒子に由来する。Cr₂Taは、金属間化合物である。この金属間化合物は、CrとTaとの反応によって生じる。
- [0016] Cr相、Ta相及びCr₂Ta相を有するスパッタリングターゲット材から、優れた特性を有する膜が得られうる。また、Cr相、Ta相及びCr₂Ta相を有するスパッタリングターゲット材では、スパッタリング時にTa相が応力を緩和しうる。これらの観点から、本発明に係るスパッタリングターゲット材におけるTaの含有量は、好ましくは20at%以上90at%以下、さらに好ましくは30at%以上80at%以下である。また、本発明に係るスパッタリングターゲット材におけるCrの含有量は、好ましくは10at%以上80at%以下、さらに好ましくは20at%以上70at%以下である。
- [0017] 図1は、本発明の一実施形態に係るスパッタリングターゲット材2の一部が示された拡大写真である。図1に示す写真は、エネルギー分散型X線分析(EDX)によって得られる。EDXでは、反射電子像が観察される。図1に示すように、スパッタリングターゲット材2は、Cr相4、Ta相6及びCr₂Ta相8を有する。
- [0018] Cr₂Ta相8は、Cr相4とTa相6との界面に存在する。Cr₂Ta相8は、Cr相の表面に存在しており、Cr相4の表面に付着している。Cr₂Ta相8は、脆い。スパッタリングターゲット材2は、Cr粉末(すなわち、Crを含み、残部が不可避的不純物であるCr粒子の集合体)と、Ta粉末(すなわち、Taを含み、残部が不可避的不純物であるTa粒子の集合体)との混合粉末の焼結により製造されたものである。このため、スパッタリ

ングターゲット材2では、鋳造法で得られたスパッタリングターゲット材と比較して、 Cr_2Ta 相8の生成が抑制されうる。 Cr_2Ta 相8の少ないスパッタリングターゲット材2の抗折強さは、大きい。抗折強さの観点から、 Cr_2Ta 相8の厚み T_{ave} は、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、さらに一層好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。理想的な厚み T_{ave} はゼロであるが、現実には、 $5\mu\text{m}$ 以上の厚み T_{ave} を有する Cr_2Ta 相8が生成される。

- [0019] EDXによって得られた5箇所の写真のそれぞれにおいて、無作為に抽出された1箇所で、厚み T （図1参照）が測定される。 Cr_2Ta 相8の厚み T_{ave} は、これらの厚み T の平均値として算出される。
- [0020] 前述の通り、スパッタリングターゲット材2の材料として、 Cr 粉末が用いられる。この粉末は、一般的には、粉砕法によって製造されうる。 Cr 粉末の平均粒子径 D_{50} は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である。
- [0021] 前述の通り、スパッタリングターゲット材2の材料として、 Ta 粉末が用いられる。この粉末は、一般的には、化学還元法によって製造されうる。 Ta 粉末の平均粒子径 D_{50} は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。
- [0022] D_{50} は、粉末の全体積を 100% として求められる体積基準の累積度数分布曲線において、累積体積が 50% である点の粒径である。 D_{50} は、レーザー回折散乱法によって測定することができる。この測定に適した装置として、日機装社のレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置「マイクロトラックMT3000」が挙げられる。この装置では、セル内に粉末が純水と共に流し込まれ、粉末の光散乱情報に基づいて、粉末の粒径が検出される。
- [0023] Cr 粉末と Ta 粉末とが混合されて、混合粉末が得られる。この混合粉末が成形に供されることにより、スパッタリングターゲット材2が得られる。成形では、混合粉末が高温下で加圧される。典型的な加圧法は、熱間等方圧プレス（HIP）である。成形時の好ましい圧力は、 50MPa 以上 300MPa 以下である。
- [0024] 焼結時の温度は、好ましくは 1000°C 以上 1350°C 以下である。 10

00℃以上の温度下で加圧されることにより、大きな相対密度を有するスパッタリングターゲット材2が得られうる。この観点から、温度は、さらに好ましくは1050℃以上、さらに一層好ましくは1100℃以上である。1350℃以下の温度下で加圧されることにより、Cr₂Ta相8の生成が抑制されうる。この観点から、温度は、さらに好ましくは1300℃以下、さらに一層好ましくは1250℃以下である。

[0025] 本発明に係るスパッタリングターゲット材（例えば、スパッタリングターゲット材2）の3点曲げ試験によって測定された抗折強さは、好ましくは400MPa以上である。抗折強さが400MPa以上であるターゲット材がスパッタリングに供されるとき、熱応力歪みに起因する割れが生じにくい。抗折強さが400MPa以上であるターゲット材は、大きな電力でのスパッタリングに適している。これらの観点から、抗折強さは450MPa以上がより好ましく、500MPa以上が特に好ましい。

[0026] 抗折強さは、「JIS Z 2511」の規定に準拠して測定される。試験片は、ワイヤーカットによって母材から切り出される。試験の条件は、以下の通りである。

試験片のサイズ：2mm（厚さ）×2mm（幅）×20mm（長さ）

支点間距離：10mm

試験片が折れた時の荷重（kN）が測定され、下記の数式によって抗折強さBS（MPa）が算出される。

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

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）

[0027] 本発明に係るスパッタリングターゲット材（例えば、スパッタリングターゲット材2）のX線回折（XRD）パターンにおける、Ta（110）の強度に対するCr₂Ta（220）の強度の比率P×は、好ましくは10%以下

である。比率 P_x が10%以下であるスパッタリングターゲット材の抗折強さは、大きい。比率 P_x が10%以下であるスパッタリングターゲット材がスパッタリングに供されるとき、熱応力歪みに起因する割れが生じにくい。比率 P_x が10%以下であるスパッタリングターゲット材は、大きな電力でのスパッタリングに適している。これらの観点から、比率 P_x は、さらに好ましくは7%以下、さらに一層好ましくは5%以下である。理想的な比率 P_x はゼロであるが、現実には、スパッタリングターゲット材は、1%以上の比率 P_x を有する。

[0028] XRDに供される試験片のサイズは、10mm×20mm×5mmである。この試験片は、母材からワイヤーカットにて切り出される。この試験片の表面は、研磨によって平滑にされる。XRDの条件は、以下の通りである。

線源：CuK α

2 θ ：20–80°

[0029] 測定には、例えば、株式会社リガクの全自動多目的X線回折装置「SmartLab SE」が用いられる。XRDによって得られた回折パターンから、比率 P_x が算出される。

[0030] Ta(110)の強度は、Cu–K α 線を用いて測定されたX線回折ピークのうち、Taの(110)面に帰属するピークの強度を意味する。Cr₂Ta(220)の強度は、Cu–K α 線を用いて測定されたX線回折ピークのうち、Cr₂Taの(220)面に帰属するピークの強度を意味する。

[0031] 本発明に係るスパッタリングターゲット材（例えば、スパッタリングターゲット材2）の相対密度は、好ましくは97%以上である。相対密度が97%以上であるスパッタリングターゲット材では、スパッタリング時に割れが生じにくい。さらに、相対密度が97%以上であるスパッタリングターゲット材では、スパッタリング時にパーティクルが生じにくい。これらの観点から、相対密度は、さらに好ましくは98%以上、さらに一層好ましくは99%以上である。理想的な相対密度は、100%である。

[0032] 相対密度は、スパッタリングターゲット材の各成分の密度から算出される

理論密度に対する、スパッタリングターゲット材の真密度の比率（％）である。真密度（ g/cm^3 ）は、アルキメデス法によって測定される。測定に供される試験片のサイズは、 $10\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ である。この試験片は、母材からワイヤーカットにて切り出される。この試験片の表面は、研磨によって平滑にされる。真密度は、試験片の空中重量を、試験片の体積（＝試験片の水中重量／計測温度における水比重）で除して算出される。理論密度 ρ （ g/cm^3 ）は、下記の数式によって算出される。

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 100 / (C_{Cr} / \rho_{Cr} + C_{Ta} / \rho_{Ta})$$

[0033] この数式において、 C_{Cr} はCrの含有量（質量％）を表し、 ρ_{Cr} はCrの密度（ g/cm^3 ）を表し、 C_{Ta} はTaの含有量（質量％）を表し、 ρ_{Ta} はTaの密度（ g/cm^3 ）を表す。

実施例

[0034] 以下、実施例によって本発明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発明が限定的に解釈されるべきではない。

[0035] [実施例 1]

Cr粉末と、Ta粉末とを準備した。これらの粉末をV型混合機にて混合し、Cr粉末の割合が10at％であり、Ta粉末の割合が90at％である混合粉末を得た。直径が200mmであり、長さが10mmであり、材質が炭素鋼である缶に、混合粉末を充填した。この粉末に真空脱気を施したのち、HIPにてピレットを作成した。HIPの条件は、以下の通りである。

温度：1350℃

圧力：120MPa

保持時間：2時間

[0036] このピレットから、実施例1のスパッタリングターゲット材を得た。このスパッタリングターゲット材は、円盤形状を有する。このスパッタリングターゲット材では、直径は95mmであり、厚さは2mmであった。

[0037] [実施例 2～12 及び比較例 1～2]

組成及びHIPの温度を下記の表1に示される通りとした点を除き、実施

例 1 と同様にして、実施例 2 ～ 12 及び比較例 1 ～ 2 のスパッタリングターゲット材を得た。

[0038] [比較例 3]

溶解法により、比較例 3 のスパッタリングターゲット材を得た。

[0039] [スパッタリングターゲット材の特性]

以下の方法により、各スパッタリングターゲット材の抗折強さ、相対密度、XRD の強度比率 P_x 及び C_{r_2Ta} 相の厚み T_{ave} を測定した。測定用の試験片は、ワイヤーカットによって上記ビレットから切り出した。

[0040] 抗折強さは、「JIS Z 2511」の規定に準拠して測定した。試験の条件は、以下の通りである。

試験片のサイズ：2 mm（厚さ）× 2 mm（幅）× 20 mm（長さ）

支点間距離：10 mm

[0041] 試験片が折れた時の荷重（kN）を測定し、下記の数式によって抗折強さ BS （MPa）を算出した。

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

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）

[0042] XRD に供される試験片のサイズは、10 mm × 20 mm × 5 mm とした。この試験片の表面を、研磨によって平滑にした。XRD の条件は、以下の通りである。

線源：CuK α

2θ ：20 – 80°

[0043] 測定には、株式会社リガクの全自動多目的 X 線回折装置「SmartLab SE」を用いた。XRD によって得られた回折パターンから、 Ta （110）の強度及び C_{r_2Ta} （220）の強度を求め、 Ta （110）の強度に対する C_{r_2Ta} （220）の強度の比率 P_x を算出した。 Ta （110）

の強度は、Cu-K α 線を用いて測定されたX線回折ピークのうち、Taの(110)面に帰属するピークの強度を意味する。Cr₂Ta(220)の強度は、Cu-K α 線を用いて測定されたX線回折ピークのうち、Cr₂Taの(220)面に帰属するピークの強度を意味する。

- [0044] 相対密度は、スパッタリングターゲット材の各成分の密度から算出される理論密度に対する、スパッタリングターゲット材の真密度の比率(%)である。真密度(g/cm³)は、アルキメデス法によって測定した。測定に供される試験片のサイズは、10mm×20mm×5mmとし、この試験片の表面を研磨によって平滑にした。真密度は、試験片の空中重量を、試験片の体積(=試験片の水中重量/計測温度における水比重)で除して算出した。理論密度 ρ (g/cm³)は、下記の数式によって算出した。

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 100 / (C_{Cr} / \rho_{Cr} + C_{Ta} / \rho_{Ta})$$

- [0045] この数式において、C_{Cr}はCrの含有量(質量%)を表し、 ρ_{Cr} はCrの密度(g/cm³)を表し、C_{Ta}はTaの含有量(質量%)を表し、 ρ_{Ta} はTaの密度(g/cm³)を表す。
- [0046] 各スパッタリングターゲット材の5箇所をエネルギー分散型X線分析(EDX)し、EDXによって得られた5箇所の写真(反射電子像)のそれぞれにおいて、無作為に抽出された1箇所で、Cr₂Ta相の厚みT(図1参照)を測定した。これらの厚みTの平均値を算出し、この平均値を、各スパッタリングターゲット材のCr₂Ta相の厚みT_{ave}とした。

- [0047] [スパッタリング]

各スパッタリングターゲット材を用いてスパッタリングを実施し、ガラス基板上に密着層を成膜した。密着層の厚みは、20nmであった。スパッタリングの条件は、以下の通りであった。

チャンバー内雰囲気：1×10⁻⁴Pa以下に真空排気後、純度が99.99%のArガスを投入

チャンバー内圧：0.6Pa

- [0048] スパッタリング後のターゲット材の割れを、目視で確認した。この結果が

、下記の表 1 に示されている。

[0049] [表1]

表 1：スパッタリングターゲット材の評価結果

	Cr 量 (at%)	Ta 量 (at%)	HIP 温度 (℃)	抗折 強さ (MPa)	相対 密度 (%)	比率 Px (%)	厚さ Tave (μm)	割れ
実施例 1	10	90	1350	420	100	9	25	無し
実施例 2	20	80	1300	450	100	7	25	無し
実施例 3	30	70	1200	550	100	5	20	無し
実施例 4	40	60	1100	520	100	4	15	無し
実施例 5	50	50	1050	550	100	3	10	無し
実施例 6	50	50	1150	660	100	3	10	無し
実施例 7	50	50	1200	640	100	3	10	無し
実施例 8	55	45	1300	480	100	6	20	無し
実施例 9	60	40	1000	420	97.1	2	10	無し
実施例 10	60	40	1350	420	100	9	30	無し
実施例 11	70	30	1100	650	99.5	5	20	無し
実施例 12	80	20	1000	490	98.2	2	15	無し
比較例 1	40	60	990	370	96.5	2	10	有り
比較例 2	50	50	1370	310	100	13	35	有り
比較例 3	60	40	—	280	100	50	>50	有り

[0050] 表 1 に示されるように、各実施例のスパッタリングターゲット材は、強度に優れている。この評価結果から、本発明の優位性は明らかである。

産業上の利用可能性

[0051] 以上説明されたスパッタリングターゲット材は、種々の薄膜の形成に利用されうる。

符号の説明

[0052] 2・・・スパッタリングターゲット材

4・・・Cr相

6 . . . T a 相

8 . . . C r ₂ T a 相

請求の範囲

- [請求項1] T a 及びC rを含み、残部が不可避的不純物である合金を含むスパッタリングターゲット材であって、
- 3点曲げ試験によって測定された抗折強さが4 0 0 M P a以上である、前記スパッタリングターゲット材。
- [請求項2] 相対密度が9 7 %以上である、請求項1 に記載のスパッタリングターゲット材。
- [請求項3] C r相、T a相及びC r₂T a相を有する、請求項1 に記載のスパッタリングターゲット材。
- [請求項4] X線回折（X R D）パターンにおける、T a（1 1 0）の強度に対するC r₂T a（2 2 0）の強度の比率P xが、1 0 %以下である、請求項3 に記載のスパッタリングターゲット材。
- [請求項5] 前記C r相の表面に前記C r₂T a相が存在しており、前記C r₂T a相の厚みT a v eが3 0 μ m以下である、請求項3 に記載のスパッタリングターゲット材。
- [請求項6] T aの含有量が2 0 a t %以上9 0 a t %以下であり、C rの含有量が1 0 a t %以上8 0 a t %以下である、請求項1 に記載のスパッタリングターゲット材。