

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7246232号
(P7246232)

(45)発行日 令和5年3月27日(2023.3.27)

(24)登録日 令和5年3月16日(2023.3.16)

(51)国際特許分類

C 2 3 C	14/34 (2006.01)	C 2 3 C	14/34
C 0 4 B	35/46 (2006.01)	C 0 4 B	35/46
C 0 4 B	35/04 (2006.01)	C 0 4 B	35/04

F I

A

請求項の数 14 (全16頁)

(21)出願番号 特願2019-69342(P2019-69342)
 (22)出願日 平成31年3月29日(2019.3.29)
 (65)公開番号 特開2020-164959(P2020-164959)
 A)
 (43)公開日 令和2年10月8日(2020.10.8)
 審査請求日 令和3年9月10日(2021.9.10)

(73)特許権者 502362758
 J X 金属株式会社
 東京都港区虎ノ門二丁目10番4号
 (74)代理人 110000523
 アクシス国際弁理士法人
 下宿 彰
 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4
 J X 金属株式会社磯原工場内
 佐藤 敦
 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4
 J X 金属株式会社磯原工場内
 審査官 安齋 美佐子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スパッタリングターゲット部材、スパッタリングターゲット、スパッタリングターゲット部材の製造方法、及びスパッタ膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

元素として、Mg、Ti、O、及び不可避的不純物からなり、Mg、Ti及びOの合計を100at%とした場合に、各元素が10Mg 47at%、5Ti 50at%、37O 51at%を満たし、MgOとTi酸化物を含有するスパッタリングターゲット部材であって、

スパッタ面をX線回折法により分析することにより得たX線回折プロファイルが、Ti₂O相を由来とする回折ピークを有し、

前記スパッタ面をX線回折法により分析することにより得たX線回折プロファイルにおいて、Ti₂O以外のTi酸化物それぞれのメイン回折ピークの積分強度Aに対する、Ti₂Oの(101)面の回折ピークの積分強度Bの比B/Aが1.5以上である、スパッタリングターゲット部材。

【請求項2】

前記Ti₂O以外のTi酸化物は、TiO、Ti₂O₃、ルチル型TiO₂、及びアナターゼ型TiO₂のいずれかである、請求項1に記載のスパッタリングターゲット部材。

【請求項3】

Mg、Ti及びOの合計を100at%とした場合に、Mgが30.4at%未満であり、比抵抗が0.5m·cm以下である、請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲット部材。

【請求項4】

Mg、Ti及びOの合計を100at%とした場合に、Mgが30.4at%～41.5at%であり、比抵抗が1.2m·cm以下である、請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲット部材。

【請求項5】

Mg、Ti及びOの合計を100at%とした場合に、Mgが41.5at%を超える、比抵抗が30m·cm以下である、請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲット部材。

【請求項6】

相対密度が90%以上である、請求項1～5のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット部材。

10

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット部材と基材とを備える、スパッタリングターゲット。

【請求項8】

前記スパッタリングターゲット部材及び前記基材は、一体成型品である、請求項7に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項9】

請求項1～6のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット部材の製造方法であつて、

MgO粉とTi₂O粉を含む混合粉を、加圧保持温度1200～1500の範囲でホットプレスする焼結工程を含む、スパッタリングターゲット部材の製造方法。

20

【請求項10】

前記加圧保持温度が1250～1300である、請求項9に記載のスパッタリングターゲット部材の製造方法。

【請求項11】

前記混合粉は、前記MgO粉が5～86mol%、前記Ti₂O粉が14～95mol%で含有される、請求項9又は10に記載のスパッタリングターゲット部材の製造方法。

【請求項12】

前記焼結工程においては、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気で実施する、請求項9～11のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット部材の製造方法。

30

【請求項13】

前記焼結工程においては、ゲージ圧で圧力が15MPa以上である、請求項9～12のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット部材の製造方法。

【請求項14】

請求項1～6のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット部材を用いて成膜する工程を含む、スパッタ膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スパッタリングターゲット部材、スパッタリングターゲット、スパッタリングターゲット部材の製造方法、及びスパッタ膜の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、ハードディスクドライブ等の磁気記録は高容量化が進んでおり、更なる高容量化の技術として熱アシスト磁気記録媒体(HAMR(HEAT ASSISTED MAGNETIC RECORDING))の開発が進んでいる。HAMRでは、FePt層からなる磁気記録層の下地材としてMgOが使用される。MgOは絶縁体物質であるために、スパッタリング時にはRFスパッタリングが使用されることとなる。

【0003】

しかしながら、RFスパッタリングでは成膜速度が遅いために生産性が悪いという問題

50

がある。例えば、特許文献1には、導電性物質であるTiOやTiNを含有させ成膜速度の速いDC(直流)スパッタリングを可能とするために、TiOを25~90mol%含有し、残部がMgO及び不可避的不純物からなり、TiO相とMgO相の2相が存在し、該MgO相の最長径が50μm以上となる領域が1mm²当たり10個以下であることを特徴とするMgO-TiO焼結体スパッタリングターゲットが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特許第5925907号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載のスパッタリングターゲットは、MgO-TiOで構成されているので、その比抵抗が高い傾向にある。そのため、特許文献1のような公知技術であるスパッタリングターゲットにおいては安定したスパッタ放電を維持することについて未だ改善の余地があると考えられる。

【0006】

そこで、本発明の一実施形態においては、低い比抵抗であって、安定したスパッタ放電を維持することに適したスパッタリングターゲットを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明は一側面において、Mg、Ti及びOの合計を100at%とした場合に、各元素が10Mg 47at%、5Ti 50at%、37O 51at%を満たし、MgOとTi酸化物を含有するスパッタリングターゲット部材であって、スパッタ面をX線回折法により分析することにより得たX線回折プロファイルが、Ti₂O相を由来とする回折ピークを有する。

【0008】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の一実施形態においては、前記スパッタ面をX線回折法により分析することにより得たX線回折プロファイルにおいて、Ti₂O以外のTi酸化物それぞれのメイン回折ピークの積分強度Aに対する、Ti₂Oの(101)面の回折ピークの積分強度Bの比B/Aが1.5以上である。

【0009】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の一実施形態においては、前記Ti₂O以外のTi酸化物は、TiO、Ti₂O₃、ルチル型TiO₂、及びアナターゼ型TiO₂のいずれかである。

【0010】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の一実施形態においては、MgOが70mol%未満である場合には、比抵抗が0.5m·cm以下である。

【0011】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の一実施形態においては、MgOが70~88mol%である場合には、比抵抗が1.2m·cm以下である。

【0012】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の一実施形態においては、MgOが88mol%を超える場合には、比抵抗が30m·cm以下である。

【0013】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の一実施形態においては、相対密度が90%以上である。

【0014】

また、本発明は別の側面において、上記いずれかのスパッタリングターゲット部材と基材とを備える、スパッタリングターゲットである。

10

20

30

40

50

【0015】

本発明に係るスパッタリングターゲットの一実施形態においては、前記スパッタリングターゲット部材及び前記基材は、一体成型品である。

【0016】

また、本発明は別の側面において、上記いずれかのスパッタリングターゲット部材の製造方法であって、 MgO 粉と Ti_2O 粉を含む混合粉を、加圧保持温度1200～1500の範囲でホットプレスする焼結工程を含む、スパッタリングターゲット部材の製造方法である。

【0017】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の製造方法の一実施形態においては、前記加圧保持温度が1250～1300である。

10

【0018】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の製造方法の一実施形態においては、前記混合粉は、前記 MgO 粉が5～86mol%、前記 Ti_2O 粉が14～95mol%で含有される。

【0019】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の製造方法の一実施形態においては、前記焼結工程においては、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気で実施する。

【0020】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の製造方法の一実施形態においては、前記焼結工程においては、ゲージ圧で圧力が15MPa以上である。

20

【0021】

また、本発明は別の側面において、上記いずれかのスパッタリングターゲット部材を用いて成膜する工程を含む、スパッタ膜の製造方法である。

【発明の効果】

【0022】

本発明の一実施形態に係るスパッタリングターゲット部材においては、低い比抵抗であって、安定したスパッタ放電を維持することに適している。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施例2及び比較例1で得られたスパッタリングターゲット部材のX線回折(XRD)の分析結果を示すチャートである。

30

【図2】実施例2で得られたスパッタリングターゲット部材のスパッタ面に対して水平断面の組織画像である。

【図3】比較例1で得られたスパッタリングターゲット部材のスパッタ面に対して水平断面の組織画像である。

【図4】実施例1～5における Ti_2O 粉の含有量とスパッタリングターゲット部材の比抵抗との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明は各実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、各実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素からいくつかの構成要素を削除してもよい。なお、本明細書において、例えば「10～90mol%」は、10mol%以上90mol%以下を意味する。

40

【0025】

[1.スパッタリングターゲット部材]

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、 Mg 、 Ti 及び O の合計を100at%とした場合に、各元素が10Mg 47at%、5Ti 50at%、37O 51at%を満たし、 MgO と Ti 酸化物を含有する。

50

Mg含有量は、下地材としての特性という観点から、下限側としては、10 a t %以上であり、13 a t %以上であることが好ましく、20 a t %以上であることがより好ましい。また、Mg含有量は、下地材としての特性という観点から、上限側としては、47 a t %以下であり、45 a t %以下であることが好ましく、40 a t %以下であることがより好ましい。

Ti含有量は、下地材としての特性という観点から、下限側としては、5 a t %以上であり、7 a t %以上であることが好ましく、10 a t %以上であることがより好ましい。また、Ti含有量は、下地材としての特性という観点から、上限側としては、50 a t %以下であり、45 a t %以下であることが好ましく、40 a t %以下であることがより好ましい。

O含有量は、下地材としての特性という観点から、下限側としては、37 a t %以上であり、40 a t %以上であることが好ましく、45 a t %以上であることがより好ましい。また、O含有量は、下地材としての特性という観点から、上限側としては、51 a t %以下であり、50 a t %以下であることが好ましく、48 a t %以下であることがより好ましい。

【0026】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、上記MgO : Ti酸化物は、下地材としての特性という観点から、MgとTiのモル比として20 : 80であることが好ましく、50 : 50であることがより好ましく、80 : 20であることが更に好ましい。更に、Ti酸化物はTi₂Oを主成分とし、Ti酸化物中のTi₂O含有量は、比抵抗を小さくするという観点から、5 mol %以上であることが好ましく、10 mol 1 %以上であることがより好ましく、30 mol 1 %以上であることが更に好ましい。

【0027】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、元素としてはMg、Ti、O、及び不可避的不純物を含有する。更に、本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、Ge、Au、Ag、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Nb、Ni、Pd、Re、Rh、Ru、Sn、Ta、W、V及びZnよりなる群から選択される一種又は二種以上の添加元素を、合計で5 a t %以下含有してもよい。なお、下限値については特に規定されず、0 a t %以上であってもよい。また、本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、これらの元素は不可避的不純物として含まれてもよい。不可避的不純物としての含有量は、1000質量ppm以下、好ましくは500質量ppm以下（全ての不可避的不純物元素の合計量）である。下限値については特に規定されず、0質量ppm以上であってもよい。

【0028】

(X線回折)

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、安定したスパッタ放電を維持するという観点から、スパッタ面をX線回折法により分析することにより得たX線回折プロファイルが、Ti₂O相とMgO相とを由来とする回折ピークを有する。Ti₂Oは、ICDD（登録商標）（International Center for Diffraction Data 国際回折データセンター）カードNo. 00-011-0218に帰属される。MgOは、ICDDカードNo. 01-071-3631に帰属される。一実施形態においては、Ti酸化物としてTi₂Oを有することにより、当該スパッタリングターゲット部材が有する比抵抗が低いものとなるので、スパッタ時の放電を安定させることができる。すなわち、一実施形態においては、スパッタ面をX線回折法により分析した場合に、Ti酸化物としては、Ti₂Oを由来とする回折ピークの積分強度が他のTi酸化物であるTiO、Ti₂O₃、ルチル型TiO₂、又はアナターゼ型TiO₂を由来とする回折ピークの積分強度よりも高い。なお、TiOは、ICDDカードNo. 00-008-0117に帰属される。また、Ti₂O₃は、ICDDカードNo. 01-071-1045に帰属される。また、ルチル型TiO₂は、ICDDカードNo. 01-071-0650に帰属される。また、アナターゼ型TiO₂は、ICDDカードNo. 00-

021-1272に帰属される。また、Tiは、ICDDカードNo.01-088-2321に帰属される。

【0029】

XRD測定は以下の手順で行う。測定対象となるスパッタリングターゲット部材のスパッタ面を、JIS R 6010:2000に準拠した砥粒の平均粒径#400の研磨紙で研磨したものを測定サンプルとした。その測定サンプルについて、X線回折法を用いて、下記の測定条件によりX線回折チャートを得る。なお、解析ソフトウェアはPDXLを使用した。PDXLにおいては、ソフト内で固溶などに起因するピークのシフトを自動で計算し、ICDDカードのピークを移動し、同定しやすくする機能があってもよい。また、後述する積分強度については、解析ソフトウェアにより自動的に算出される。

10

<測定条件>

XRD回折装置の一例：Smart Lab（株式会社リガク製）

管球の種類：Cu

X線の種類：Cu K₁

管電圧：40kV

管電流：30mA

測定範囲：2 = 10° ~ 90°

スキャン軸：2 /

スキャン速度：10°/min

ステップ幅：0.01°

20

解析ソフトウェア：PDXL（Smart Labに付属）

【0030】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、スパッタ面をX線回折法により分析することにより得たX線回折プロファイルにおいて、Ti₂O以外のTi酸化物それぞれのメイン回折ピークの積分強度Aに対する、Ti₂Oの(101)面の回折ピークの積分強度Bの比B/Aが、当該スパッタリングターゲット部材の導電性を確保するという観点から、1.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましく、3.0以上であることが更に好ましい。なお、上記比B/Aは、TiO₂以外のTi酸化物が存在しない場合には無限(∞)となり、典型的には100以下である。また、本明細書においては、メイン回折ピークの積分強度はX線回折プロファイルにおいてミラーフラクション(hkl)の回折ピークの積分強度の中で、最も高い回折ピークの積分強度を意味する。

30

上記Ti₂O以外のTi酸化物は、酸化物の安定性という観点から、TiO、Ti₂O₃、ルチル型TiO₂、及びアナターゼ型TiO₂のいずれかであることが好ましい。

また、XRDにより得られるX線回折スペクトルにおいて、TiOの(200)面の回折ピークは2θが42.9~43.9°の範囲で検出されるピークであり、Ti₂O₃の(110)面の回折ピークは2θが34.3~35.3°の範囲で検出されるピークであり、ルチル型TiO₂の(110)面の回折ピークは2θが26.9~27.9°の範囲で検出されるピークであり、アナターゼ型TiO₂の(101)面の回折ピークは2θが24.8~25.8°の範囲で検出されるピークであり、またTi₂Oの(101)面の回折ピークは、2θが39.3~40.3°の範囲で検出されるピークである。

40

【0031】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、スパッタ面をX線回折法により分析することにより得たX線回折プロファイルにおいて、TiOの(200)面の回折ピークの積分強度A₁に対する、Ti₂Oの(101)面の回折ピークの積分強度Bの比B/A₁が、安定したスパッタ特性を実現するという観点から、1.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましく、3.0以上であることが更に好ましい。なお、上記比B/A₁は、上限値として特に限定されないが、例えばA₁が0である場合に無限(∞)となりうる。

【0032】

50

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、スパッタ面をX線回折法により分析することにより得たX線回折プロファイルにおいて、 Ti_2O_3 の(110)面の回折ピークの積分強度A2に対する、 Ti_2O の(101)面の回折ピークの積分強度Bの比B/A2が、安定したスパッタ特性を実現するという観点から、1.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましく、3.0以上であることが更に好ましい。なお、上記比B/A2は、上限値として特に限定されないが、例えばA2が0である場合に無限()となりうる。

【0033】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、スパッタ面をX線回折法により分析することにより得たX線回折プロファイルにおいて、ルチル型 TiO_2 の(110)面の回折ピークの積分強度A3に対する、 Ti_2O の(101)面の回折ピークの積分強度Bの比B/A3が、安定したスパッタ特性を実現するという観点から、1.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましく、3.0以上であることが更に好ましい。なお、上記比B/A3は、上限値として特に限定されないが、例えばA3が0である場合に無限()となりうる。

10

【0034】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、スパッタ面をX線回折法により分析することにより得たX線回折プロファイルにおいて、アナターゼ型 TiO_2 の(101)面の回折ピークの積分強度A4に対する、 Ti_2O の(101)面の回折ピークの積分強度Bの比B/A4が、安定したスパッタ特性を実現するという観点から、1.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましく、3.0以上であることが更に好ましい。なお、上記比B/A4は、上限値として特に限定されないが、例えばA4が0である場合に無限()となりうる。

20

【0035】

(比抵抗)

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、当該スパッタリングターゲット部材中、Mg、Ti及びOの合計を100at%とした場合であって、Mgが30.4at%未満であるときには、比抵抗が0.5m·cm以下であることが好ましく、0.4m·cm以下であることがより好ましく、0.35m·cm以下であることが更に好ましい。なお、上記比抵抗は、下限値について特に規定されないが、典型的には0.05m·cm以上であり、より典型的には0.1m·cm以上である。

30

また、本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、当該スパッタリングターゲット部材中、Mg、Ti及びOの合計を100at%とした場合であって、Mgが30.4at%~41.5at%であるときには、比抵抗が1.2m·cm以下であることが好ましく、1.0m·cm以下であることがより好ましく、0.9m·cm以下であることが更に好ましい。なお、上記比抵抗は、下限値について特に規定されないが、典型的には0.35m·cm以上であり、より典型的には0.4m·cm以上である。

30

更に、本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、当該スパッタリングターゲット部材中、Mg、Ti及びOの合計を100at%とした場合であって、Mgが41.5at%を超えるときには、比抵抗が30m·cm以下であることが好ましく、25m·cm以下であることがより好ましく、22m·cm以下であることが更に好ましい。なお、上記比抵抗は、下限値について特に規定されないが、典型的には0.9m·cm以上であり、より典型的には1m·cm以上である。

40

【0036】

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、上記比抵抗の範囲内であることにより、DCスパッタリングで実施しても、安定したスパッタ放電を維持することができる。そして、DCスパッタリングが可能であることにより効率よく薄膜を生成することができる。本発明において、当該スパッタリングターゲット部材の比抵抗は抵抗率測定器を用いて四探針法により測定する。当該スパッタリングターゲット部材の表面

50

には、焼結による変質層が存在するため、0.5 mm 研削し、JIS R 6010:2000 に準拠した砥粒の平均粒径 #400 番の研磨紙で仕上げる。実施例においては、以下の装置で測定した。

抵抗率測定器：型式 FELL-TC-100-SB-5+（エヌピーエス株式会社製）
測定治具：試料台 RG-5

【0037】

（相対密度）

本発明に係るスパッタリングターゲット部材は一実施形態において、相対密度が 90% 以上であることが好ましく、92% 以上であることがより好ましく、95% 以上であることが更に好ましい。スパッタリングターゲット部材の相対密度は、スパッタ膜の品質と相関がある。スパッタリングターゲット部材が低密度であると、異常放電や空孔部からの発塵により、スパッタ膜にパーティクルを発生させるおそれがある。

なお、スパッタリングターゲット部材の相対密度の算出方法を以下に説明する。

本発明において「相対密度」は、相対密度 = (測定密度 / 計算密度) × 100 (%) で表される。計算密度とは、焼結体の各構成元素において、酸素を除いた元素の酸化物の理論密度から算出される密度の値である。一実施形態において、Mg-Ti-O 系のスパッタリングターゲットであれば、各構成元素であるマグネシウム、チタン、酸素のうち、酸素を除いたマグネシウム、チタンの酸化物として、酸化マグネシウム (MgO) と酸化チタン (I) (Ti₂O) と酸化チタン (II) (TiO) と酸化チタン (III) (Ti₂O₃) とルチル型酸化チタン (TiO₂)、アナターゼ型酸化チタン (TiO₂) とを計算密度の算出に用いる。ここで、焼結体中のマグネシウムとチタンとの元素分析値 (at%、又は質量%) から、酸化マグネシウム (MgO) と酸化チタン (I) (Ti₂O) と酸化チタン (II) (TiO) と酸化チタン (III) (Ti₂O₃) とルチル型酸化チタン (TiO₂)、アナターゼ型酸化チタン (TiO₂) との質量比に換算する。例えば、換算の結果、酸化マグネシウムが 50 質量%、酸化チタン (I) が 10 質量%、酸化チタン (II) が 10 質量%、酸化チタン (III) が 10 質量%、ルチル型酸化チタンが 10 質量%、アナターゼ型酸化チタンが 10 質量% である、Mg-Ti-O ターゲットの場合、計算密度は、(MgO の密度 (g / cm³) × 50 + Ti₂O の密度 (g / cm³) × 10 + TiO の密度 (g / cm³) × 10 + Ti₂O₃ の密度 (g / cm³) × 10 + ルチル型酸化チタンの密度 (g / cm³) × 10 + アナターゼ型酸化チタンの密度 (g / cm³) × 10) / 100 (g / cm³) として算出する。MgO の理論密度は 3.65 g / cm³、Ti₂O の理論密度は 5.05 g / cm³、TiO の理論密度は 5.82 g / cm³、Ti₂O₃ の理論密度は 4.49 g / cm³、ルチル型酸化チタンの理論密度は 4.26 g / cm³、アナターゼ型酸化チタンの理論密度は 3.90 g / cm³ として計算する。一方、測定密度とは、重量を体積で割った値である。焼結体の場合は、アルキメデス法により体積を求めて算出する。

【0038】

[2. スパッタリングターゲット部材の製造方法]

本発明に係るスパッタリングターゲット部材の製造方法は一実施形態において、混合工程と、焼結工程と、機械加工工程とを含む。以下、各工程を例示する。なお、先述したのと重複する内容については、割愛する。

【0039】

（混合工程）

混合工程では、原料粉として MgO 粉及び Ti₂O 粉を乳鉢等の公知の手法を用いて、粉砕を兼ねて混合する。得られた混合粉は、全体中に MgO 粉が 5 ~ 86 mol%、Ti₂O 粉が 14 ~ 95 mol% で含有されることが好ましい。上記混合粉中の MgO 粉は、下限側としては、5 mol% 以上が好ましく、10 mol% 以上がより好ましく、20 mol% 以上が更に好ましく、30 mol% 以上が更により好ましい。また、上記混合粉中の MgO 粉は、上限側としては、86 mol% 以下が好ましく、80 mol% 以下がより好ましく、75 mol% 以下が更に好ましく、70 mol% 以下が更により好ましい。一方、

10

20

30

40

50

上記混合粉中の Ti_2O 粉は、下限側としては、14 mol %以上が好ましく、20 mol %以上がより好ましく、25 mol %以上が更に好ましく、30 mol %以上が更により好ましい。また、上記混合粉中の Ti_2O 粉は、上限側としては、95 mol %以下が好ましく、90 mol %以下がより好ましく、80 mol %以下が更に好ましく、70 mol %以下が更により好ましい。

【0040】

Ti_2O 粉の平均粒径は、焼結用の粉末に使用するという観点より、上限側としては 150 μm 以下であることが好ましく、100 μm 以下であることが好ましく、90 μm 以下であることが好ましい。なお、 Ti_2O 粉の平均粒径は、典型的に 10 μm 以上であり、より典型的に 30 μm 以上である。

また、 MgO 粉の平均粒径は、焼結用の粉末に使用するという観点より、上限側としては 90 μm 以下であることが好ましく、50 μm 以下であることが好ましく、30 μm 以下であることが好ましい。なお、 MgO 粉の平均粒径は、典型的に 5 μm 以上であり、より典型的に 10 μm 以上である。

本明細書において、平均粒径は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における体積値基準での積算値 50 % (D50) での粒径を意味する。例えば、平均粒径については、HORIBA 社製の型式 LA-920 の粒度分布測定装置を使用する。

【0041】

(焼結工程)

次に、混合粉をカーボン製の型に充填し、一軸方向加圧のホットプレスで成型・焼結する。このような一軸方向加圧のホットプレス時に C 相が特定の方向に揃うことになる。焼結時の加圧保持温度は、焼結密度向上という観点から、1200 ~ 1500 であり、1250 ~ 1300 であることが好ましい。また、ホットプレスにおいては、原料粉である Ti_2O 粉の酸化を抑制するという観点から、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気で実施することが好ましい。

【0042】

また、ホットプレスにおいては、緻密な焼結体を作製するという観点から、ゲージ圧で圧力は 15 MPa 以上に設定することが好ましく、20 MPa 以上に設定することがより好ましく、30 MPa 以上に設定することが更に好ましい。なお、上記圧力は、典型的に 70 MPa 以下であり、より典型的に 50 MPa 以下である。更に、必要に応じて、ホットプレスから取り出した焼結体に熱間等方加圧加工を施すことができる。

【0043】

(機械加工工程)

機械加工工程では、形成された焼結体を、平面研削盤、円筒研削盤、旋盤、切断機、マシニングセンタ等の機械加工機を用いて、所望の形状に機械加工して、スパッタリングターゲット部材を得る。

【0044】

[3. スパッタリングターゲット]

本発明に係るスパッタリングターゲットは一実施形態において、先述したスパッタリングターゲット部材及び基材を備える。当該スパッタリングターゲット部材は、パッキンプレート又はパッキンチューブ等の基材と接合して使用する。スパッタリングターゲット部材と基材は公知の任意の方法で接合すればよいが、例えば低融点の半田、例えばインジウム半田、錫半田、錫合金半田等を用いることが可能である。基材の材料としても公知の任意の材料を使用すればよいが、例えば銅（例えば無酸素銅）、銅合金、アルミ合金、チタン、ステンレススチール等を使用することが可能である。

【0045】

本発明に係るスパッタリングターゲットは一実施形態において、ユーザニーズという観点から、Monolithic 型のスパッタリングターゲットであってもよい。なお、本明細書における Monolithic 型としては、スパッタリングターゲット部材及び基材は、いわゆる一体成型品であることが示される。

【0046】

[4.スパッタ膜の製造方法]

本発明に係るスパッタ膜の製造方法は一実施形態において、先述したスパッタリングターゲット部材を用いて成膜する工程を含む。本発明の一実施形態によれば、スパッタ時ににおける放電性が安定しているので、例えばハードディスクメディアの成膜過程におけるスループット（処理能力）が向上する。

【実施例】

【0047】

本発明を実施例、比較例に基づいて具体的に説明する。以下の実施例、比較例の記載は、あくまで本発明の技術的内容の理解を容易とするための具体例であり、本発明の技術的範囲はこれらの具体例によって制限されるものではない。なお、表1において、「」は、分母が0である場合を意味する。「A1」は、 TiO の(200)面の回折ピークの積分強度を意味し、「A2」は、 Ti_2O_3 の(110)面の回折ピークの積分強度を意味し、「A3」は、ルチル型 TiO_2 の(110)面の回折ピークの積分強度を意味し、「A4」は、アナターゼ型 TiO_2 の(101)面の回折ピークの積分強度を意味し、「B」は、 Ti_2O の(101)面の回折ピークの積分強度を意味する。

10

【0048】

(実施例1～5)

実施例1では、原料粉末として MgO 粉（平均粒径：10 μm ）と公知の方法により合成した Ti_2O 粉（平均粒径：90 μm ）とをそれぞれ用意した。なお、 MgO 粉及び Ti_2O 粉の平均粒径については、HORIBA社製の型式LA-920の粒度分布測定装置を使用し、粉末をエタノールの溶媒中に分散させて湿式法にて測定した。

20

【0049】

次に、 MgO 粉及び Ti_2O 粉をモル比で2:1となるように投入し、乳鉢で粉碎混合した。得られた混合粉をカーボンモールドに投入し、Ar雰囲気中にて焼結保持温度1300、圧力30 MPa（ゲージ圧）、4時間の条件で、ホットプレス焼結を実施した。その後、得られた焼結体を取り出した。そして、焼結体を旋盤加工により、スパッタリングターゲット部材を得た。

【0050】

実施例2～5では、 Ti_2O 粉及び MgO 粉を表1に示すモル比となるように投入したことに変更した点以外を実施例1と同様にしてスパッタリングターゲット部材を製造した。

30

【0051】

各スパッタリングターゲット部材について、X線回折、組織、組成、比抵抗、相対密度をそれぞれ下記の方法により測定した。

【0052】

<X線回折法>

各スパッタリングターゲット部材のスパッタ面を先述した方法により、X線回折法により測定した。なお、B/A1、B/A2、B/A3、B/A4を表1にそれぞれ示す。更に、図1は、実施例2で得られたスパッタリングターゲット部材のX線回折(XRD)の分析結果を示す。

40

【0053】

<組織>

実施例2で得られたスパッタリングターゲット部材の端部を切り出し、断面を研磨して、その組織をレーザー顕微鏡で観察した。そして、スパッタリングターゲット部材のスパッタ面の任意に選択した1箇所で、96 μm × 72 μm の視野サイズで組織画像を撮影した。その結果を図2に示す。なお、図2では、撮影した画像を画像処理ソフトで2値化し、「bright」を Ti_2O 、「black」を MgO として示される。

【0054】

<組成>

各スパッタリングターゲット部材についてICP発光分光分析法（高周波誘導結合プラ

50

ズマ発光分光分析法)により行った。スパッタリングターゲット部材の一部を試料として酸で溶解し、超純水で希釈して測定試料とした。この溶液について各金属元素の分析を行った。

【0055】

<相対密度>

各スパッタリングターゲット部材の実測密度をアルキメデス法で求め、相対密度 = 実測密度 / 計算密度によって相対密度を求めた。なお、相対密度を表1に示す。

【0056】

<比抵抗>

各スパッタリングターゲット部材の比抵抗を先述した方法により測定した。なお、比抵抗を表1に示す。

10

【0057】

(比較例1)

比較例1では、原料粉末として Ti_2O 粉を TiO 粉(平均粒径90 μm)に変更した点以外は、実施例1と同様にしてスパッタリングターゲット部材を製造した。なお、得られたスパッタリングターゲット部材について、X線回折、組織、組成、比抵抗、相対密度をそれぞれ測定した。その結果については、表2に示す。なお、図3では、撮影した画像を画像処理ソフトで2値化し、「bright」を TiO 、「black」を MgO として示される。

【0058】

20

(比較例2~5)

比較例2~5では、 TiO 粉及び MgO 粉を表1に示すモル比となるように投入した点以外は、実施例1と同様にしてスパッタリングターゲット部材を製造した。なお、得られたスパッタリングターゲット部材について、X線回折、組成、比抵抗、相対密度をそれぞれ測定した。その結果については、表2に示す。

【0059】

(比較例6)

比較例6では、原料粉末として Ti_2O 粉を Ti_2O_3 粉(平均粒径90 μm)に変更した点以外は、実施例1と同様にしてスパッタリングターゲット部材を製造した。なお、得られたスパッタリングターゲット部材について、X線回折、組成、比抵抗、相対密度をそれぞれ測定した。その結果については、表2に示す。

30

【0060】

(比較例7)

比較例7では、原料粉末として Ti_2O 粉をルチル型 TiO_2 粉(平均粒径90 μm)に点以外は、実施例1と同様にしてスパッタリングターゲット部材を製造した。なお、得られたスパッタリングターゲット部材について、X線回折、組成、比抵抗、相対密度をそれぞれ測定した。その結果については、表2に示す。

【0061】

(比較例8)

比較例8では、原料粉末として Ti_2O 粉をアナターゼ型 TiO_2 粉(平均粒径90 μm)に変更した点以外は、実施例1と同様にしてスパッタリングターゲット部材を製造した。なお、得られたスパッタリングターゲット部材について、X線回折、組成、比抵抗、相対密度をそれぞれ測定した。その結果については、表2に示す。

40

【0062】

50

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
原料投入比 (mol%)	66.67MgO-33.33Ti ₂ O	50.00MgO-50.00Ti ₂ O	33.33MgO-66.67Ti ₂ O	85.72MgO-14.28Ti ₂ O	94.73MgO-5.27Ti ₂ O
ターゲット部材の組成比 (at%)	28.57Mg-28.57Ti-42.86O	20.00Mg-40.00Ti-40.00O	12.50Mg-50.00Ti-37.50O	40.00Mg-13.33Ti-46.67O	46.15Mg-5.13Ti-48.72O
MgO	10	10	10	10	10
Ti ₂ O	90	90	90	90	90
使用した原料粉末 と、その平均粒径 (μm)	-	-	-	-	-
Ti ₂ O ₃	-	-	-	-	-
TiO ₂ ($\mu\text{チル}$)	-	-	-	-	-
TiO ₂ (アナターゼ)	-	-	-	-	-
B/A1	3.8	3.8	3.7	3.5	2.3
X線プロファイル ビーク比率	B/A2 ∞	B/A3 19.7	B/A4 ∞	∞	∞
比抵抗 (mΩ · cm)	0.33	0.14	0.1	0.39	22
相対密度 (%)	96.1	92.1	90.7	94.5	96.8

【0063】

【表 2】

	比抵抗1	比抵抗2	比抵抗3	比抵抗4	比抵抗5	比抵抗6	比抵抗7	比抵抗8
原材料比 (mO%)	50.000Mg-50.00TiO ₂	33.33Mg-66.67TiO ₂	20.00Mg-80.00TiO ₂	75.00Mg-25.00TiO ₂	90.00Mg-10.00TiO ₂	66.67Mg-33.33TiO ₂	50.00Mg-50.00TiO ₂	50.00Mg-50.00TiO ₂
ターゲット部材の組成比 (at%)	25.00Mg-25.00Ti-50.00O	16.67Mg-33.33Ti-50.00O	10.00Mg-40.00Ti-50.00O	37.50Mg-12.50Ti-50.00O	45.00Mg-5.00Ti-50.00O	22.22Mg-22.22Ti-55.56O	20.00Mg-20.00Ti-50.00O	20.00Mg-20.00Ti-50.00O
MgO	10	10	10	10	10	10	10	10
Ti ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-
使用した原料粉末 と、その平均粒径 (μm)	Ti ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂ (ルチル)	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂ (アナターゼ)	-	-	-	-	-	-	-	-
B/A1	0	0	0	0	0	0	0	0
B/A2	-	-	-	-	-	0	-	-
X線プロファイル ビーカー比	B/A3	-	-	-	-	-	0	-
B/A4	-	-	-	-	-	-	0	-
比抵抗 (mΩ·cm)	1.3	1.2	0.96	7.2	380	710	1100	10000
相対比抵抗 (%)	98.3	94.5	93.8	95.3	97.5	98.9	99.1	97.6

10

20

30

40

【0064】

(実施例による考察)

実施例 1 ~ 5 で得られたスパッタリングターゲット部材は、Ti₂Oを有したことにより、比抵抗が低減されていた。また、実施例 1 ~ 5 では、原料粉としてTi₂O粉の投入量が多い場合に、当該スパッタリングターゲット部材の比抵抗が低減される傾向であった(図4 参照。)。実施例 5 と実施例 1 ~ 4 を比較した結果によれば、Ti₂O粉を 14.28 mO 1 %以上投入したことにより、スパッタリングターゲット部材の比抵抗の効果が更に改善されることを確認した。更に、図1では、実施例 2 で得られたスパッタリングターゲット部材は、Ti₂Oに由来する回折ピークが $2\theta = 40^\circ$ 手前に観測されていたので、Ti

50

酸化物として Ti_2O を有するといえる。なお、実施例 1 ~ 5 では、 TiO 、 Ti_2O_3 、ルチル型 TiO_2 、及びアナターゼ型 TiO_2 それぞれのメイン回折ピークの積分強度に対する、 Ti_2O の (101) 面の回折ピークの積分強度の比が 1.5 以上であった。これにより、実施例 1 ~ 5 で得られたスパッタリングターゲット部材は、 Ti_2O が主成分であることが分かった。

【0065】

一方、比較例 1 ~ 8 で得られたスパッタリングターゲット部材は、いずれも Ti_2O を有さなかつたため、比抵抗が改善されていなかった。なお、図 1 では、比較例 1 で得られたスパッタリングターゲット部材は、 Ti_2O に由来する回折ピークが $2\theta = 40^\circ$ 手前に観測されていなかったので、 Ti 酸化物として Ti_2O を有していないといえる。なお、比較例 1 ~ 8 では、 TiO 、 Ti_2O_3 、ルチル型 TiO_2 、及びアナターゼ型 TiO_2 それぞれのメイン回折ピークの積分強度に対する、 Ti_2O の (101) 面の回折ピークの積分強度の比が 0 であった。これにより、比較例 1 ~ 8 で得られたスパッタリングターゲット部材は、 Ti_2O が主成分ではないことが分かった。

10

【0066】

以上より、実施例 1 ~ 5 で得られたスパッタリングターゲット部材は、 Ti_2O を含むことで比抵抗が小さいため、 TiO 、 Ti_2O_3 、又は TiO_2 を含む比較例 1 ~ 8 で得られたスパッタリングターゲット部材よりも安定した DC スパッタ放電が可能となると考えられる。そのため、実施例 1 ~ 5 で得られたスパッタリングターゲット部材を用いた場合には、高パワーでも容易にスパッタでき、結果として成膜スピードを上げることができる。したがって、例えばハードディスクメディアの成膜過程におけるスループット（処理能力）が向上する。

20

20

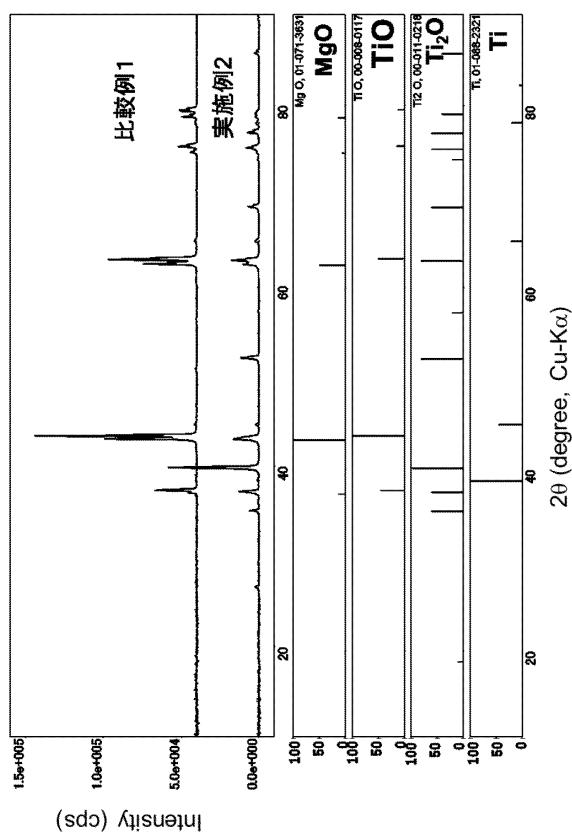
30

40

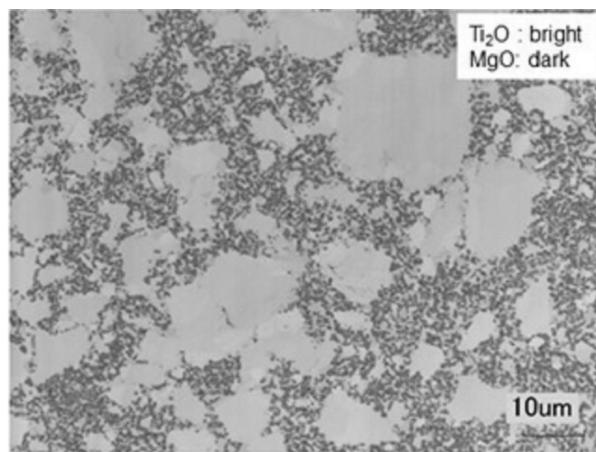
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



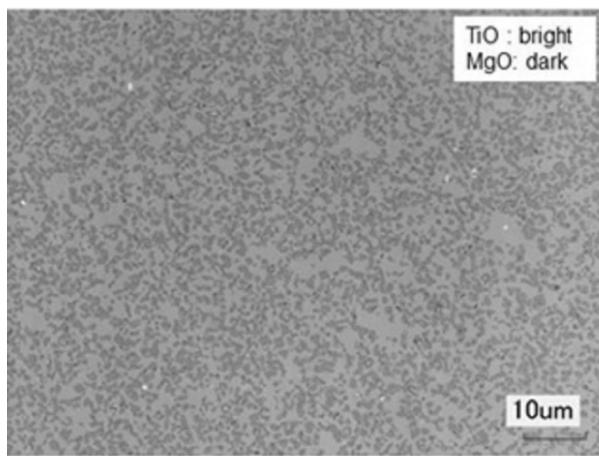
10

20

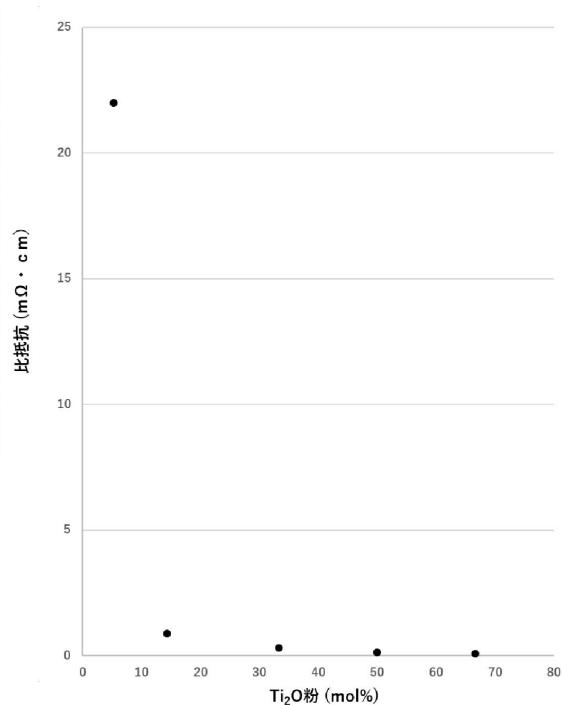
30

40

【図 3】



【図 4】



50

フロントページの続き

(56)参考文献

国際公開第2016/088867 (WO, A1)
国際公開第2019/003788 (WO, A1)
特開2015-122312 (JP, A)
国際公開第2014/156497 (WO, A1)
国際公開第2013/005690 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58
C04B 35/46
C04B 35/04
C01G 23/04
G11B 5/851