

明 細 書

発明の名称：

磁気記録膜形成用スパッタリングターゲット及び該ターゲットの製造に用いる炭素原料

技術分野

[0001] 本発明は、磁気記録媒体におけるグラニューラー型の磁性薄膜の成膜に使用されるスパッタリングターゲット及び該ターゲットの製造に用いる炭素原料に関する。

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。例えば、面内磁気記録方式を採用するハードディスクの磁性薄膜にはC oを主成分とするC o－C r系やC o－C r－P t系の強磁性合金が用いられてきた。また、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スパッタリングターゲットをD C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。

[0003] ハードディスクの記録密度は年々急速に増大しており、現状の6 0 0 G b i t / i n²の面密度から将来は1 T b i t / i n²に達すると考えられている。1 T b i t / i n²に記録密度が達すると記録b i tのサイズが1 0 n mを下回るようになり、その場合、熱揺らぎによる超常磁性化が問題となってくると予想され、現在、使用されている磁気記録媒体の材料、例えばC o－C r基合金にP tを添加して結晶磁気異方性を高めた材料では十分ではないことが予想される。1 0 n m以下のサイズで安定的に強磁性として振る舞う磁性粒子は、より高い結晶磁気異方性を持っている必要があるからである。

[0004] 上記のような理由から、 $L1_0$ 構造を持つ $FePt$ 相が超高密度記録媒体用材料として注目されている。 $L1_0$ 構造を持つ $FePt$ 相は高い結晶磁気異方性ととともに、耐食性、耐酸化性に優れているため、磁気記録媒体としての応用に適した材料と期待されているものである。そして、 $FePt$ 相を超高密度記録媒体用材料として使用する場合には、規則化した $FePt$ 磁性粒子を磁氣的に孤立させた状態で出来るだけ高密度に方位をそろえて分散させるという技術の開発が求められている。

[0005] このようなことから、 $L1_0$ 構造を有する $FePt$ 磁性粒子を酸化物や炭素といった非磁性材料で孤立させたグラニューラー構造磁性薄膜が、熱アシスト磁気記録方式を採用した次世代ハードディスクの磁気記録媒体用として提案されている。このグラニューラー構造磁性薄膜は、磁性粒子同士が非磁性物質の介在により磁氣的に絶縁される構造となっている。グラニューラー構造の磁性薄膜を有する磁気記録媒体及びこれに関連する公知文献としては、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5を挙げることができる。

[0006] 上記 $L1_0$ 構造を持つ $FePt$ 相を有するグラニューラー構造磁性薄膜としては、非磁性物質としてCを体積比率として10～50%含有する磁性薄膜が、特にその磁気特性の高さから注目されている。このようなグラニューラー構造磁性薄膜は、 Fe ターゲット、 Pt ターゲット、 C ターゲットを同時にスパッタリングするか、あるいは、 $Fe-Pt$ 合金ターゲット、 C ターゲットを同時にスパッタリングすることで作製されることが知られている。しかしながら、これらのスパッタリングターゲットを同時スパッタするためには、高価な同時スパッタ装置が必要となる。

[0007] また、一般にスパッタ装置で合金に非磁性材料の含まれるスパッタリングターゲットをスパッタしようとする、スパッタ時に非磁性材料の不用意な脱離やスパッタリングターゲットに内包される空孔を起点として異常放電が生じパーティクル（基板上に付着したゴミ）が発生するという問題がある。この問題を解決するには、非磁性材料と母材合金との密着性を高め、スパッ

タリングターゲットを高密度化させる必要がある。一般に、合金に非磁性材料が含まれるスパッタリングターゲットの素材は粉末焼結法により作製される。ところが、Fe-PtにCが大量に含まれる場合、Cが難焼結材料であるため高密度な焼結体を得ることが困難であった。

[0008] また、本発明者は以前、C粒子が分散したFe-Pt系スパッタリングターゲットにおいて、非磁性材料であるC粒子を微細に母材金属に均一に分散させることによって、高密度スパッタリングターゲットを作製する技術を提案した（特許文献6）。この技術によれば、C粒子の凝集を抑制することができるが、C粒子が難焼結材料である以上、それ自体の焼結性を向上させることが困難であった。また、特許文献7～8には、磁気記録媒体膜形成用スパッタリングターゲットにおいて、FePt合金相中にC相を分散させることで、スパッタリング時の異常放電やスパッタレートの場所による違いを抑制できるという技術が記載されているが、C（炭素）の焼結性改善については何ら触れられていない。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2000-306228号公報
特許文献2：特開2000-311329号公報
特許文献3：特開2008-59733号公報
特許文献4：特開2008-169464号公報
特許文献5：特開2004-152471号公報
特許文献6：国際公開第2012/086335号パンフレット
特許文献7：特開2012-102387号公報
特許文献8：特開2012-214874号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明の課題は、高価な同時スパッタ装置を用いることなく、グラニュラ

一構造磁性薄膜の作製を可能にする、C粒子が分散したFe-Pt系スパッタリングターゲットを提供することであり、さらには、スパッタリング時に発生するパーティクルの量を低減した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

[0011] 上記の課題を解決するために、本発明者は鋭意研究を行った結果、非磁性材料である炭素原料中のフッ素含有量を調整することによって、炭素の難焼結性を改善することができることを見出した。また、このようにして作られたスパッタリングターゲットは、炭素の脱落を防止することができ、パーティクルの発生量を提言することが可能となるので、成膜時の歩留まりを向上できることを見出した。

[0012] このような知見に基づき、本発明は、

1) 磁気記録膜形成用スパッタリングターゲットの製造に用いる炭素粉末において、フッ素含有量が50wtppm以上であることを特徴とする炭素粉末、

2) メジアン径が0.1~20 μ mであることを特徴とする上記1)記載の炭素粉末、

3) 上記1)又は2)記載の炭素粉末をターゲットの原料として用い、粉末焼結法により作製したことを特徴とする磁気記録膜形成用スパッタリングターゲット、

4) フッ素含有量が0.05wtppm未満であることを特徴とする上記3)記載の磁気記録膜形成用スパッタリングターゲット、

5) 上記1)又は2)記載の炭素粉末を含む原料粉末を混合した後、この混合粉末を成形、焼結し、得られた焼結体にさらに等方熱間加圧加工を施し、その後、ターゲット形状に加工することを特徴とする磁気記録膜形成用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

[0013] 本発明のC粒子が分散したFe-Pt系スパッタリングターゲットは、高

価な同時スパッタ装置を用いることなく、グラニューラ構造磁性薄膜の成膜を可能にし、さらには、スパッタリング時に発生するパーティクル量を低減したスパッタリングターゲットを提供できる優れた効果を有する。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は、磁気記録膜形成用スパッタリングターゲットの製造に用いる炭素粉末中のフッ素（F）含有量を50wtppm以上とすることを特徴とするものである。炭素粉末には不純物としてフッ素（F）が含有されており、通常は、このような不純物が少ない原料が使用されている。

ここで、炭素原料中のフッ素は、炭素と結合する形で存在しているが、これを高温に曝すことでこの結合が切れる反応（脱フッ素反応）が生じる。このとき、炭素は余った結合手によって炭素同士が結合する反応が生じる。本発明によれば、あらかじめフッ素を比較的多く含む炭素原料粉末を用いることにより、脱フッ素反応の際炭素同士の結合反応が促進して、炭素の難焼結性を改善することができる。

[0015] また、本発明は、磁気記録膜形成用スパッタリングターゲットの製造に用いる炭素原料粉末のメジアン径を0.1～20 μ mとする場合も包含する。上記の脱フッ素反応により炭素原料同士の結合を促進するためには、炭素－フッ素の結合を有する炭素粉末同士の表面ができるだけ接していることが好ましい。炭素原料粉末のメジアン径を0.1 μ m未満とすると、炭素粒子数に対するフッ素量が不足することがある。一方、炭素原料粉末のメジアン径を20 μ m超とすると、炭素原料そのものが異常放電の原因となることがあり好ましくない。したがって、炭素原料粉末のメジアン径を0.1～20 μ mとすることが好ましい。

[0016] また、本発明は、フッ素（F）含有量が50wtppm以上、必要に応じて、メジアン径が0.1～20 μ mの炭素原料粉末を用いて、これを焼結することにより、磁気記録膜形成用スパッタリングターゲットを製造することの特徴とするものである。このような特徴を有する炭素原料粉末を用いることにより、炭素同士の焼結を促進することができるので、スパッタリングの

際にターゲットから炭素が脱落して、パーティクルが発生することを抑制することができる。なお、本発明は、炭素原料粉末に含まれるフッ素含有量等に特徴を有するもので、焼結の手段については、公知の手段を用いることができることは当然理解されるべきである。

[0017] また、本発明は、磁気記録膜形成用スパッタリングターゲット中のフッ素の含有量が0.05wtppm未満である場合も包含する。炭素原料粉末中に含まれるフッ素は、焼結時に高温に曝されることで脱フッ素反応が生じて低減する。このことは、一方で、炭素同士の結合（焼結）が促進していることを意味する。したがって、炭素原料粉末中のフッ素含有量とターゲット中のフッ素含有量を調整することで、定量的に炭素同士の結合量を制御することが可能となる。ターゲット中のフッ素含有量が0.05wtppm以上であると、フッ素が異常放電の原因となって、パーティクルの発生を引き起こすことがあるため、好ましくない。

[0018] また、本発明において、磁気記録膜形成用スパッタリングターゲットにはすでに公知の組成のものを使用することができる。例えば、C粒子が分散したFe-Pt合金系ターゲットにおいて、Pt含有量が20以上50原子数比以下、C含有量が20以上50原子数比以下のものを使用することができる。また、本発明は、添加材として、Ag、Cu、Au、B、Ru、Mnから選択した1種以上の金属元素を添加することができ、さらに、Si、Ti、Cr、Co、Fe、B、Ta、Ga、Mn、Zn、Nb、Al、Mg、Zr、Y、Caから選択した1種以上の元素の酸化物もしくは窒化物を添加することができる。これにより、作製された磁性薄膜は良好な磁気特性が得られる。

[0019] 本発明のスパッタリングターゲットは、粉末焼結法によって作製する。作製にあたり、各原料粉末（Fe粉末、Pt粉末、C粉末など）を用意する。ここで、C粉末として、フッ素が所定量含有するC粉末、予めフッ素化処理したC粉末、あるいはフッ素化処理したC粉末とその他の炭素原料の混合粉末を使用することが重要である。

C粉末は、粒径0.1 μm 以上20 μm 以下のものを用いることが望ましい。原料C粉末の粒径が小さ過ぎると、フッ素量が不足するなどの問題があり、一方、原料粉末の粒径が大きいと、C粒子が合金中に微細分散することが難しく、異常放電の原因となるおそれがある。その他の原料粉末についても0.1 μm 以上20 μm 以下のものを用いることが望ましい。

さらに原料粉末として、合金粉末（Fe-Pt粉など）を用いてもよい。特にPtを含む合金粉末はその組成にもよるが、原料粉末中の酸素量を少なくするために有効である。合金粉末を用いる場合も、粒径が0.1 μm 以上20 μm 以下のものを用いることが望ましい。

[0020] そして、上記の粉末を所望の組成になるように秤量し、乳鉢等の公知の手法を用いて混合する。こうして得られた混合粉末をホットプレスで成型・焼結する。ホットプレス以外にも、プラズマ放電焼結法、熱間静水圧焼結法を使用することもできる。焼結時の保持温度は、スパッタリングターゲットの組成にもよるが、多くの場合、900～1400℃の温度範囲とする。

[0021] 次に、ホットプレスから取り出した焼結体に等方熱間加圧加工を施す。等方熱間加圧加工は、焼結体の密度向上に有効である。等方熱間加圧加工時の保持温度は焼結体の組成にもよるが、多くの場合、900～1400℃の温度範囲である。また加圧力は100Mpa以上に設定する。

このようにして得られた焼結体を旋盤等で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は作製できる。

[0022] 以上により、炭素の難焼結性が改善した磁気記録膜形成用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、スパッタリングの際にパーティクルの発生が少なく、グラニューラ構造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)

原料粉末として平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の Fe 粉末、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の Pt 粉末、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の C 粉末を用意した。C 粉末には、フッ素を $150\ \text{wt ppm}$ 含有する天然黒鉛を用いた。また、C 粉末のメジアン径 (D_{50}) は $6.1\ \mu\text{m}$ であった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が $2600\ \text{g}$ となるように秤量した。

原子数比 : Fe - 30 Pt - 40 C

なお、フッ素含有量は GDMS (グロー放電質量分析) にて分析した。以下の実施例、比較例についても同様である。

[0025] 次に、秤量した粉末を容量 $10\ \text{リットル}$ の乳鉢に投入し、 $4\ \text{時間}$ 回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1400°C 、保持時間 $2\ \text{時間}$ とし、昇温開始時から保持終了まで $30\ \text{MPa}$ で加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1100°C 、保持時間 $2\ \text{時間}$ とし、昇温開始時から Ar ガスのガス圧を徐々に高めて、 1100°C 保持中は $150\ \text{MPa}$ で加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は $0.05\ \text{wt ppm}$ 未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ 96.1% であった。

[0026] 次に焼結体を直径 $180.0\ \text{mm}$ 、厚さ $5.0\ \text{mm}$ の形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置 (キャノンアネルバ製 C-3010 スパッタリングシステム) に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1 kW、Arガス圧1.7 Paとし、2 kWhのプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2~3.0 μmのパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan 6420、KLA-Tencor社製）で測定した。このときのパーティクル個数は130個であった。

[0027]（比較例1）

原料粉末として平均粒径3 μmのFe粉末、平均粒径3 μmのPt粉末、平均粒径1 μmのC粉末を用意した。C粉末には、フッ素含有量1 wt ppm、メジアン径（D50）0.05 μmのカーボンブラックを用いた。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が2600 gとなるように秤量した。

原子数比：Fe—30 Pt—40 C

[0028] 次に、秤量した粉末を容量10リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度300°C/時間、保持温度1400°C、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで30 MPaで加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次に、ホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度300°C/時間、保持温度1100°C、保持時間2時間とし、昇温開始時からArガスのガス圧を徐々に高めて、1100°C保持中は150 MPaで加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は0.05 wt ppm未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ94.8%であった。

[0029] 次に焼結体を直径180.0 mm、厚さ5.0 mmの形状へ旋盤で切削加

工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製C-3010スパッタリングシステム）に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1 kW、Arガス圧1.7 Paとし、2 kWhのプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2~3.0 μmのパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan 6420、KLA-Tencor社製）で測定した。このときの個数は4530個であった。

[0030]（比較例2）

原料粉末として平均粒径3 μmのFe粉末、平均粒径3 μmのPt粉末、平均粒径1 μmのC粉末を用意した。C粉末には、フッ素含有量5 wt ppm、メジアン径（D50）6.3 μmの黒鉛を用いた。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が2600 gとなるように秤量した。

原子数比：Fe-30Pt-40C

[0031] 次に、秤量した粉末を容量10リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度300°C/時間、保持温度1400°C、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで30 MPaで加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度300°C/時間、保持温度1100°C、保持時間2時間とし、昇温開始時からArガスのガス圧を徐々に高めて、1100°C保持中は150 MPaで加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は0.05 wt ppm未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ94.3%であった。

[0032] 次に焼結体を直径180.0mm、厚さ5.0mmの形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製C-3010スパッタリングシステム）に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1kW、Arガス圧1.7Paとし、2kWhrのプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2~3.0μmのパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan6420、KLA-Tencor社製）で測定した。このときの個数は1121個であった。

[0033] （実施例2）

原料粉末として平均粒径3μmのFe粉末、平均粒径3μmのPt粉末、平均粒径1μmのC粉末を用意した。C粉末には、後述する比較例3の原料に、平均粒子径5μmのフッ化グラファイト（フッ素含有割合40%）をフッ素含有量60wtppmとなるまで添加して乳鉢で混合したものを用いた。また、C粉末のメジアン径（D50）は、19.8μmであった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が2600gとなるように秤量した。

原子数比：Fe-30Pt-40C

[0034] 次に、秤量した粉末を容量10リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度300°C/時間、保持温度1400°C、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで30MPaで加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度300°C/時間、保持温度1100°C、保持時間2時間とし、昇温開始時からArガスのガス圧を徐々に高めて、1100°C保持中は150MPaで加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は0.05wtppm未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ96.3%であった。

[0035] 次に焼結体を直径180.0mm、厚さ5.0mmの形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製C-3010スパッタリングシステム）に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1kW、Arガス圧1.7Paとし、2kWhrのプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2~3.0μmのパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan6420、KLA-Tencor社製）で測定した。このときの個数は327個であった。

[0036] （比較例3）

原料粉末として平均粒径3μmのFe粉末、平均粒径3μmのPt粉末、平均粒径1μmのC粉末を用意した。C粉末には、フッ素含有量5wtppm、メジアン径（D50）20.2μmの黒鉛を用いた。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が2600gとなるように秤量した。

原子数比：Fe-30Pt-40C

[0037] 次に、秤量した粉末を共に容量10リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度300°C/時間、保持温度1400°C、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで30MPaで加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度300°C/時間、保持温度1100°C、保持時間2時間とし、昇温開始時からArガスのガス圧を徐々に高めて、1100°C保持中は150MPaで加圧した。保持終了後は炉内で

そのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は0.05wtppm未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ94.8%であった。

[0038] 次に焼結体を直径180.0mm、厚さ5.0mmの形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製C-3010スパッタリングシステム）に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1kW、Arガス圧1.7Paとし、2kWhrのプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2~3.0μmのパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan6420、KLA-Tencor社製）で測定した。このときの個数は2534個であった。

[0039] （実施例3）

原料粉末として平均粒径3μmのFe粉末、平均粒径3μmのPt粉末、平均粒径1μmのC粉末を用意した。C粉末には、後述する比較例4の原料に平均粒子径10μmのフッ化グラファイト（フッ素含有割合40%）をフッ素含有量200wtppmとなるまで添加して乳鉢で混合したものをを用いた。また、C粉末のメジアン径（D50）は、13.4μmであった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が2600gとなるように秤量した。

原子数比：Fe—30Pt—40C

[0040] 次に、秤量した粉末を容量10リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度300°C/時間、保持温度1400°C、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで30MPaで加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレス型の型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1100°C 、保持時間 2 時間とし、昇温開始時から Ar ガスのガス圧を徐々に高めて、 1100°C 保持中は 150MPa で加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は 0.05wtppm 未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ 96.1% であった。

[0041] 次に焼結体を直径 180.0mm 、厚さ 5.0mm の形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製 C-3010 スパッタリングシステム）にスパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力 1kW 、Ar ガス圧 1.7Pa とし、 2kWh のプレススパッタリングを実施した後、4 インチ径のシリコン基板上に 20 秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径 $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ のパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan 6420、KLA-Tencor 社製）で測定した。このときの個数は 86 個であった。

[0042] （比較例 4）

原料粉末として平均粒径 $3\mu\text{m}$ の Fe 粉末、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の Pt 粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の C 粉末を用意した。C 粉末には、フッ素含有量 5wtppm 、メジアン径（ D_{50} ） $13.9\mu\text{m}$ の黒鉛を用いた。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が 2600g となるように秤量した。

原子数比：Fe - 30 Pt - 40 C

[0043] 次に、秤量した粉末を容量 10リットル の乳鉢に投入し、4 時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1200°C 、保持時間 2 時間とし、昇温開始時から保持終了まで 30MPa で加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は0.05wtppm未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ94.6%であった。

[0044] 次に焼結体を直径180.0mm、厚さ5.0mmの形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製C-3010スパッタリングシステム）に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1kW、Arガス圧1.7Paとし、2kWhrのプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2~3.0μmのパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan6420、KLAA-Tencor社製）で測定した。このときの個数は1062個であった。

[0045] （実施例4）

原料粉末として平均粒径3μmのFe粉末、平均粒径3μmのPt粉末、平均粒径1μmのC粉末を用意した。C粉末には、フッ素を40wtppm含有する天然黒鉛を用いた。また、C粉末のメジアン径（D50）は0.11μmであった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が2600gとなるように秤量した。

原子数比：Fe-30Pt-40C

[0046] 次に、秤量した粉末を容量10リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度300°C/時間、保持温度1400°C、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで30MPaで加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度300°C/時間、保持温度1100°C、保持時間2時間とし、昇温開始時からArガスのガス圧を徐々に高

めて、 1100°C 保持中は 150MPa で加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は 0.05wtppm 未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ 96.3% であった。

[0047] 次に焼結体を直径 180.0mm 、厚さ 5.0mm の形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製C-3010スパッタリングシステム）にスパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力 1kW 、 Ar ガス圧 1.7Pa とし、 2kWh のプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径 $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ のパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan 6420、KLA-Tencor社製）で測定した。このときの個数は432個であった。

[0048] （比較例5）

原料粉末として平均粒径 $3\mu\text{m}$ のFe粉末、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のPt粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のC粉末を用意した。C粉末には、実施例4の原料を大気中、 600°C で焼成し、脱フッ素化処理を施したものをを用いた。このC粉末は、フッ素含有量 0.05wtppm 未満、メジアン径（ D_{50} ） $0.13\mu\text{m}$ であった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が 2600g となるように秤量した。

原子数比：Fe-30Pt-40C

[0049] 次に、秤量した粉末を容量 10リットル の乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1400°C 、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで 30MPa で加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した

。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1100°C 、保持時間2時間とし、昇温開始時からArガスのガス圧を徐々に高めて、 1100°C 保持中は150MPaで加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は0.05wtppm未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ94.2%であった。

[0050] 次に焼結体を直径180.0mm、厚さ5.0mmの形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製C-3010スパッタリングシステム）に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1kW、Arガス圧1.7Paとし、2kWhrのプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2~3.0 μm のパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan6420、KLA-Tencor社製）で測定した。このときの個数は3237個であった。

[0051] （実施例5）

原料粉末として平均粒径3 μm のFe粉末、平均粒径3 μm のPt粉末、平均粒径1 μm のC粉末を用意した。C粉末には、後述する比較例6の原料に、平均粒子径5 μm のフッ化グラファイト（フッ素含有割合40%）をフッ素含有量15000wtppmとなるまで添加して乳鉢で混合したものを用了。また、C粉末のメジアン径（D50）は、5.6 μm であった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が2600gとなるように秤量した。

原子数比：Fe—30Pt—40C

[0052] 次に、秤量した粉末を容量10リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1400°C 、保持時間 2 時間とし、昇温開始時から保持終了まで 30MPa で加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1100°C 、保持時間 2 時間とし、昇温開始時から Ar ガスのガス圧を徐々に高めて、 1100°C 保持中は 150MPa で加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は 0.05wtppm 未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ 96.0% であった。

[0053] 次に焼結体を直径 180.0mm 、厚さ 5.0mm の形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製 C-3010 スパッタリングシステム）にスパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力 1kW 、Ar ガス圧 1.7Pa とし、 2kWh のプレススパッタリングを実施した後、4 インチ径のシリコン基板上に 20 秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径 $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ のパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan 6420、KLAA-Tencor 社製）で測定した。このときの個数は 78 個であった。

[0054] （比較例 6）

原料粉末として平均粒径 $3\mu\text{m}$ の Fe 粉末、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の Pt 粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の C 粉末を用意した。C 粉末には、フッ素含有量 5wtppm 、メジアン径（ D_{50} ） $5.9\mu\text{m}$ の黒鉛を用いた。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が 2600g となるように秤量した。

原子数比：Fe - 30 Pt - 40 C

[0055] 次に、秤量した粉末を容量 10リットル の乳鉢に投入し、4 時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1400°C 、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで 30MPa で加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1100°C 、保持時間2時間とし、昇温開始時から Ar ガスのガス圧を徐々に高めて、 1100°C 保持中は 150MPa で加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は 0.05wtppm 未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ 94.7% であった。

[0056] 次に焼結体を直径 180.0mm 、厚さ 5.0mm の形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製 C-3010 スパッタリングシステム）に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力 1kW 、 Ar ガス圧 1.7Pa とし、 2kWh のプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径 $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ のパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan 6420、KLAA-Tencor 社製）で測定した。このときの個数は 1680 個であった。

[0057] （実施例6）

原料粉末として平均粒径 $3\mu\text{m}$ の Fe 粉末、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の Pt 粉末、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の Ag 粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の C 粉末を用意した。 C 粉末には、フッ素を 150wtppm 含有する天然黒鉛を用いた。また、 C 粉末のメジアン径（ $D50$ ）は $6.1\mu\text{m}$ であった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が 2600g となるように秤量した。

原子数比： $\text{Fe}-25\text{Pt}-5\text{Ag}-40\text{C}$

[0058] 次に、秤量した粉末を容量 10 リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させ

て混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 950°C 、保持時間 2 時間とし、昇温開始時から保持終了まで 30MPa で加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 950°C 、保持時間 2 時間とし、昇温開始時から Ar ガスのガス圧を徐々に高めて、 950°C 保持中は 150MPa で加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は 0.05wtppm 未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ 97.2% であった。

[0059] 次に焼結体を直径 180.0mm 、厚さ 5.0mm の形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製 C-3010 スパッタリングシステム）にスパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力 1kW 、Ar ガス圧 1.7Pa とし、 2kWh のプレススパッタリングを実施した後、4 インチ径のシリコン基板上に 20 秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径 $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ のパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan 6420、KLA-Tencor 社製）で測定した。このときの個数は 45 個であった。

[0060] （比較例 7）

原料粉末として平均粒径 $3\mu\text{m}$ の Fe 粉末、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の Pt 粉末、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の Ag 粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の C 粉末を用意した。C 粉末には、実施例 6 の原料を大気中、 600°C で焼成し、脱フッ素化処理を施したものをを用いた。この C 粉末は、フッ素含有量 0.05wtppm 未満、メジアン径（ D_{50} ） $6.1\mu\text{m}$ であった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が 2600g となるように秤量した。

原子数比：F e - 2 5 P t - 5 A g - 4 0 C

[0061] 次に、秤量した粉末を容量 1 0 リットルの乳鉢に投入し、4 時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度 3 0 0 ° C / 時間、保持温度 9 5 0 ° C、保持時間 2 時間とし、昇温開始時から保持終了まで 3 0 M P a で加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度 3 0 0 ° C / 時間、保持温度 9 5 0 ° C、保持時間 2 時間とし、昇温開始時から A r ガスのガス圧を徐々に高めて、9 5 0 ° C 保持中は 1 5 0 M P a で加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は 0 . 0 5 w t p p m 未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ 9 6 . 1 % であった。

[0062] 次に焼結体を直径 1 8 0 . 0 m m、厚さ 5 . 0 m m の形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製 C - 3 0 1 0 スパッタリングシステム）に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力 1 k W、A r ガス圧 1 . 7 P a とし、2 k W h r のプレススパッタリングを実施した後、4 インチ径のシリコン基板上に 2 0 秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径 0 . 2 ~ 3 . 0 μ m のパーティクルの個数を表面異物検査装置（S u r f s c a n 6 4 2 0、K L A - T e n c o r 社製）で測定した。このときの個数は 2 8 9 個であった。

[0063] （実施例 7）

原料粉末として平均粒径 3 μ m の F e 粉末、平均粒径 3 μ m の P t 粉末、平均粒径 1 μ m の C 粉末、平均粒径 1 μ m の S i O₂ 粉末を用意した。C 粉末には、フッ素を 1 5 0 w t p p m 含有する天然黒鉛を用いた。また、C 粉末のメジアン径（D 5 0）は 6 . 1 μ m であった。これらの粉末を以下の原子

数比で、合計重量が2600gとなるように秤量した。

原子数比：Fe－36Pt－15C－8SiO₂

[0064] 次に、秤量した粉末を容量10リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度300°C/時間、保持温度1090°C、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで30MPaで加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度300°C/時間、保持温度1100°C、保持時間2時間とし、昇温開始時からArガスのガス圧を徐々に高めて、1100°C保持中は150MPaで加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は0.05wtppm未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ98.8%であった。

[0065] 次に焼結体を直径180.0mm、厚さ5.0mmの形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製C-3010スパッタリングシステム）にスパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1kW、Arガス圧1.7Paとし、2kWhrのプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2～3.0μmのパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan6420、KLA-Tencor社製）で測定した。このときの個数は22個であった。

[0066] （比較例8）

原料粉末として平均粒径3μmのFe粉末、平均粒径3μmのPt粉末、平均粒径1μmのC粉末、平均粒径1μmのSiO₂粉末を用意した。C粉末には、実施例7の原料を大気中、600°Cで焼成し、脱フッ素化処理を施

したものを用いた。このC粉末はフッ素含有量0.05wtppm未満、メジアン径(D50)6.1 μ mであった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が2600gとなるように秤量した。

原子数比：Fe-36Pt-15C-8SiO₂

[0067] 次に、秤量した粉末を容量10リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度300°C/時間、保持温度1090°C、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで30MPaで加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度300°C/時間、保持温度1100°C、保持時間2時間とし、昇温開始時からArガスのガス圧を徐々に高めて、1100°C保持中は150MPaで加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は0.05wtppm未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ97.6%であった。

[0068] 次に焼結体を直径180.0mm、厚さ5.0mmの形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製C-3010スパッタリングシステム）に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1kW、Arガス圧1.7Paとし、2kWhrのプレスパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2~3.0 μ mのパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan6420、KLA-Tencor社製）で測定した。このときの個数は108個であった。

[0069] （実施例8）

原料粉末として平均粒径3 μ mのFe粉末、平均粒径3 μ mのPt粉末、

平均粒径 $3.5\ \mu\text{m}$ の Cu 粉末、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の C 粉末を用意した。C 粉末には、フッ素を $150\ \text{wt ppm}$ 含有する天然黒鉛を用いた。また、C 粉末のメジアン径 (D_{50}) は $6.1\ \mu\text{m}$ であった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が $2600\ \text{g}$ となるように秤量した。

原子数比 : $\text{Fe} - 25\ \text{Pt} - 5\ \text{Cu} - 40\ \text{C}$

[0070] 次に、秤量した粉末を容量 $10\ \text{リットル}$ の乳鉢に投入し、 $4\ \text{時間}$ 回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1060°C 、保持時間 $2\ \text{時間}$ とし、昇温開始時から保持終了まで $30\ \text{MPa}$ で加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 950°C 、保持時間 $2\ \text{時間}$ とし、昇温開始時から Ar ガスのガス圧を徐々に高めて、 950°C 保持中は $150\ \text{MPa}$ で加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は $0.05\ \text{wt ppm}$ 未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ 97.1% であった。

[0071] 次に焼結体を直径 $180.0\ \text{mm}$ 、厚さ $5.0\ \text{mm}$ の形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製 C-3010 スパッタリングシステム）にスパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力 $1\ \text{kW}$ 、Ar ガス圧 $1.7\ \text{Pa}$ とし、 $2\ \text{kWh}$ のプレススパッタリングを実施した後、 $4\ \text{インチ}$ 径のシリコン基板上に $20\ \text{秒間}$ 成膜した。そして基板上へ付着した直径 $0.2\sim 3.0\ \mu\text{m}$ のパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan 6420、KL A-Tencor 社製）で測定した。このときの個数は 28 個であった。

[0072] （比較例 9）

原料粉末として平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の F e 粉末、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の P t 粉末、平均粒径 $3.5\ \mu\text{m}$ の C u 粉末、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の C 粉末を用意した。C 粉末には、実施例 6 の原料を大気中、 600°C で焼成し、脱フッ素化処理を施したものをを用いた。この C 粉末は、フッ素含有量 $0.05\ \text{wt ppm}$ 未満、メジアン径 (D_{50}) $6.1\ \mu\text{m}$ であった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が $2600\ \text{g}$ となるように秤量した。

原子数比 : F e - 25 P t - 5 C u - 40 C

[0073] 次に、秤量した粉末を容量 $10\ \text{リットル}$ の乳鉢に投入し、 $4\ \text{時間}$ 回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1060°C 、保持時間 $2\ \text{時間}$ とし、昇温開始時から保持終了まで $30\ \text{MPa}$ で加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 950°C 、保持時間 $2\ \text{時間}$ とし、昇温開始時から A r ガスのガス圧を徐々に高めて、 950°C 保持中は $150\ \text{MPa}$ で加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は $0.05\ \text{wt ppm}$ 未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ 96.5% であった。

[0074] 次に焼結体を直径 $180.0\ \text{mm}$ 、厚さ $5.0\ \text{mm}$ の形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ製 C-3010 スパッタリングシステム）に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力 $1\ \text{kW}$ 、A r ガス圧 $1.7\ \text{Pa}$ とし、 $2\ \text{kWh}$ のプレスパッタリングを実施した後、 $4\ \text{インチ}$ 径のシリコン基板上に $20\ \text{秒間}$ 成膜した。そして基板上へ付着した直径 $0.2\sim 3.0\ \mu\text{m}$ のパーティクルの個数を表面異物検査装置（Surfscan 6420、KL

A-Tencor社製)で測定した。このときの個数は265個であった。

[0075] (実施例9)

原料粉末として平均粒径 $3\mu\text{m}$ のFe粉末、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のPt粉末、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のAg粉末、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のBN粉末、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のC粉末を用意した。C粉末には、フッ素を150wtppm含有する天然黒鉛を用いた。また、C粉末のメジアン径(D50)は $6.1\mu\text{m}$ であった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が2600gとなるように秤量した。

原子数比: Fe-25Pt-5Ag-20BN-20C

[0076] 次に、秤量した粉末を容量10リットルの乳鉢に投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 950°C 、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで30MPaで加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 950°C 、保持時間2時間とし、昇温開始時からArガスのガス圧を徐々に高めて、 950°C 保持中は150MPaで加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は0.05wtppm未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ97.3%であった。

[0077] 次に焼結体を直径180.0mm、厚さ5.0mmの形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置(キャノンアネルバ製C-3010スパッタリングシステム)にスパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1kW、Arガス圧1.7Paとし、2kWhrのプレススパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板

上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2~3.0 μm のパーティクルの個数を表面異物検査装置 (Surfscan 6420、KLA-Tencor社製) で測定した。このときの個数は34個であった。

[0078] (比較例10)

原料粉末として平均粒径3 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、平均粒径10 μm のBN粉末、平均粒径1 μm のC粉末を用意した。C粉末には、実施例6の原料を大気中、600°Cで焼成し、脱フッ素化処理を施したものをを用いた。このC粉末は、フッ素含有量0.05 wt ppm未満、メジアン径 (D50) 6.1 μm であった。これらの粉末を以下の原子数比で、合計重量が2600gとなるように秤量した。

原子数比 : Fe - 25 Pt - 5 Ag - 20 BN - 20 C

[0079] 次に、秤量した粉末を容量10リットルの乳鉢に封入投入し、4時間回転させて混合した。そして乳鉢から取り出した混合粉末をカーボン製の型に充填しホットプレスした。

ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度300°C/時間、保持温度950°C、保持時間2時間とし、昇温開始時から保持終了まで30 MPaで加圧した。保持終了後はチャンバー内でそのまま自然冷却させた。

次にホットプレスの型から取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施した。熱間等方加圧加工の条件は、昇温速度300°C/時間、保持温度950°C、保持時間2時間とし、昇温開始時からArガスのガス圧を徐々に高めて、950°C保持中は150 MPaで加圧した。保持終了後は炉内でそのまま自然冷却させた。

こうして作製された焼結体のフッ素含有量は0.05 wt ppm未満であった。また密度をアルキメデス法で測定し、相対密度を計算したところ96.3%であった。

[0080] 次に焼結体を直径180.0 mm、厚さ5.0 mmの形状へ旋盤で切削加工した後、マグネトロンスパッタ装置 (キャノンアネルバ製C-3010スパ

ッタリングシステム)に取り付け、スパッタリングを行った。

スパッタリングの条件は、投入電力1 kW、Arガス圧1.7 Paとし、2 kWhrのプレスパッタリングを実施した後、4インチ径のシリコン基板上に20秒間成膜した。そして基板上へ付着した直径0.2~3.0 μmのパーティクルの個数を表面異物検査装置(Surfsca 6420、KLA-Tencor社製)で測定した。このときの個数は326個であった。

[0081] 以上の結果をまとめたものが表1である。表1に示すように、本発明のスパッタリングターゲットの実施例はいずれの場合においても、スパッタリングターゲットの高密度が維持され、スパッタリング時に発生するパーティクルは500個以下であり、比較例に比べ常に少ないという結果が得られた。

[0082]

[表1]

	炭素原料の 種類	炭素原料のメジ アン径(D50)	炭素原料の フッ素含有量	混合方 法	焼結体組成 (mol%)	焼結体密度	焼結体のフッ 素含有量	パーティクル 数
実施例1	黒鉛	6.1 μ m	150 wtppm	乳鉢	Fe-30Pt-40C	96.1%	0.05 wtppm未 満	130個
実施例2	黒鉛	19.8 μ m	60 wtppm	乳鉢	Fe-30Pt-40C	96.3%	0.05 wtppm未 満	327個
実施例3	黒鉛	13.4 μ m	200 wtppm	乳鉢	Fe-30Pt-40C	96.1%	0.05 wtppm未 満	86個
実施例4	黒鉛	0.11 μ m	40 wtppm	乳鉢	Fe-30Pt-40C	96.3%	0.05 wtppm未 満	432個
実施例5	黒鉛	5.6 μ m	15000 wtppm	乳鉢	Fe-30Pt-40C	96.0%	0.05 wtppm未 満	78個
実施例6	黒鉛	6.1 μ m	150 wtppm	乳鉢	Fe-25Pt-5Ag-40C	97.2%	0.05 wtppm未 満	45個
実施例7	黒鉛	6.1 μ m	150 wtppm	乳鉢	Fe-36Pt-15C-8SiO ₂	98.8%	0.05 wtppm未 満	22個
実施例8	黒鉛	6.1 μ m	150 wtppm	乳鉢	Fe-25Pt-5Cu-40C	97.1%	0.05 wtppm未 満	28個
実施例9	黒鉛	6.1 μ m	150 wtppm	乳鉢	Fe-25Pt-5Ag-20BN- 20C	97.3%	0.05 wtppm未 満	34個
比較例1	カーボンブ ラック	0.05 μ m	1 wtppm	乳鉢	Fe-30Pt-40C	94.8%	0.05 wtppm未 満	4530個
比較例2	黒鉛	6.3 μ m	5 wtppm	乳鉢	Fe-30Pt-40C	94.3%	0.05 wtppm未 満	1121個
比較例3	黒鉛	20.2 μ m	5 wtppm	乳鉢	Fe-30Pt-40C	94.8%	0.05 wtppm未 満	2534個
比較例4	黒鉛	13.9 μ m	5 wtppm	乳鉢	Fe-30Pt-40C	94.6%	0.05 wtppm未 満	1062個
比較例5	黒鉛	0.13 μ m	0.05 wtppm未 満	乳鉢	Fe-30Pt-40C	94.2%	0.05 wtppm未 満	3237個
比較例6	黒鉛	5.9 μ m	5 wtppm	乳鉢	Fe-30Pt-40C	94.7%	0.05 wtppm未 満	1680個
比較例7	黒鉛	6.1 μ m	0.05 wtppm未 満	乳鉢	Fe-25Pt-5Ag-40C	96.1%	0.05 wtppm未 満	289個
比較例8	黒鉛	6.1 μ m	0.05 wtppm未 満	乳鉢	Fe-36Pt-15C-8SiO ₂	97.6%	0.05 wtppm未 満	108個
比較例9	黒鉛	6.1 μ m	0.05 wtppm未 満	乳鉢	Fe-25Pt-5Cu-40C	96.5%	0.05 wtppm未 満	265個
比較例10	黒鉛	6.1 μ m	0.05 wtppm未 満	乳鉢	Fe-25Pt-5Ag-20BN- 20C	96.3%	0.05 wtppm未 満	326個

産業上の利用可能性

[0083] 本発明は、高価な同時スパッタ装置を用いることなく、グラニューラ構造磁性薄膜の成膜を可能にし、さらには、スパッタリング時に発生するパーティクル量を低減した高密度な、C粒子が分散したFe-Pt系スパッタリングターゲットを提供できる優れた効果を有する。したがってグラニューラ構造の磁性薄膜の成膜用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] 磁気記録膜形成用スパッタリングターゲットの製造に用いる炭素粉末において、フッ素含有量が50wtppm以上であることを特徴とする炭素粉末。
- [請求項2] メジアン径が0.1～20 μ mであることを特徴とする請求項1記載の炭素粉末。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の炭素粉末をターゲットの原料として用い、粉末焼結法により作製したことを特徴とする磁気記録膜形成用スパッタリングターゲット。
- [請求項4] フッ素含有量が0.05wtppm未満であることを特徴とする請求項3記載の磁気記録膜形成用スパッタリングターゲット。
- [請求項5] 請求項1又は2記載の炭素粉末を含む原料粉末を混合した後、この混合粉末を成形、焼結し、得られた焼結体にさらに等方熱間加圧加工を施し、その後、ターゲット形状に加工することを特徴とする磁気記録膜形成用スパッタリングターゲットの製造方法。