

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 6 月 8 日 (08.06.2006)

PCT

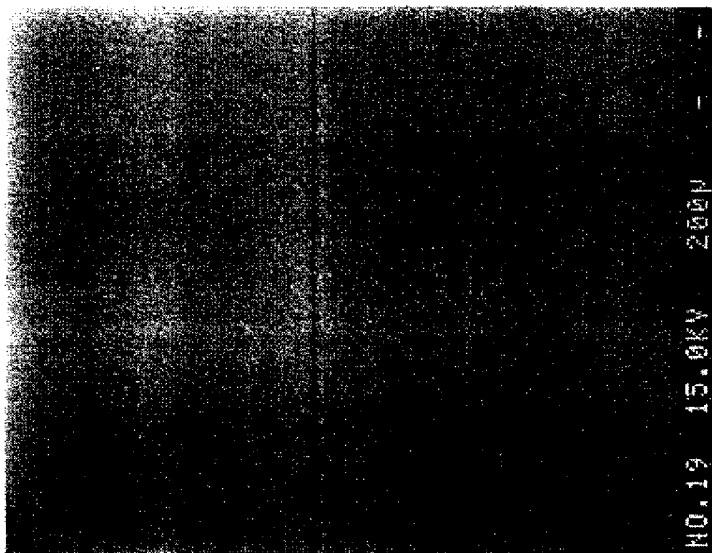
(10) 国際公開番号
WO 2006/059429 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C22C 12/00 (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01) G11B 7/26 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/018113
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 30 日 (30.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-347602
2004 年 11 月 30 日 (30.11.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)
- [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目 10 番
1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 秀行 (TAKA-
HASHI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市
華川町臼場 187 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ
磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒1050002 東京都
港区愛宕一丁目 2 番 2 号 虎ノ門 9 森ビル 3 階 小越
国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

/ 続葉有 /

(54) Title: Sb-Te BASE ALLOY SINTERED SPATTERING TARGET

(54) 発明の名称: S b - T e 系合金焼結体スパッタリングターゲット



(57) Abstract: An Sb-Te base alloy sintered sputtering target containing at least one of Sb and Te as a primary component, characterized in that it has a surface roughness Ra of 0.4 μm or less, a purity except a gas component of 4N or higher, a content of a gas component as an impurity of 1500 ppm or less and an average crystal grain diameter of 50 μm or less; and the above Sb-Te base alloy sintered sputtering target, characterized in that the density of defects having a maximum length of 10 μm or more due to the surface finishing by machine work is 80 pieces or less in an area of 800 μm square. The above sintered sputtering target has a Sb-Te base alloy sputtering target structure being improved in fineness and uniformity, is inhibited in the occurrence of clacks, can prevent the occurrence of arcing during sputtering,

is reduced in concave and convex shapes in its surface due to sputter erosion, and is an Sb-Te base alloy sputtering target having good quality.

(57) 要約: S b - T e 系合金焼結体スパッタリングターゲットにおいて、表面粗さ Ra が 0.4 μm 以下、ガス成分を除く純度が 4N 以上、不純物であるガス成分の含有量が 1500 ppm 以下及び平均結晶粒径が 50 μm 以下であることを特徴とし、S b 及び T e のうち少なくとも一つを主成分とする S b - T e 系合金焼結体スパッタリングターゲット。さらに、機械加工による表面仕上げで発生する最大長 10 μm 以上の欠陥の密度が、800 μm 角の中に 80 個以下であることを特徴とする同 S b - T e 系合金焼結体スパッタリングターゲット。S b - T e 系合金スパッタリングターゲット組織の均一と微細化を図り、焼結ターゲットのクラック発生を抑制し、スパッタリング時にアーキングの発生を防止する。また、スパッタエロージョンによる表面の凹凸を減少させ、良好な品質の S b - T e 系合金スパッタリングターゲットを得る。



WO 2006/059429 A1



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

Sb－Te系合金焼結体スパッタリングターゲット

技術分野

- [0001] この発明は、パーティクル発生を効果的に抑制することができるSb－Te系合金焼結体スパッタリングターゲットに関する。

背景技術

- [0002] 近年、相変化記録用材料として、すなわち相変態を利用して情報を記録する媒体としてSb－Te系材料からなる薄膜が用いられるようになってきた。このSb－Te系合金材料からなる薄膜を形成する方法としては、真空蒸着法やスパッタリング法などの、一般に物理蒸着法と言われている手段によって行われるのが普通である。特に、操作性や皮膜の安定性からマグネトロンスパッタリング法を用いて形成することが多い。

- [0003] スパッタリング法による膜の形成は、陰極に設置したターゲットにArイオンなどの正イオンを物理的に衝突させ、その衝突エネルギーでターゲットを構成する材料を放出させて、対面している陽極側の基板にターゲット材料とほぼ同組成の膜を積層することによって行われる。

スパッタリング法による被覆法は処理時間や供給電力等を調節することによって、安定した成膜速度でオングストローム単位の薄い膜から数十 μ mの厚い膜まで形成できるという特徴を有している。

- [0004] 相変化記録膜用Sb－Te系合金材料からなる膜を形成する場合に、特に問題となるのは、スパッタリング時にパーティクルが発生したりあるいは異常放電(マイクロアーキング)やクラスター状(固まりになって付着)の薄膜形成の原因となるノジュール(突起物)が発生したり、スパッタリング中にターゲットのクラック又は割れが発生したりすることである。この原因の一つとして、ターゲット用焼結粉の製造工程における多量の酸素等のガス成分の吸収が挙げられる。

このようなターゲット又はスパッタリングの際の問題は、記録媒体である薄膜の品質を低下させる大きな原因となっている。

- [0005] 上記の問題は、焼結用粉末の粒径又はターゲットの構造や性状によって大きく影

響を受けることが分かっている。しかしながら、従来は相変化記録層を形成するためのSb-Te系合金スパッタリングターゲットを製造する際に、これらの影響を抑制できる製造方法を取りえなかったために、スパッタリングの際の、パーティクルの発生、異常放電、ノジュールの発生、ターゲットのクラック又は割れの発生、さらにはターゲット中に含まれる多量の酸素等のガス成分の混入を避けることができなかった。

[0006] 従来のSb-Te系スパッタリング用ターゲットの製造方法として、Ge-Te合金、Sb-Te合金について不活性ガスアトマイズ法により急冷した粉末を作製し、Ge/Te=1/1、Sb/Te=0.5~2.0なる割合をもつ合金を均一に混合した後加圧焼結を行うGe-Sb-Te系スパッタリング用ターゲットの製造方法が開示されている(例えば特許文献1参照)。

また、Ge、Sb、Teを含む合金粉末のうち、タップ密度(相対密度)が50%以上になる粉末を型に流し込み、冷間もしくは温間で加圧し、冷間加圧後の密度が95%以上である成形材をArもしくは真空雰囲気中で熱処理を施すことにより焼結することにより、該焼結体の含有酸素量が700ppm以下であることを特徴とするGe-Sb-Te系スパッタリングターゲットの製造方法及びこれらに使用する粉末をアトマイズ法により製造する技術の記載がある(例えば特許文献2参照)。

[0007] また、Ge、Sb、Teを含む原料について不活性ガスアトマイズ方法により急冷した粉末を作製し、該粉末の内粒径が $20\mu\text{m}$ 以上かつ単位重量当たりの比表面積が $300\text{mm}^2/\text{g}$ 以下の粉末を使用し、冷間もしくは温間にて加圧成形した成形体を焼結するGe-Sb-Te系スパッタリングターゲット材の製造方法の記載がある(例えば、特許文献3参照)。

この他にアトマイズ粉を使用してターゲットを製造する技術としては、下記特許文献4、5、6がある。

しかし、以上の特許文献については、アトマイズ粉をそのまま使用するもので、ターゲットの十分な強度が得られておらず、またターゲット組織の微細化及び均質化が達成されているとは言い難い。また、許容される酸素含有量も高く、相変化記録層を形成するためのSb-Te系スパッタリングターゲットとしては、十分とは言えないという問題がある。

[0008] さらに、光ディスク記録膜形成用スパッタリングターゲットであって、表面酸化膜又は加工層を除去し、さらに表面粗さを中心線平均粗さ $Ra \leq 1.0 \mu m$ としたターゲットが知られている(特許文献7参照)。このターゲットの目的は、プレスパッタ時間を短縮すること、あるいは全くプレスパッタを必要としないようにすることであり、この目的に対しては極めて有効である。

しかし、最近DVDやBD(Blue Ray Disc)などでは、さらに高密度化が進み、製品歩留りを向上させるために、ターゲットに起因するパーティクルの低減が極めて重要になっている。

したがって、上記のようなプレスパッタの短縮化に限らず、パーティクル、異常放電、ノジュールの発生、ターゲットのクラック又は割れ発生等を効果的に抑制するために、ターゲットの表面だけでなく、ターゲット全体の品質改善が必要になっている。

[0009] 特許文献1:特開2000-265262号公報

特許文献2:特開2001-98366号公報

特許文献3:特開2001-123266号公報

特許文献4:特開昭10-81962号公報

特許文献5:特開2001-123267号公報

特許文献6:特開2000-129316号公報

特許文献7:特開2000-169960号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記の諸問題点の解決、特にスパッタリングの際の、パーティクルの発生、異常放電、ノジュールの発生、ターゲットのクラック又は割れの発生等を効果的に抑制し、さらにターゲット中に含まれる酸素等のガス成分を減少させることのできるターゲット焼結用Sb-Te系合金粉末、特にAg-In-Sb-Te合金又はGe-Sb-Te合金からなる相変化記録層を形成するためのスパッタリング用Sb-Te系合金焼結体ターゲットを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記問題点を解決するための技術的な手段として、粉末の性状並びにターゲットの

構造及び特性を工夫することにより、安定しかつ均質な相変化記録層を得ることができるとの知見を得た。

この知見に基づき、次の発明を提供する。

その1)として、Sb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットにおいて、表面粗さRaが $0.4\mu\text{m}$ 以下、ガス成分を除く純度が4N以上、不純物であるガス成分の含有量が1500ppm以下及び平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とし、Sb及びTeのうち少なくとも一つを主成分とするSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットを提供する。ここでSb-Te系合金とは、Sb又はTeのそれぞれの量、あるいはこれらの合計量が50原子%以上のものを言う。

その2)として、機械加工による表面仕上げで発生する最大長 $10\mu\text{m}$ 以上の欠陥の密度が、 $800\mu\text{m}$ 角の中に80個以下である1)記載のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットを提供する。

その3)として、ガスアトマイズ粉を原料とした上記1)又は2)記載のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットを提供する。

その4)として、ターゲットの表面粗さRaが $0.1\mu\text{m}$ 以下である上記3)記載のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットを提供する。

その5)として、Ag、In、Ga、Ti、Sn、Au、Pt、Pdから選択した1種以上の元素を、最大25at%含有する上記1)～4)のいずれかに記載のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットを提供する。

発明の効果

- [0012] Sb-Te系合金焼結体は、ターゲットの仕上げの段階で、切削加工との機械加工を行うが、通常の機械加工では表面の加工変質層に大量のクラック等の歪が発生し、これがパーティクル発生の原因となっていたが、本発明により、ターゲット使用開始直後からこのようなパーティクルの発生を大幅に減少させることが可能となった。また、純度を上げることで、不純物を起点とする異常放電(アーキング)を防止することが可能となり、アーキングによるパーティクルの発生を抑制することができる。さらに、ターゲットの結晶粒径を小さくすることにより、エロージョンされたターゲットの表面を、エロージョン後も平滑とすることができ、従前のエロージョン面に発生した凹凸にリデ

ポ膜(再付着膜)が付着し、それがノジュールに成長し、これが崩壊することによって発生するパーティクルも抑制することが可能とな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2のターゲット表面のSEM写真を示す。
- [図2]実施例3のターゲット表面のSEM写真を示す。
- [図3]実施例3のターゲット断面のSEM写真を示す。
- [図4]比較例4のターゲット表面のSEM写真を示す。
- [図5]比較例5のターゲット断面のSEM写真を示す。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 本発明は、Sb-Te系合金のガスアトマイズ粉又は機械粉碎して得た粉末を使用して焼結し、焼結体スパッタリングターゲットを得る。

一般に、ガスアトマイズ粉は、機械粉末に比べ極めて微細な粉末を得ることができ、粉碎機械の使用による汚染が防止できるので、そのまま焼結粉末として使用するのが望ましいと言える。このガスアトマイズ粉を用いて焼結したターゲットは、その表面粗さRaが $0.1\mu\text{m}$ 以下に小さくなり、後述するように、機械粉碎した粉末に比べ特性上優れている。

しかし、本願発明の条件を満たしている限り、機械粉碎粉を使用することについては特に問題となるものではない。機械粉碎するに際しては、酸素含有量を低減させるために、不活性雰囲気中で機械粉碎することが望ましい。機械粉碎には、振動ボールミルなどを使用することができる。

- [0015] 本発明のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットは、表面粗さRaが $0.4\mu\text{m}$ 以下、ガス成分を除く純度が4N以上、不純物であるガス成分の含有量が1500ppm以下及び平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であることが大きな特徴である。ターゲットの表面粗さは表面欠陥の存在に強く影響する。

表面粗さが大きければ、その背後に加工変質層を含む表面欠陥があることを意味する。加工変質層を含む表面欠陥は、大量のクラック発生につながる。一見、表面粗さと表面欠陥は直接的な関係がないように見えるが、表面粗さに隠れた表面欠陥が存在する。表面粗さRaを $0.4\mu\text{m}$ 以下とすることにより、このような加工変質層を含む

表面欠陥の殆どをターゲットから消失させることができ、ターゲットのクラック発生を防止し、クラックに起因するパーティクル発生を効果的に抑制することができる。

- [0016] また、Sb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットの純度を上げることにより、主成分又は添加成分以外の不純物、例えば酸化物等は、それを起点とする異常放電（アーキング）の原因となる。本願発明では、4N以上の純度を有し、この不純物によるアーキングを効果的に防止することが可能となり、アーキングによるパーティクルの発生を抑制することができる。純度はさらに5N以上であることが望ましい。

不純物であるガス成分の含有量が1500ppm以下とすることが必要である。これを超える酸素、窒素、炭素等のガス成分の含有は、酸化物、窒化物、炭化物等の不純物発生の原因となるので、これを減少させることは、アーキングを防止し、このアーキングによるパーティクルの発生を抑制することにつながる。

- [0017] さらに、ターゲットの結晶粒径を小さくすることにより、エロージョンされたターゲットの表面を、エロージョン後も平滑とすることができ、従前のエロージョン面に発生した凹凸にリデポが付着し、それがノジュールに成長し、これが崩壊することによって発生するパーティクルも抑制することが可能となる。

平均結晶粒径が50 μm 以下することにより、エロージョン後も平滑とすることが可能となり、ノジュールの成長を防止し、これが崩壊することによって発生するパーティクルも効果的に抑制することができる。

さらに、本願発明のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットは、機械加工による表面仕上げで発生する最大長10 μm 以上の欠陥の密度を800 μm 角の中に80個以下とすることが望ましい。これによって、欠陥に起因するノジュールの成長を防止し、これが崩壊することによって発生するパーティクルも効果的に抑制することができる。

- [0018] 本発明のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットには、添加元素としては、Sb-Te系合金に添加されるとセラミックスとなり、粉末焼結による製法をとることができるものから選ばれ、そのような元素としてAg、In、Ga、Ti、Sn、Au、Pt、Pdから選択した1種以上の元素を最大25at%含有させることができる。この範囲であれば、所望のガラス転移点や変態速度を得ることができると同時に、機械加工によって導入さ

れる表面欠陥を最小限に抑えることが可能となり、パーティクルも効果的に抑制することができる。

一般に、スパッタリング後のエロージョン面は、表面粗さRaが $1\mu\text{m}$ 以上の粗い面となり、スパッタリングの進行と共にさらに粗くなる傾向になるが、本発明のSb-Te系合金スパッタリングターゲットについては、スパッタリングした後のエロージョン面の表面粗さRaが $0.4\mu\text{m}$ 以下とすることにより、パーティクル発生を効果的に抑制し、特異なSb-Te系合金スパッタリングターゲットを得ることができる。

[0019] このように、均一微細な結晶構造の相変化ターゲットは、スパッタエロージョンによる表面凹凸が減少し、ターゲット上面へのリデポ(再付着物)膜剥離によるパーティクル発生が抑制できる。

また、組織微細化によりスパッタ膜も面内及びロット間の組成変動が抑えられ、相変化記録層の品質が安定するというメリットがある。そして、このようにスパッタリングの際の、パーティクルの発生、異常放電、ノジュールの発生等を効果的に抑制することができる。

さらに、本発明のSb-Te系スパッタリングターゲットにおいて、酸素等のガス成分含有量を1500ppm以下、特に1000ppm以下、さらに好ましくは500ppm以下とすることができる。このような酸素等のガス成分の低減は、パーティクルの発生や異常放電の発生をさらに低減することができる。

実施例

[0020] 本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

[0021] (実施例1)

純度が4N以上である $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金原料をガスアトマイズ装置を用い、噴射ガスとしてアルゴン($100\text{kgf}/\text{cm}^2$)を使用して 780°C で噴射しアトマイズ粉を製造した。

これによって、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のきれいな球形の粉末が得られた。このガスアトマイズの酸素含有量は150ppmであった。さらに、このアトマイズ粉をホットプレスした。

このようにして得た焼結体を機械加工し、さらにこれを研磨して、 $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金ターゲットとした。

この結果、ターゲット表面粗さRaは $0.1\mu\text{m}$ 、ガス成分を除く純度が4N、不純物であるガス成分の含有量が220wtppm、平均結晶粒径 $3\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 欠陥密度が3個/ $800\mu\text{m}$ 角であった。そして、クラックの発生は全く認められなかった。この結果を表1に示す。

なお、表1において、「ガスアトマイズ粉酸素濃度」の欄で表示する「NA」の符号は、ガスアトマイズ粉を使用していないために、分析の対象になっていないことを示す。また、ガスアトマイズ粉を使用している場合をYes、使用していない場合をNoと記述している。以下、同様である。

[0022] このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、アーキングの発生がなく、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を、表1に示す。

この表1に示すように、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、13個/ウェハー、31個/ウェハー、ターゲットのノジュール個数が40個/ターゲットであり、優れたターゲットが得られた。

[0023] [表1]

仕上げ加工方法	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
Ra	0.1	0.4	0.1	0.4	0.4
品種	Ag-In-Sb-Te	Ag-In-Sb-Te	Ge-Sb-Te	Ge-Sb-Te	Ge-Sb
組成	5-5-70-20	5-5-70-20	22.2-22.2-55.6	22.2-22.2-55.6	20-80
純度	4N	4N	4N5	5N	4N
ガスアトマイズ粉	Yes	No	Yes	No	No
ガスアトマイズ粉酸素濃度	150	NA	250	NA	NA
充填粉ガス成分	220	900	320	870	400
結晶粒径	3	30	4	35	45
10 μm 欠陥密度	3	26	3	30	71
10kWhまで平均P数	13	18	12	17	21
100kWhまで平均P数	31	40	21	30	31
ノジュール個数	40	52	30	45	25

仕上げ加工方法	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
Ra	4.5	0.4	0.4	3.5	4.4	0.2
品種	Ag-In-Sb-Te	Ag-In-Sb-Te	Ag-In-Sb-Te	Ge-Sb-Te	Ge-Sb-Te	Ag-In-Sb-Te
組成	5-5-70-20	5-5-70-20	5-5-70-20	22.2-22.2-55.6	22.2-22.2-55.6	5-5-70-20
純度	4N	3N	4N	4N5	5N	4N
ガスアトマイズ粉	No	No	No	Yes	No	No
ガスアトマイズ粉酸素濃度	NA	NA	NA	250	NA	NA
充填粉ガス成分	900	1800	900	320	870	900
結晶粒径	30	42	70	4	35	30
10 μm 欠陥密度	計数不能	30	78	計数不能	計数不能	250
10kWhまで平均P数	150	21	30	128	130	80
100kWhまで平均P数	102	70	90	66	80	70
ノジュール個数	≥ 300	250	≥ 300	230	200	≥ 300

[0024] (実施例2)

ガス成分を除くそれぞれの純度が4N以上であるAg、In、Sb、Te粉末原料を $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金となるように調合・合成し、不活性雰囲気中で機械粉碎した。これによって、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の粒度の粉末が得られた。さらに、この粉末をホットプレスした。このようにして得た焼結体を機械加工し、さらにこれを研磨して、 $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金ターゲットとした。

この結果、ターゲット表面粗さRaは $0.4\mu\text{m}$ 、ガス成分を除く純度が4N、不純物であるガス成分の含有量が900wtppm、平均結晶粒径 $30\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 欠陥密度が26個/ $800\mu\text{m}$ 角であった。そして、クラックの発生は全く認められなかった。この結果を表1に示す。

[0025] このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、アーキングの発生がなく、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を表1に示す。

表1に示すように、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、18個/ウェハー、40個/ウェハー、ターゲットのノジュール個数が52個/ターゲットであり、優れたターゲットが得られた。

[0026] (実施例3)

$\text{Ge}_{22.2}\text{Sb}_{22.2}\text{Te}_{55.6}$ 合金原料を、ガスアトマイズ装置を用い、噴射ガスとしてアルゴン($100\text{kgf}/\text{cm}^2$)を使用して 780°C で噴射しアトマイズ粉を製造した。

これによって、きれいな球形の粉末が得られた。このガスアトマイズの酸素含有量は250ppmであった。さらに、このアトマイズ粉をホットプレスした。

このようにして得た焼結体を機械加工し、さらに研磨して、 $\text{Ge}_{22.2}\text{Sb}_{22.2}\text{Te}_{55.6}$ 合金ターゲットとした。

この結果、ターゲット表面粗さRaは $0.1\mu\text{m}$ 、ガス成分を除く純度が4.5N、不純物であるガス成分の含有量が320wtppm、平均結晶粒径が $4\mu\text{m}$ であった。 $10\mu\text{m}$ 欠陥密度が3個/ $800\mu\text{m}$ 角であった。この結果を表1に示す。また、このようにして得たターゲット表面のSEM写真を図1に示す。この図1に示すように、クラック等の欠陥は全く見られなかった。

このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、アーキングの発生がな

く、10kW・hrまで及び100kW・hrまでのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を、同様に表1に示す。

表1に示すように、10kW・hrまで及び100kW・hrまでのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、12個／ウェハー、21個／ウェハー、ターゲットのノジュール個数が30個／ターゲットであり、優れたターゲットが得られた。

[0027] (実施例4)

ガス成分を除くそれぞれの純度が5N以上であるGe、Sb、Te原料粉末を、 $\text{Ge}_{22.2}\text{Sb}_{22.2}\text{Te}_{55.6}$ 合金となるように調合・合成し、不活性雰囲気中で機械粉砕した。これによって、平均粒径4 μm のきれいな球形の粉末が得られた。

さらに、この粉末をホットプレスした。このようにして得た焼結体を機械加工し、さらにこれを研磨して、 $\text{Ge}_{22.2}\text{Sb}_{22.2}\text{Te}_{55.6}$ 合金ターゲットとした。

この結果、ターゲット表面粗さRaは0.4 μm 、ガス成分を除く純度が5N、不純物であるガス成分の含有量が870wtppm、平均結晶粒径35 μm 、10 μm 欠陥密度が30個／800 μm 角であった。そして、クラックの発生は全くみとめられなかった。この結果を表1に示す。

このようにして得たターゲット表面のSEM写真を図2に示す。この図2では、若干の欠陥(図2における白い斑点部)が見られるが、その量は30個／800 μm 角と僅かであった。また、ターゲットの断面SEM写真を図3に示す。この図に示すように表面欠陥は殆どみとめられなかった。

このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、アーキングの発生がなく、10kW・hrまで及び100kW・hrまでのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を、同様に表1に示す。

表1に示すように、10kW・hrまで及び100kW・hrまでのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、17個／ウェハー、30個／ウェハー、ターゲットのノジュール個数が45個／ターゲットであり、優れたターゲットが得られた。

[0028] (実施例5)

ガス成分を除くそれぞれの純度が5N以上であるGa、Sb原料粉末を、 $\text{Ga}_{20}\text{Sb}_{80}$ 合金となるように調合・合成し、不活性雰囲気中で機械粉砕した。これによって、平均粒

径 $30\mu\text{m}$ の粒度の粉末が得られた。

さらに、この粉末をホットプレスした。このようにして得た焼結体を機械加工し、さらにこれを研磨して、 $\text{Ga}_{20}\text{Sb}_{80}$ 合金ターゲットとした。

この結果、ターゲット表面粗さRaは $0.4\mu\text{m}$ 、ガス成分を除く純度が4N、不純物であるガス成分の含有量が400wtppm、平均結晶粒径 $45\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 欠陥密度が71個/ $800\mu\text{m}$ 角であった。そして、クラックの発生は全くみとめられなかった。この結果を表1に示す。

また、このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、アーキングの発生がなく、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を、同様に表1に示す。

表1に示すように、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、21個/ウェハー、31個/ウェハー、ターゲットのノジュール個数が25個/ターゲットであり、優れたターゲットが得られた。

[0029] (比較例1)

ガス成分を除くそれぞれの純度が5N以上であるAg、In、Sb、Te粉末原料を $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金となるように調合・合成し、不活性雰囲気中で機械粉碎した。これによって、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の粒度の粉末が得られた。さらに、この粉末をホットプレスした。このようにして得た焼結体を機械加工(旋盤加工仕上げ)して、 $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金ターゲットとした。

この結果、ターゲット表面粗さRaは $4.5\mu\text{m}$ (これは、本願発明から大きく逸脱している)、ガス成分を除く純度が4N、不純物であるガス成分の含有量が900wtppm、平均結晶粒径 $30\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 欠陥密度は計数不能であった。また、この結果を表1に示す。

このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、アーキングの発生がなく、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を、同様に表1に示す。

表1に示すように、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、150個/ウェハー、102個/ウェハー、

ターゲットのノジュール個数が300個以上／ターゲットであり、従来と同様の、劣るターゲットとなった。

[0030] (比較例2)

ガス成分を除くそれぞれの純度が3N以上であるAg、In、Sb、Te粉末原料を $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金となるように調合・合成し、大気中で機械粉碎した。これによって、平均粒径 $42\mu\text{m}$ の粒度の粉末が得られた。さらに、この粉末をホットプレスした。このようにして得た焼結体を機械加工し、さらに研磨して、 $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金ターゲットとした。

この結果、ターゲット表面粗さRaは $0.4\mu\text{m}$ 、ガス成分を除く純度が3N、不純物であるガス成分の含有量が1800wtppm、平均結晶粒径 $42\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 欠陥密度は30個／ $800\mu\text{m}$ 角であった。この結果を表1に示す。

このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、アーキングの発生がなく、10kW・hrまで及び100kW・hrまでのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を、同様に表1に示す。

表1に示すように、10kW・hrまで及び100kW・hrまでのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、21個／ウェハー、70個／ウェハー、ターゲットのノジュール個数が250個／ターゲットであり、従来と同様の、劣るターゲットとなった。

[0031] (比較例3)

ガス成分を除くそれぞれの純度が5N以上であるAg、In、Sb、Te粉末原料を $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金となるように調合・合成し、機械粉碎混合した。これによって、平均粒径 $70\mu\text{m}$ の粒度の粉末が得られた。さらに、この粉末をホットプレスした。このようにして得た焼結体を機械加工し、さらに研磨して、 $\text{Ag}_{50}\text{In}_{50}\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金ターゲットとした。

この結果、ターゲット表面粗さRaは $0.4\mu\text{m}$ 、ガス成分を除く純度が4N、不純物であるガス成分の含有量が900wtppm、平均結晶粒径は $70\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 欠陥密度は78個／ $800\mu\text{m}$ 角であった。この結果を表1に示す。

このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、アーキングの発生がな

く、10kW・hrまで及び100kW・hrまでのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を、同様に表1に示す。

表1に示すように、10kW・hrまで及び100kW・hrまでのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、30個／ウェハー、90個／ウェハー、ターゲットのノジュール個数が300個以上／ターゲットであり、従来と同様の、劣るターゲットとなった。

[0032] (比較例4)

$\text{Ge}_{22.2} \text{Sb}_{22.2} \text{Te}_{55.6}$ 合金原料を、ガスアトマイズ装置を用い噴射ガスとしてアルゴン ($100\text{kgf}/\text{cm}^2$) を使用して 780°C で噴射しアトマイズ粉を製造した。このアトマイズ粉をホットプレスした。このようにして得た焼結体を機械加工 (旋盤加工仕上げ) し、 $\text{Ge}_{22.2} \text{Sb}_{22.2} \text{Te}_{55.6}$ 合金ターゲットとした。

この結果、ターゲット表面粗さRaは $3.5\mu\text{m}$ 、ガス成分を除く純度が4.5N、不純物であるガス成分の含有量が320wtppm、平均結晶粒径は $4\mu\text{m}$ であった。 $10\mu\text{m}$ 欠陥密度は計測不能であった。ターゲットの表面のSEM写真を図4に示す。図4に示すように、クラックの発生が無数に多く見られた。また、この結果を表1に示す。

このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、アーキングの発生がなく、10kW・hrまで及び100kW・hrまでのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を、同様に表1に示す。

表1に示すように、10kW・hrまで及び100kW・hrまでのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、128個／ウェハー、66個／ウェハー、ターゲットのノジュール個数が230個／ターゲットであり、従来と同様の、劣るターゲットとなった。

[0033] (比較例5)

ガス成分を除くそれぞれの純度が5N以上であるGe、Sb、Te粉末原料を $\text{Ge}_{22.2} \text{Sb}_{22.2} \text{Te}_{55.6}$ 合金となるように調合・合成し、機械粉碎混合した。これによって、平均粒径 $70\mu\text{m}$ の粒度の粉末が得られた。さらに、この粉末をホットプレスした。このようにして得た焼結体を機械加工 (旋盤加工仕上げ) し、 $\text{Ge}_{22.2} \text{Sb}_{22.2} \text{Te}_{55.6}$ 合金ターゲットとした。

この結果、ターゲット表面粗さRaは $4.4\mu\text{m}$ 、ガス成分を除く純度が5N、不純物であるガス成分の含有量が870wtppm、平均結晶粒径は $35\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 欠陥密度は計測不能であった。また、ターゲットの断面SEM写真を図5に示す。この図5に示すように、ターゲット断面の加工変質層は $100\mu\text{m}$ 以上の深さで広範囲に存在することが分かる。さらに、この結果を表1に示す。

このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、アーキングの発生がなく、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を、同様に表1に示す。

表1に示すように、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、130個/ウェハー、80個/ウェハー、ターゲットのノジュール個数が200個以上/ターゲットであり、従来と同様の、劣るターゲットとなった。

[0034] (比較例6)

ガス成分を除くそれぞれの純度が4N以上であるAg、In、Sb、Te粉末原料を $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金となるように調合・合成し、不活性雰囲気中で機械粉碎した。これによって、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の粒度の粉末が得られた。さらに、この粉末をホットプレスした。このようにして得た焼結体を機械加工し、さらに旋盤加工により仕上げ、 $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 合金ターゲットとした。このターゲットにはクラックの発生が無数に多く見られた。

ターゲット表面粗さRaは $0.2\mu\text{m}$ 、ガス成分を除く純度が4N、不純物であるガス成分の含有量が900wtppm、平均結晶粒径 $30\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 欠陥密度が250個/ $800\mu\text{m}$ 角であった。

このターゲットを用いてスパッタリングを実施した。この結果、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数、ノジュール個数の結果を、同様に表1に示す。

表1に示すように、 $10\text{kW}\cdot\text{hr}$ まで及び $100\text{kW}\cdot\text{hr}$ までのスパッタリングを実施した場合の、パーティクル発生個数はそれぞれ、160個/ウェハー、135個/ウェハー、ターゲットのノジュール個数が300個以上/ターゲットであり、ターゲットとしては著し

く不良であった。

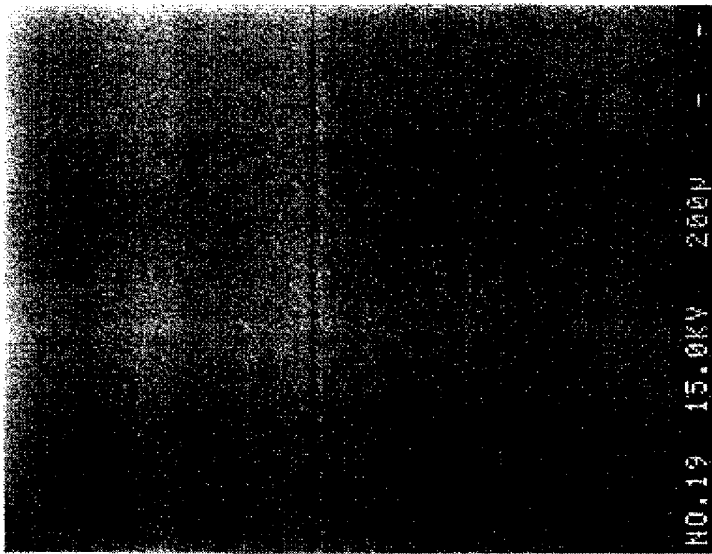
産業上の利用可能性

[0035] 本発明のSb-Te系合金焼結体は、ターゲット使用開始直後からパーティクルの発生を大幅に減少させることが可能であり、また、純度を上げることにより、不純物を起点とする異常放電(アーキング)を防止することができ、アーキングによるパーティクルの発生を抑制することができる。さらには、ターゲットの結晶粒径を小さくすることにより、エロージョンされたターゲットの表面を、エロージョン後も平滑とすることができ、従前のエロージョン面に発生した凹凸にリデポが付着し、それがノジュールに成長し、これが崩壊することによって発生するパーティクルも抑制することが可能であるため、相変化記録用材料、すなわち相変態を利用して情報を記録する媒体として極めて有用である。

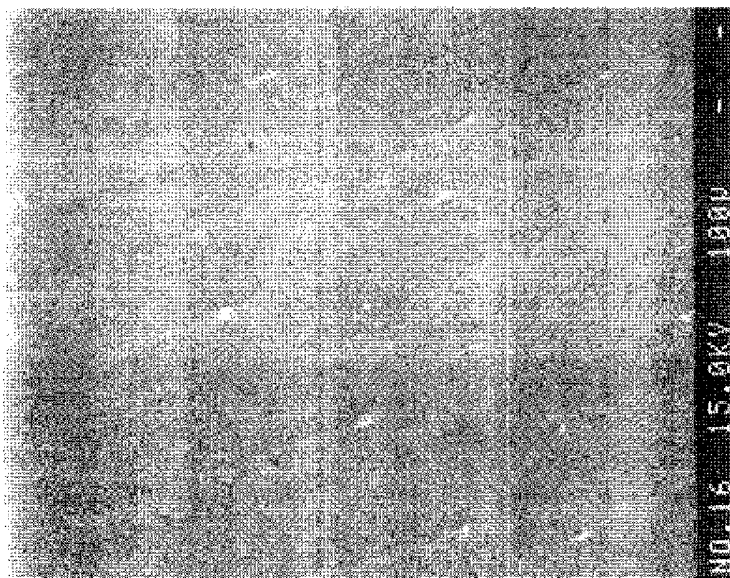
請求の範囲

- [1] Sb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲットにおいて、表面粗さRaが $0.4\mu\text{m}$ 以下、ガス成分を除く純度が4N以上、不純物であるガス成分の含有量が1500ppm以下及び平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とし、Sb及びTeのうち少なくとも一つを主成分とするSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲット。
- [2] 機械加工による表面仕上げで発生する最大長 $10\mu\text{m}$ 以上の欠陥の密度が、 $800\mu\text{m}$ 角の中に80個以下であることを特徴とする請求項1記載のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲット。
- [3] ガスアトマイズ粉を原料としたことを特徴とする請求項1又は2記載のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲット。
- [4] ターゲットの表面粗さRaが $0.1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項3記載のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲット。
- [5] Ag、In、Ga、Ti、Sn、Au、Pt、Pdから選択した1種以上の元素を、最大25at%含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のSb-Te系合金焼結体スパッタリングターゲット。

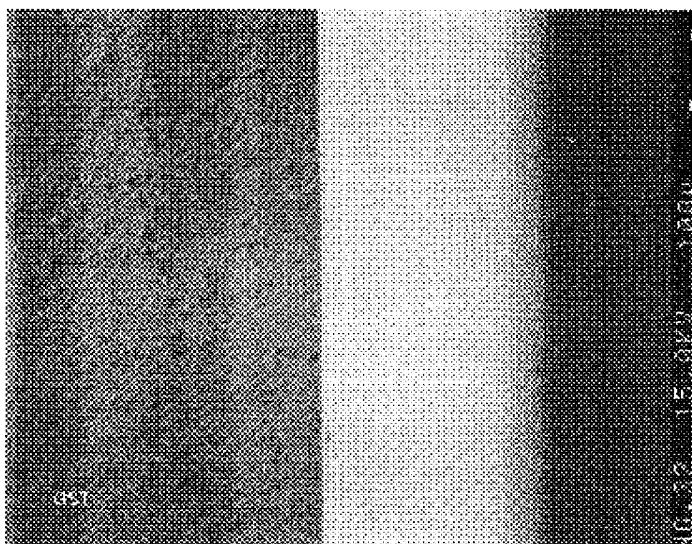
[図1]



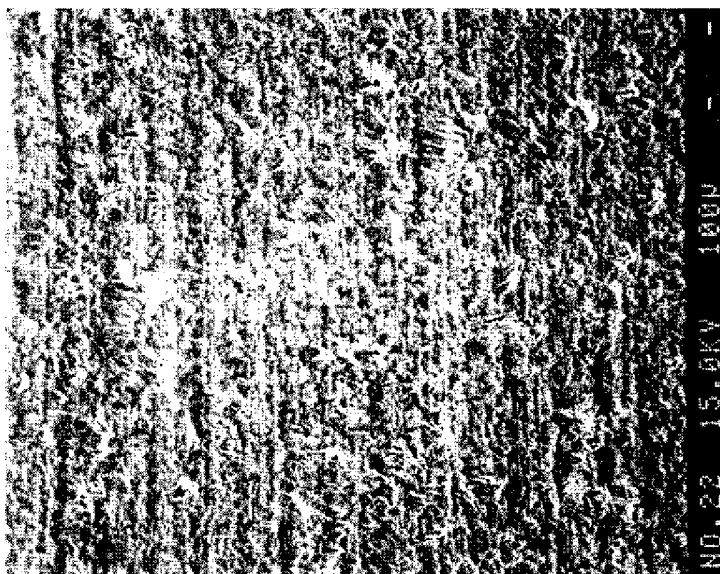
[図2]



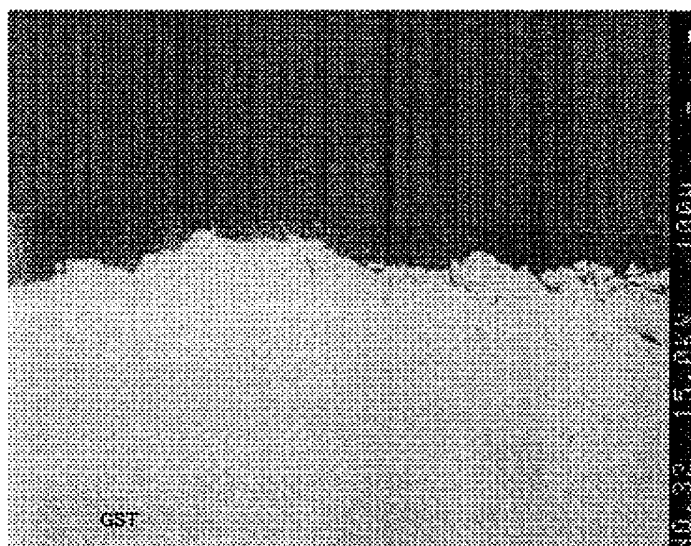
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34 (2006.01), **B41M5/26** (2006.01), **C22C1/04** (2006.01), **C22C12/00** (2006.01), **G11B7/26** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C14/34 (2006.01), **B41M5/26** (2006.01), **C22C1/04** (2006.01), **C22C12/00** (2006.01), **G11B7/26** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/071531 A1 (Nikko Materials Co., Ltd.), 28 August, 2003 (28.08.03), Claims & US 2005/115829 A & EP 1480209 A1	1-5
Y	JP 2002-358699 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Par. No. [0020]; table 1 & WO 2002/099156 A1 & EP 1394284 A1	1-5
Y	JP 2001-059170 A (Tosoh Corp.), 06 March, 2001 (06.03.01), Claims; Par. Nos. [0030], [0031] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2006 (06.01.06)

Date of mailing of the international search report
17 January, 2006 (17.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018113

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-162109 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims & WO 2004/044260 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C14/34 (2006.01), B41M5/26 (2006.01), C22C1/04 (2006.01), C22C12/00 (2006.01), G11B7/26 (2006.01)											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C14/34 (2006.01), B41M5/26 (2006.01), C22C1/04 (2006.01), C22C12/00 (2006.01), G11B7/26 (2006.01)											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
Y	WO 2003/071531 A1 (株式会社日鉱マテリアルズ) 2003.08.28 特許請求の範囲、 & US 2005/115829 A & EP 1480209 A1	1-5									
Y	JP 2002-358699 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2002.12.13 0020 段落、表 1 & WO 2002/099156 A1 & EP 1394284 A1	1-5									
Y	JP 2001-059170 A (東ソー株式会社) 2001.03.06 特許請求の範囲、0030、0031 段落 (ファミリーなし)	1-5									
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日 06.01.2006		国際調査報告の発送日 17.01.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 真々田 忠博	4 G 8 2 1 6								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-162109 A(株式会社日鉱マテリアルズ) 2004.06.10 特許請求の範囲 & WO 2004/044260 A1	1-5