

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/031460 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 14/34 (2006.01) C22C 1/04 (2006.01)
G11B 5/64 (2006.01) C22C 19/07 (2006.01)
G11B 5/851 (2006.01) C22C 32/00 (2006.01)
H01F 10/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/020556

(22) 国際出願日: 2019年5月23日(23.05.2019)

(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 2018-150675 2018年8月9日(09.08.2018) JP

(71) 出願人: J X 金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP];
〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 増田 愛美 (MASUDA, Manami);
〒3191535 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 Ibaraki (JP).
清水 正義 (SHIMIZU, Masayoshi); 〒3191535 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 Ibaraki (JP).
岩淵 靖幸 (IWABUCHI, Yasuyuki); 〒3191535 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 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル Tokyo (JP).

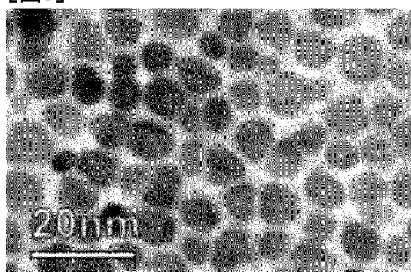
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: SPUTTERING TARGET, MAGNETIC FILM, AND PERPENDICULAR MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット、磁性膜および垂直磁気記録媒体

[図3]



Co-Pt-Bi-TiO₂-SiO₂

(57) Abstract: This sputtering target contains at least 0.05 at% of Bi, wherein the total contained amount of metal oxides is 10-60 vol%, and the remaining portion includes Co and Pt.

(57) 要約: Bi を 0.05 at% 以上含有し、金属酸化物の合計含有量が 10 vol% ~ 60 vol% であり、残部に Co 及び Pt を含んでなるスパッタリングターゲットである。

[続葉有]



WO 2020/031460 A1

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

スパッタリングターゲット、磁性膜および垂直磁気記録媒体

技術分野

[0001] この明細書は、スパッタリングターゲット、磁性膜および垂直磁気記録媒体に関する技術について開示するものである。

背景技術

[0002] 記録面に対して垂直方向に磁気を記録する垂直磁気記録媒体等の磁気記録媒体は、上部記録層及び下部記録層を含む記録層並びにその他の層からなる複数の層で構成されることがある。これらの層はそれぞれ、各層に応じたスパッタリングターゲットを用いて、基板上にスパッタリングすることにより順次に成膜して形成するが、そのなかで、金属相がC oを主成分とした金属からなり酸化物相が所定の金属酸化物を含むスパッタリングターゲットを用いる場合がある。このようなスパッタリングターゲットとしては、特許文献1～12に記載されたもの等がある。

[0003] ここで、上部記録層等の所定の層は、所望の飽和磁化と垂直磁気異方性を付与された磁性粒子を高い結晶配向性と、良好な磁性粒子間の分離を伴って形成することが求められる。

かかる層は一般に、たとえば特許文献1～10に記載されているような、Pt、CrやRu等の非磁性金属を添加したスパッタリングターゲットにより形成されている。これは、Pt、CrやRuは結晶配向性を良好に保ちながら飽和磁化と垂直磁気異方性を制御することができることによるものである。これにより、記録容易性と記録保持性の両立を制御することができる。また、SiO₂、TiO₂、B₂O₃等の金属酸化物が同時にスパッタリングされ、磁性粒子間に満たされることによりいわゆるグラニューラ構造を形成して、磁性粒子間の交換結合を弱めることで高密度な記録ビットを保持できる記録層としている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2011-208169号公報
特許文献2：特開2011-174174号公報
特許文献3：特開2011-175725号公報
特許文献4：特開2012-117147号公報
特許文献5：特許第4885333号公報
特許文献6：米国特許出願公開第2013/0134038号明細書
特許文献7：国際公開第2012/086388号
特許文献8：米国特許出願公開第2013/0213802号明細書
特許文献9：国際公開第2015/064761号
特許文献10：米国特許出願公開第2016/0276143号明細書
特許文献11：特開2011-208169号公報
特許文献12：国際公開第2014/141737号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかし、上述したようなPt、CrやRuにSiO₂、TiO₂、B₂O₃等の金属酸化物を添加したスパッタリングターゲットでは、さらなる記録密度向上には磁性粒子の分離性が不十分になっている。それ故に、この種のスパッタリングターゲットは更なる改善の余地があるといえる。
- [0006] この明細書は、このような問題を解決するため、飽和磁化と磁気異方性の制御と、磁性粒子の結晶配向及び磁性粒子の分離性に寄与する非磁性金属及び酸化物を添加したスパッタリングターゲット、磁性膜および垂直磁気記録媒体を提案するものである。

課題を解決するための手段

- [0007] この明細書で開示するスパッタリングターゲットは、Biを0.05at%以上含有し、金属酸化物の合計含有量が10vol%～60vol%であ

り、残部に少なくともC o及びP tを含んでなるものである。

[0008] この明細書で開示する磁性膜は、B iを0.05at%以上含有し、金属酸化物の合計含有量が10vol%～60vol%であり、残部に少なくともC o及びP tを含んでなるものである。

この明細書で開示する垂直磁気記録媒体は、上記の磁性膜を備えるものである。

発明の効果

[0009] 上記のスパッタリングターゲットを用いて作製した磁性膜および垂直磁気記録媒体によれば、磁性粒子の結晶配向を維持しながら、磁性粒子の粒子成長を抑え、磁性粒子の粒径分散及び磁性粒子間の分離性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例並びに比較例のスパッタリングターゲットを用いて成膜した各試料の、B i及びC rの添加量に対する磁気パラメータの変化を示すグラフである。

[図2]図1のグラフの横軸の一部の領域を拡大して示すグラフである。

[図3]実施例5のスパッタリングターゲットを用いて成膜した各試料のTEM像である。

[図4]比較例6のスパッタリングターゲットを用いて成膜した各試料のTEM像である。

[図5]実施例並びに比較例のスパッタリングターゲットを用いて成膜した各試料の、B i及びC rの添加量に対する平均粒子径及び粒径分散の変化を示すグラフである。

[図6]図5のグラフの横軸の一部の領域を拡大して示すグラフである。

[図7]実施例並びに比較例のスパッタリングターゲットを用いて成膜した各試料の、B i及びC rの添加量に対する平均粒子径及び粒径分散の変化を示すグラフである。

[図8]図7のグラフの横軸の一部の領域を拡大して示すグラフである。

[図9]実施例並びに比較例のスパッタリングターゲットを用いて成膜した各試料の、C o、P t、B i、C rの含有量について線分析を行った結果を示すグラフである。

[図10]実施例並びに比較例のスパッタリングターゲットを用いて成膜した各試料のX線回折のh c p構造のC oに由来する出力のピーク強度を示すグラフである。

[図11]実施例並びに比較例のスパッタリングターゲットを用いて成膜した各試料のX線回折のh c p構造のC oに由来する出力の半値幅を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、上述したスパッタリングターゲット、磁性膜および垂直磁気記録媒体の実施の形態について詳細に説明する。

一の実施形態のスパッタリングターゲットは、B iを0.05at%以上含有し、金属酸化物の合計含有量が10vol%~60vol%であり、残部に少なくともC o及びP tを含むものである。このようにB iを添加したスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすることにより、結晶配向性を維持したまま磁性粒の分離の良い膜を得ることができる。

[0012] (スパッタリングターゲットの組成)

スパッタリングターゲットの金属成分は主としてC o及びP tを含むが、それに加えて、B iを含むことが肝要である。B iを含むことにより、磁性粒子の成長を抑制することができる。これにより、より小さい磁性粒子を持った記録層を容易に作成することができる。また、結晶性を良くするために高い基板温度で成膜しても磁性粒子のサイズが大きくなり、小さな粒子サイズと結晶性を両立できる。さらに、金属酸化物が粒界に偏析しやすくなるだけでなく、粒界幅の分散が少ない膜を作ることができる。これにより、粒径分散のそろった微細な磁性粒子を均一な幅を持った酸化物粒界を介して分散させることができる。

[0013] これは、B i及びB i酸化物自身の融点が低いだけでなく、B i酸化物が

他の主要な酸化物と結合して融点を下げられることと、B i と C o が合金を作りにくい一方で、C o と B i 酸化物の濡れ性が良いことによると考えられる。一般に粒子サイズ分散が大きくなる一因として融点の高い金属酸化物が先に固化してC o を主体とする磁性粒子の成長を妨げることが考えられるが、金属酸化物の融点を下げることによって、金属酸化物が移動しやすくなって粒子の成長が妨げられなくなり、粒径サイズ分散が低減することが期待できる。さらに、B i 酸化物とC o の濡れ性が良いことから酸化物に囲まれた磁性粒子が丸くなることが抑えられ、多角形の磁性粒子の周りに均一な幅の酸化物が形成された膜になることが期待できる。加えて、B i とC o は合金を作りにくい性質があるため、磁性粒とB i 酸化物が接触してもB i が磁性粒内に不必要に拡散すること、C o が酸化して粒界の酸化物相に拡散することが防がれていると考えられる。このため、C o P t を主体とする磁性粒内の組成分布が均一になると考えられる。

これにより、磁性粒子ごとの合金組成が均一になり磁気特性の分散が小さくなることが期待できる。また、C o P t 比から期待される磁気異方性を得られると考えられる。以上のようなことが考えられるが、このような理論に限定されるものではない。

[0014] B i の含有量は、B i 当量で0.05 a t %以上とする。B i は金属成分として、また酸化物成分として含まれることがあるが、金属成分及び酸化物成分の両方の成分として含まれる場合は、上記の含有量はそれらの成分中のB i 元素の合計を意味する。

B i の含有量が0.05 a t %未満である場合は、磁性粒子間の磁気的分離性の改善が十分ではない。一方、B i の含有量が多すぎると、磁性粒子のh c p構造が安定しないことが懸念される。そのため、B i の含有量は、0.5 a t %以上とすることが好ましく、たとえば0.5 a t %～10 a t %とすることができる。

B i を添加することの先述した効果より、B i はその一部または全部が金属酸化物として含有されていることが好適である。

- [0015] スパッタリングターゲットは、金属成分として少なくともCo及びPtを含む。Ptの含有量は所望の磁気異方性を実現するため任意に選択することができる。一般的に金属Co成分に対するPtのモル比率を金属Co : Pt = 3 : 1 にすると最も高い磁気異方性が得られることが知られているが、金属Co : Ptの比率は10 : 0から2 : 1の範囲であれば実施形態のスパッタリングターゲットを実現することが可能である。
- [0016] スパッタリングターゲットの金属成分は、飽和磁化、磁気異方性、磁性粒子と粒界酸化物との濡れ性の適正化のために、上記のCo、Bi及びPtの他、必要に応じてさらに、Au、Ag、B、Cu、Cr、Ge、Ir、Mn、Mo、Nb、Ni、Pd、Re、Rh、Ru、Ta、W及びVからなる群から選択される一種以上を合計0.5at%~30at%含有することができる。
- [0017] スパッタリングターゲットは、一般に上述した金属に金属酸化物が分散したグラニューラ構造になり、金属酸化物を含有する。金属酸化物の合計含有量は、体積率で10vol%~60vol%とする。なお、金属酸化物の合計含有量は1mol%~20mol%とすることができる。金属酸化物が少なすぎる場合は、磁性粒子の分離が不十分で磁気クラスタサイズが大きくなる可能性がある。一方、金属酸化物が多すぎる場合は、磁性粒子の割合が少なく十分な飽和磁化および磁気異方性が得られず、再生信号強度や熱安定性が不十分となることがある。
- [0018] 酸化物体積率は、スパッタリングターゲットに含まれる各成分の密度、分子量から計算によって求めることもできるが、スパッタリングターゲットの任意の切断面における、酸化物相の面積比率から求めることもできる。この場合、スパッタリングターゲット中の酸化物相の体積比率は、切断面での面積比率とすることができる。
- [0019] 上記の金属酸化物として具体的には、Co、Cr、Si、Ti、Bの酸化物を挙げることができる。したがって、スパッタリングターゲットは、Co、Cr、Si、Ti及びBからなる群から選択される少なくとも一種の元素

の酸化物を含んでもよい。このような金属酸化物としては、たとえば、 SiO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 等を挙げることができる。

[0020] なかでも、 Ti の酸化物を含む場合は、磁性粒子の分離性が良くなることから、スパッタリングターゲットは、 TiO_2 等の Ti の酸化物を含むことが好適である。

また、 Si 及び B の酸化物は酸化物層を非晶質化することができ均一な幅と磁性粒子の形状に沿った粒界形成に寄与するため、スパッタリングターゲットには、 SiO_2 または B_2O_3 のいずれかの酸化物を含むことが好適である。

[0021] さらに、 Bi が酸化物の形態でターゲットに存在してもよい。つまり、上記の金属酸化物には Bi が含まれることがある。 Bi の酸化物は他の金属酸化物と複合酸化物を形成して融点を下げ、ターゲットの焼結性を向上することが期待できる。また、スパッタ膜の状態でも酸化物の粒径への偏折を促進することが期待できる。

[0022] (スパッタリングターゲットの製造方法)

以上に述べたスパッタリングターゲットは、たとえば粉末焼結法により製造することができ、その具体的な製造方法の例を次に述べる。

[0023] はじめに、金属粉末として、 Co 粉末と、 Bi 粉末と、 Pt 粉末と、さらに必要に応じて、 Au 、 Ag 、 B 、 Cu 、 Cr 、 Ge 、 Ir 、 Mn 、 Mo 、 Nb 、 Ni 、 Pd 、 Re 、 Rh 、 Ru 、 Ta 、 W 及び V からなる群から選択される一種以上の粉末とを用意する。

[0024] 金属粉末は、単元素のみならず合金の粉末であってもよく、その粒径が $1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ の範囲内のものであることが、均一な混合を可能にして偏析と粗大結晶化を防止できる点で好ましい。金属粉末の粒径が $150\mu\text{m}$ より大きい場合は、後述の酸化物粒子が均一に分散しないことがあり、また、 $1\mu\text{m}$ より小さい場合は、金属粉末の酸化の影響でスパッタリングターゲットが所望の組成から外れたものになるおそれがある。

[0025] また、酸化物粉末として、たとえば、 TiO_2 粉末、 SiO_2 粉末、 Bi_2O_3 及び／又は B_2O_3 粉末等を用意する。酸化物粉末は粒径が $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の

範囲のものとすることが好ましい。それにより、上記の金属粉末と混合して加圧焼結した際に、金属相中に酸化物粒子をより均一に分散させることができる。酸化物粉末の粒径が $30\mu\text{m}$ より大きい場合は、加圧焼結後に粗大な酸化物粒子が生じることがあり、この一方で、 $1\mu\text{m}$ より小さい場合は、酸化物粉末同士の凝集が生じることがある。

[0026] 次いで、上記の金属粉末及び酸化物粉末を、所望の組成になるように秤量し、ボールミル等の公知の手法を用いて混合するとともに粉砕する。このとき、混合・粉砕に用いる容器の内部を不活性ガスで充満させて、原料粉末の酸化をできる限り抑制することが望ましい。これにより、所定の金属粉末と酸化物粉末とが均一に混合した混合粉末を得ることができる。

[0027] その後、このようにして得られた混合粉末を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で加圧して焼結させ、円盤状等の所定の形状に成型する。ここでは、ホットプレス焼結法、熱間静水圧焼結法、プラズマ放電焼結法等の様々な加圧焼結方法を使用することができる。なかでも、熱間静水圧焼結法は焼結体の密度向上の観点から有効である。

[0028] 焼結時の保持温度は、好ましくは $600\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の温度範囲とし、より好ましくは $700^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ とする。そして、この範囲の温度に保持する時間は、1時間以上とすることが好適である。

また焼結時の加圧力は、好ましくは 10MPa 以上、より好ましくは 20MPa 以上とする。

それにより、金属相中に酸化物粒子をより均一に分散させることができる。

[0029] 上記の加圧焼結により得られた焼結体に対し、旋盤等を用いて所望の形状にする切削その他の機械加工を施すことにより、円盤状等のスパッタリングターゲットを製造することができる。

[0030] (磁性膜)

先に述べたようなスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング装置、一般にはマグネトロンスパッタリング装置にてスパッタリングを行うこ

とにより、磁性膜を成膜することができる。

[0031] このような磁性膜は、上述のスパッタリングターゲットと実質的に同様の組成を有するものとなる。

より詳細には、磁性膜は、Biを0.05at%以上、好ましくは0.5at%以上を含有するとともに、CoとPtを主体とする多数の磁性粒子の周りに金属酸化物を合計、10vol%～60vol%で含有する所謂グラニュー膜である。磁性膜中の金属酸化物の合計含有量は、1mol%～20mol%とすることができる。Biの添加量は所望の値を得るために調整することができる。Biの添加量を増やすと記録層の設計パラメータである飽和磁化、磁気異方性、保磁力が小さくなるが、これらのパラメータは他の非磁性金属、酸化物量にも依存する。そのため、一概にBiの最大添加量を規定することは難しいが、Biを10at%程度添加すると飽和磁化と磁気異方性が低下して記録層としての役割を担うことは難しいと考えられる。したがって、磁性膜中のBiの含有量は、たとえば0.5at%～10at%とすることができる。

[0032] 磁性膜中の金属酸化物には、Co、Cr、Si、Ti及びBからなる群から選択される少なくとも一種の元素の酸化物が含まれることがある。このなかでも、当該金属酸化物として、Ti、Si、Bの酸化物を含むことが好ましい。金属酸化物の合計含有量は、10vol%～60vol%とする。

[0033] 磁性膜は、さらに、Au、Ag、B、Cu、Cr、Ge、Ir、Mn、Mo、Nb、Ni、Pd、Re、Rh、Ru、Ta、W及びVからなる群から選択される一種以上を、合計0.5at%～30at%含有することができる。

[0034] かかる磁性膜は、種々の用途に用いることができるが、たとえば、垂直磁気記録方式の磁気記録媒体（すなわち、垂直磁気記録媒体）を構成する基板上の密着層、軟磁性層、Seed層、Ru層などの下地層、中間層、記録層および保護層のうち、記録層として用いることが好適である。特に記録層が、熱安定性を担う下部記録層と記録容易性を担う上部記録層を含むものとす

る場合は、上部記録層を上記の磁性膜とすることが好ましい。上部記録層は、飽和磁化と磁気異方性を調整でき、磁性粒の分離に優れ、結晶配向が揃っている膜が作れる材料が求められるところ、上記の磁性膜であればこのような要求を満たすことができるからである。

[0035] (垂直磁気記録媒体)

垂直磁気記録媒体は、これまでの記録面に対して水平方向に磁気を記録する水平磁気記録方式とは異なり、記録面に対して垂直方向に磁気を記録することから、より高密度の記録が可能であるとして、ハードディスクドライブ等で広く採用されている。垂直磁気記録方式の磁気記録媒体は具体的には、たとえば、アルミニウムやガラス等の基板上に密着層、軟磁性層、Seed層、Ru層などの下地層、中間層、記録層および保護層等を順次に積層して構成される。このうち、記録層は、上部記録層及び下部記録層を含んで構成することができる。上述したスパッタリングターゲットは、このうちの記録層の成膜に適している。

実施例

[0036] 次に、上述したスパッタリングターゲットを試作し、その性能を確認したので以下に説明する。但し、ここでの説明は単なる例示を目的としたものであり、それに限定されることを意図するものではない。

[0037] 実施例及び比較例として $\text{Co-Pt-Bi-TiO}_2\text{-SiO}_2$ のスパッタリングターゲットと、 $\text{Co-Pt-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ のスパッタリングターゲットを、また比較例として $\text{Co-Pt-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 及び $\text{Co-Pt-Cr-TiO}_2\text{-SiO}_2$ スパッタリングターゲットをそれぞれ作製した。各スパッタリングターゲットの組成を表1に示す。

[0038]

[表1]

	組成 (mol%)	Co (at%)	Pt (at%)	Cr (at%)	Bi (at%)	Ti (at%)	Si (at%)	O (at%)	酸化物 体積率 (vol%)
実施例1	69.2Co-18.4Pt-0.06Bi-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	55.5	14.8	0.0	0.1	5.9	4.0	19.8	30
実施例2	69.1Co-18.4Pt-0.1Bi-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	55.5	14.8	0.0	0.1	5.9	4.0	19.8	30
実施例3	68.9Co-18.4Pt-0.4Bi-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	55.3	14.8	0.0	0.3	5.9	4.0	19.8	30
実施例4	68.6Co-18.4Pt-0.6Bi-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	55.1	14.8	0.0	0.5	5.9	4.0	19.8	30
実施例5	68Co-18.4Pt-1.2Bi-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	54.6	14.8	0.0	1.0	5.9	4.0	19.8	30
実施例6	66.6Co-18.4Pt-2.5Bi-7.5TiO ₂ -5.1SiO ₂	53.2	14.7	0.0	2.0	6.0	4.1	20.1	30
実施例7	65.1Co-18.3Pt-3.8Bi-7.6TiO ₂ -5.2SiO ₂	51.8	14.6	0.0	3.0	6.1	4.2	20.4	30
実施例8	63.7Co-18.3Pt-5.1Bi-7.7TiO ₂ -5.3SiO ₂	50.6	14.5	0.0	4.0	6.1	4.2	20.6	30
実施例9	69.4Co-18.5Pt-0.03Bi ₂ O ₃ -7.2TiO ₂ -4.9SiO ₂	55.8	14.8	0.0	0.1	5.8	4.0	19.5	30
実施例10	69.4Co-18.5Pt-0.06Bi ₂ O ₃ -7.2TiO ₂ -4.9SiO ₂	55.8	14.9	0.0	0.1	5.8	4.0	19.5	30
実施例11	69.3Co-18.5Pt-0.2Bi ₂ O ₃ -7.1TiO ₂ -4.9SiO ₂	55.7	14.9	0.0	0.3	5.7	3.9	19.5	30
実施例12	69.3Co-18.5Pt-0.3Bi ₂ O ₃ -7.1TiO ₂ -4.8SiO ₂	55.6	14.9	0.0	0.5	5.7	3.9	19.4	30
実施例13	69.1Co-18.6Pt-0.6Bi ₂ O ₃ -6.9TiO ₂ -4.8SiO ₂	55.4	14.9	0.0	1.0	5.6	3.8	19.3	30
実施例14	68.7Co-18.7Pt-1.3Bi ₂ O ₃ -6.7TiO ₂ -4.6SiO ₂	54.9	14.9	0.0	2.0	5.4	3.7	19.1	30
実施例15	68.5Co-18.8Pt-1.9Bi ₂ O ₃ -6.4TiO ₂ -4.4SiO ₂	54.5	15.0	0.0	3.0	5.1	3.6	18.8	30
実施例16	68.1Co-19Pt-2.5Bi ₂ O ₃ -6.2TiO ₂ -4.2SiO ₂	54.0	15.1	0.0	4.0	4.9	3.4	18.6	30
比較例1	69.3Co-18.4Pt-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	55.6	14.8	0.0	0.0	5.9	4.0	19.8	30
比較例2	69.1Co-18.4Pt-0.1Cr-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	55.5	14.8	0.1	0.0	5.9	4.0	19.8	30
比較例3	68.6Co-18.4Pt-0.6Cr-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	55.1	14.8	0.5	0.0	5.9	4.0	19.8	30
比較例4	68Co-18.4Pt-1.2Cr-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	54.6	14.8	1.0	0.0	5.9	4.0	19.8	30
比較例5	66.8Co-18.4Pt-2.5Cr-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	53.6	14.8	2.0	0.0	5.9	4.0	19.8	30
比較例6	61.3Co-18.3Pt-7.5Cr-7.6TiO ₂ -5.2SiO ₂	48.8	14.6	6.0	0.0	6.1	4.2	20.4	30
比較例7	57.3Co-18.2Pt-11.4Cr-7.8TiO ₂ -5.3SiO ₂	45.4	14.5	9.0	0.0	6.2	4.2	20.8	30
比較例8	53.1Co-18.2Pt-15.2Cr-8TiO ₂ -5.5SiO ₂	41.8	14.3	12.0	0.0	6.3	4.3	21.2	30
比較例9	49Co-18.1Pt-19.1Cr-8.2TiO ₂ -5.8SiO ₂	38.4	14.2	15.0	0.0	6.4	4.4	21.6	30
比較例10	44.9Co-18.1Pt-23Cr-8.3TiO ₂ -5.7SiO ₂	35.1	14.1	18.0	0.0	6.5	4.4	21.9	30
比較例11	69.2Co-18.4Pt-0.01Bi-7.3TiO ₂ -5SiO ₂	55.6	14.8	0.0	0.01	5.9	4.0	19.8	30
比較例12	69.3Co-18.4Pt-0.06Cr ₂ O ₃ -7.3TiO ₂ -5SiO ₂	55.5	14.7	0.1	0.0	5.8	4.0	19.9	30
比較例13	69.2Co-18.4Pt-0.3Cr ₂ O ₃ -7.2TiO ₂ -4.9SiO ₂	55.1	14.6	0.5	0.0	5.7	3.9	20.2	30
比較例14	69.2Co-18.3Pt-0.6Cr ₂ O ₃ -7TiO ₂ -4.8SiO ₂	54.6	14.4	1.0	0.0	5.6	3.8	20.6	30
比較例15	69.3Co-18.2Pt-1.3Cr ₂ O ₃ -6.7TiO ₂ -4.6SiO ₂	53.6	14.0	2.0	0.0	5.2	3.5	21.6	30
比較例16	68.8Co-17.7Pt-4.1Cr ₂ O ₃ -5.6TiO ₂ -3.8SiO ₂	49.7	12.8	6.0	0.0	4.0	2.7	24.7	30
比較例17	68.2Co-17.4Pt-6.6Cr ₂ O ₃ -4.6TiO ₂ -3.2SiO ₂	46.8	12.0	9.0	0.0	3.2	2.2	26.9	30
比較例18	67.4Co-17.2Pt-9.2Cr ₂ O ₃ -3.7TiO ₂ -2.5SiO ₂	43.9	11.2	12.0	0.0	2.4	1.7	28.9	30
比較例19	66.5Co-16.8Pt-12.2Cr ₂ O ₃ -2.7TiO ₂ -1.8SiO ₂	40.9	10.4	15.0	0.0	1.6	1.1	31.0	30
比較例20	65.1Co-16.6Pt-15.4Cr ₂ O ₃ -1.7TiO ₂ -1.2SiO ₂	38.0	9.7	18.0	0.0	1.0	0.7	32.7	30
比較例21	69.4Co-18.5Pt-0.01Bi ₂ O ₃ -7.2TiO ₂ -4.9SiO ₂	55.8	14.8	0.0	0.01	5.8	4.0	19.5	30

[0039] これらのスパッタリングターゲットの具体的な製造方法について詳説すると、はじめに、所定の金属粉末及び金属酸化物粉末を秤量し、粉碎媒体のジルコニアボールとともに容量10リットルのボールミルポットに封入して、24時間回転させて混合した。そして、ボールミルから取り出した混合粉末を直径190mmのカーボン製の円柱状の型に充填し、ホットプレスで焼結させた。ホットプレスの条件は、真空雰囲気、昇温速度300℃/時間、保持温度1000℃、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。これにより得られた焼結体を切削し、スパッタリングターゲットとした。

なお原料として、実施例 1～8 と比較例 11 では B i 金属粉末を、実施例 9～16 と比較例 21 では B i 酸化物粉末をそれぞれ使用し、また、比較例 2～10 では C r 金属粉末を、比較例 12～20 では C r 酸化物粉末をそれぞれ使用した。

[0040] マグネトロンスパッタリング装置（キャノンアネルバ（株）製 C-3010）によりガラス基板上に C r-T i（6 nm）、N i-W（5 nm）、R u（20 nm）をこの順序で成膜したものに、上述した各スパッタリングターゲットを A r 5.0 P a 雰囲気下にて 300 W でスパッタリングして膜厚が 11 nm の各磁性膜を成膜した後、磁性膜の酸化を防ぐため保護膜として R u（3 nm）成膜して、各層を形成した。

これにより得られた各試料について、飽和磁化 M s、保磁力 H c、磁気異方性 K u を測定した。なお、測定装置については（株）玉川製作所製の試料振動型磁力計（V S M）及び磁気トルク計（T R Q）により測定した。

B i 及び C r の添加量を横軸として整理したこれらの磁気パラメータの結果を図 1 及び 2 にグラフで示す。横軸の B i と C r は、M s が同じになるように各々異なる座標軸を用いた。B i を 0.5 a t % 以下添加した場合は、C r を添加した場合に比べて同じ M s で比べた場合、K u が大きい H c はほとんど変わらない。これは、B i を添加することにより磁性粒子の結晶性が劣化せずに、磁性粒間の分離性が良くなっていることを示している。さらに、B i を 0.5 a t % 以上添加した場合は H c もわずかに大きくなる。これは、分離性の改善は飽和するが結晶性の良さは持続していることを示している。

[0041] 実施例 5 と比較例 6 について、日本電子（株）製透過型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光法（T E M-E D X）により得られた T E M 像を図 3 及び 4 に示し、また、画像解析により求めた磁性粒子の平均粒子径と粒径分散を B i と C r の添加量で整理したものを図 5～8 に示す。また、E D X を用いて C o、P t、B i、C r の各元素について線分析を行った結果を図 9 に示す。これによると、B i を添加した場合は、C r を添加した場合

に比べて磁性粒子の粒径が小さく、磁性粒子内の B_i の分布が C_r よりも均一で組成分散が小さいことがわかる。

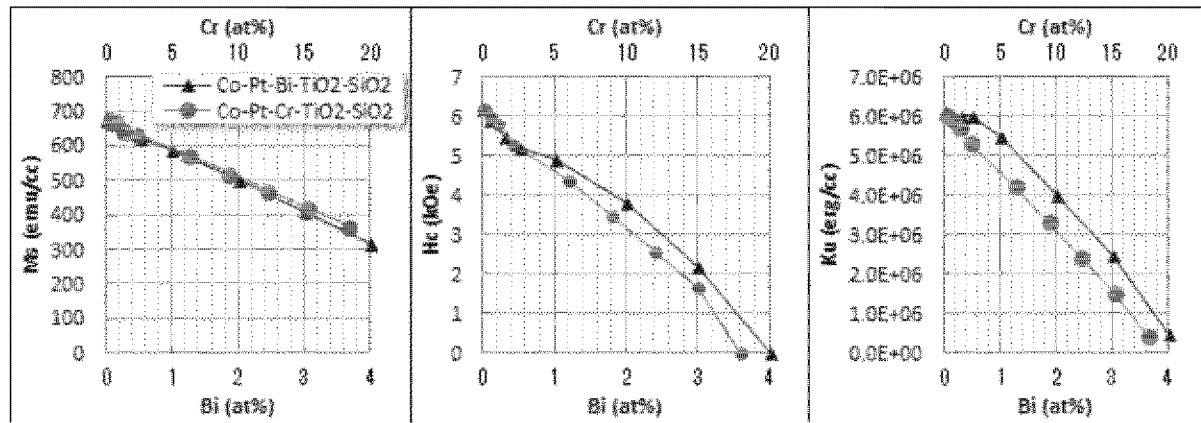
[0042] 上記の各資料をリガク社のX線回折装置 (SmartLab) を用いてX線回折測定を行った。 $\theta / 2\theta$ 測定により、hcp構造を持つCoPt磁性粒子の(002)回折ピークの 2θ 値を計測し、この 2θ 値でロックンガーブを測定し、半値幅を求めた。その結果を図10及び11に示す。 B_i を添加した場合、 C_r を添加した場合に比べて 2θ の値が小さく、また半値幅が小さいことから磁性粒子の結晶性が良いことがわかる。

[0043] 以上より、実施例のスパッタリングターゲットによれば、磁性膜の磁性粒子の成長が抑制され、金属酸化物が粒界に偏析しやすくなり、粒界幅の分散が少ない膜を作ることができることが解った。また、これにより、粒径分散のそろった微細な磁性粒子を均一な幅を持った酸化物粒界を介して分散させることができることが解かった。また、磁性粒子の結晶性が優れており、磁性粒子の磁気特性の分散も抑えられることが解った。

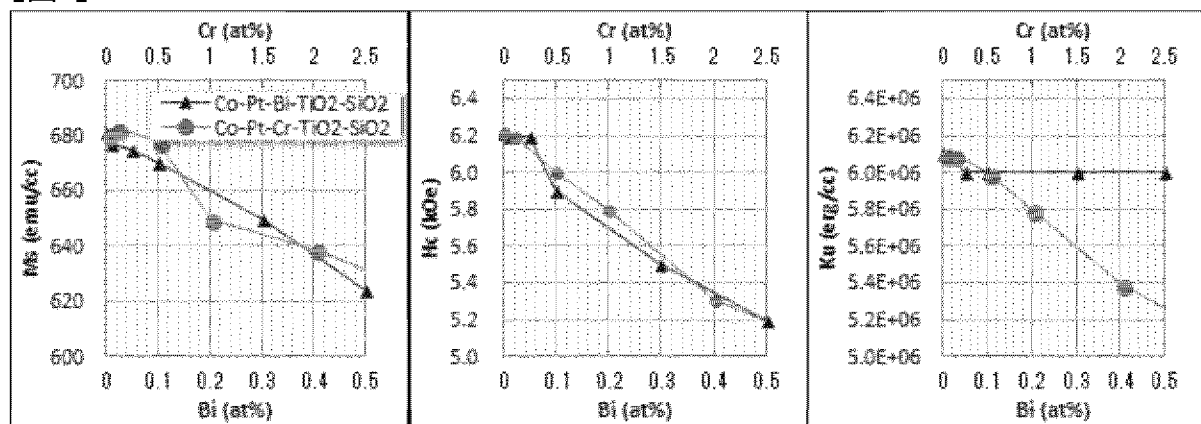
請求の範囲

- [請求項1] Biを0.05at%以上含有し、金属酸化物の合計含有量が10vol%～60vol%であり、残部に少なくともCo及びPtを含んでなるスパッタリングターゲット。
- [請求項2] Biの一部または全部を金属酸化物として含有してなる請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] Biを0.5at%以上含有してなる請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記金属酸化物が、Co、Cr、Si、Ti及びBからなる群から選択される少なくとも一種の元素の酸化物を含んでなる請求項1～3のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] さらに、Au、Ag、B、Cu、Cr、Ge、Ir、Mn、Mo、Nb、Ni、Pd、Re、Rh、Ru、Ta、W及びVからなる群から選択される一種以上を、0.5at%～30at%含有してなる請求項1～4のいずれか一項に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6] Biを0.05at%以上含有し、金属酸化物の合計含有量が10vol%～60vol%であり、残部に少なくともCo及びPtを含んでなる磁性膜。
- [請求項7] Biを0.5at%以上含有してなる請求項6に記載の磁性膜。
- [請求項8] 前記金属酸化物が、Co、Cr、Si、Ti及びBからなる群から選択される少なくとも一種の元素の酸化物を含んでなる請求項6又は7に記載の磁性膜。
- [請求項9] さらに、Au、Ag、B、Cu、Cr、Ge、Ir、Mn、Mo、Nb、Ni、Pd、Re、Rh、Ru、Ta、W及びVからなる群から選択される一種以上を、0.5at%～30at%含有してなる請求項6～8のいずれか一項に記載の磁性膜。
- [請求項10] 請求項6～9のいずれか一項に記載の磁性膜を備える垂直磁気記録媒体。

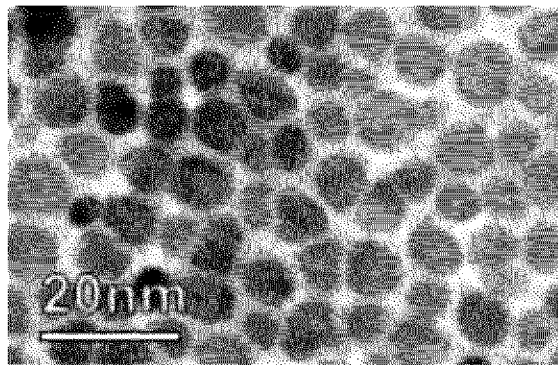
[図1]



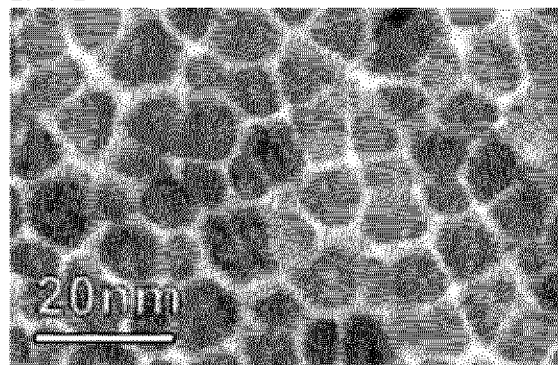
[図2]



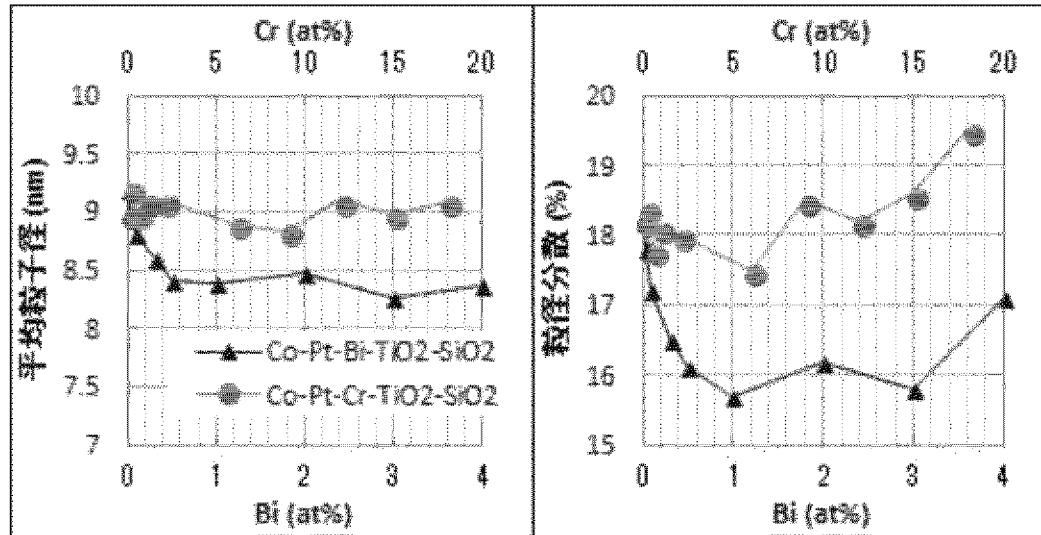
[図3]

Co-Pt-Bi-TiO₂-SiO₂

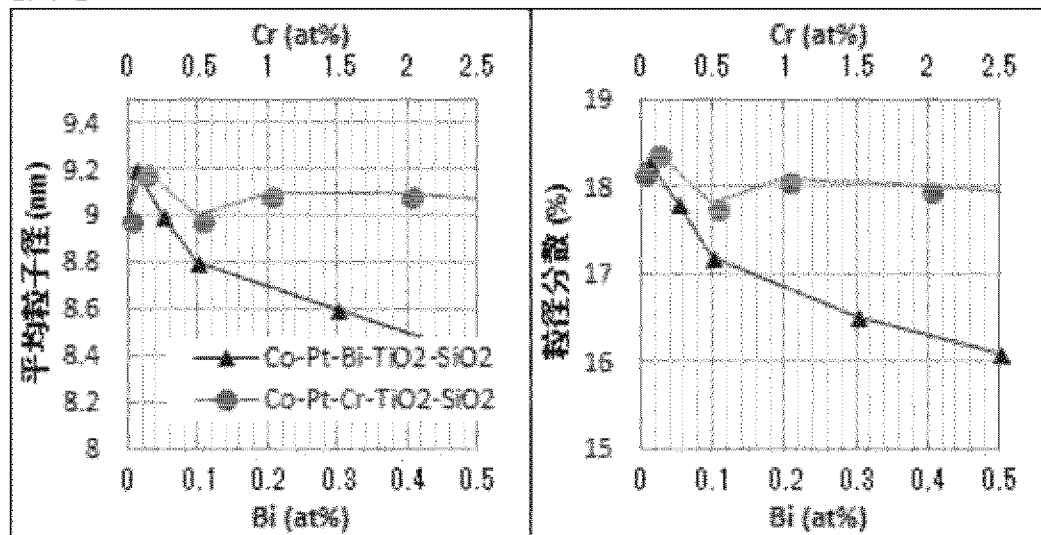
[図4]

Co-Pt-Cr-TiO₂-SiO₂

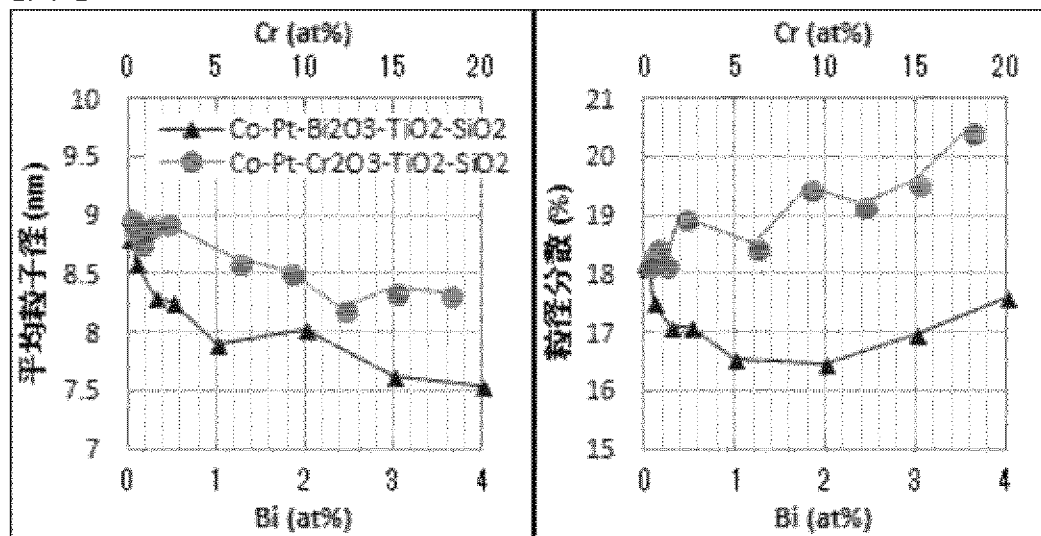
[図5]



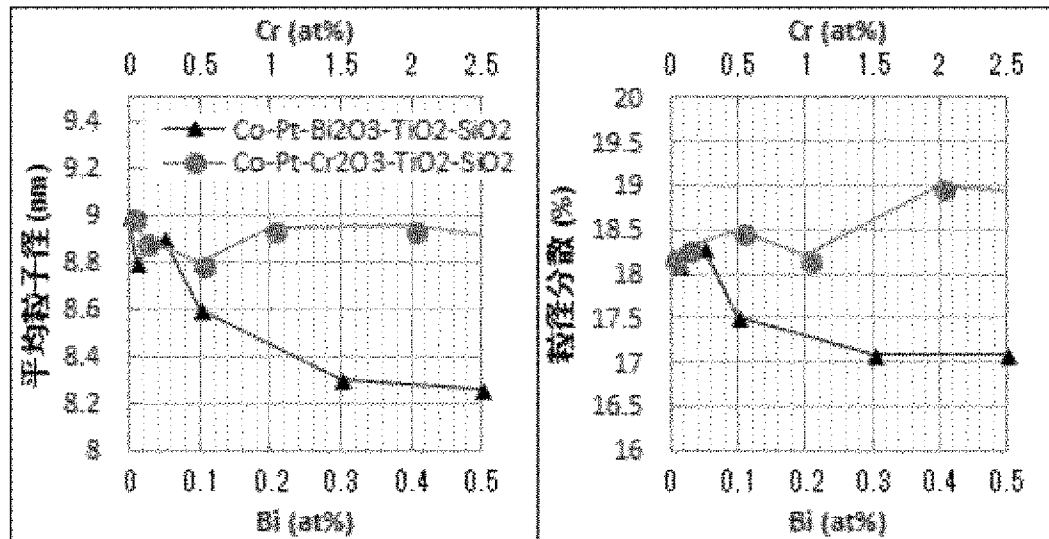
[図6]



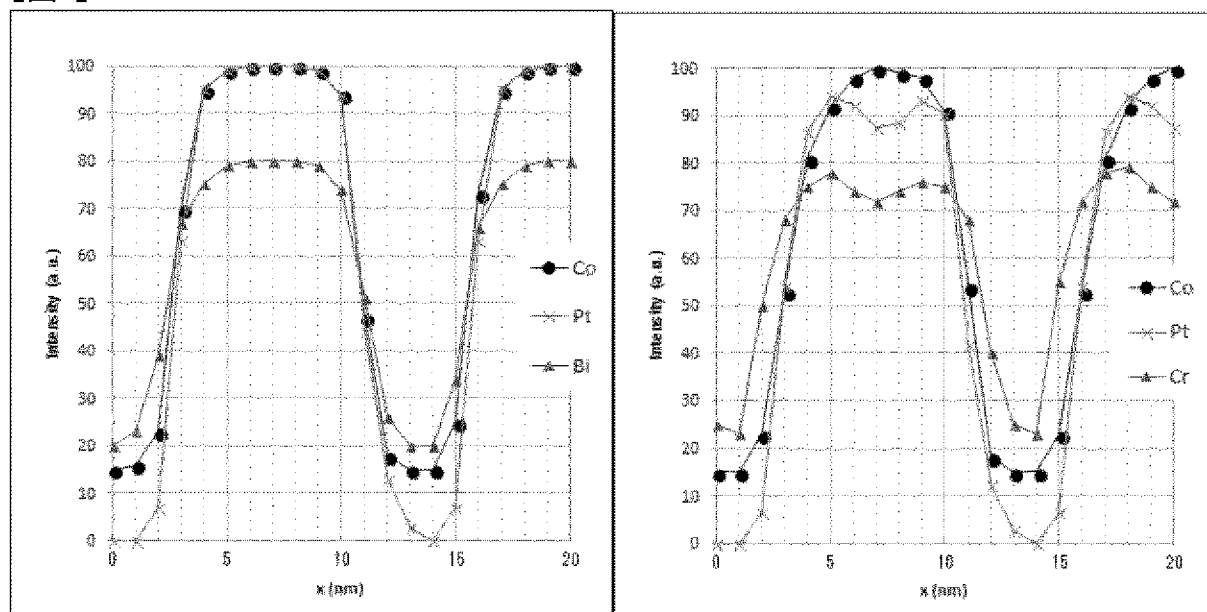
[図7]



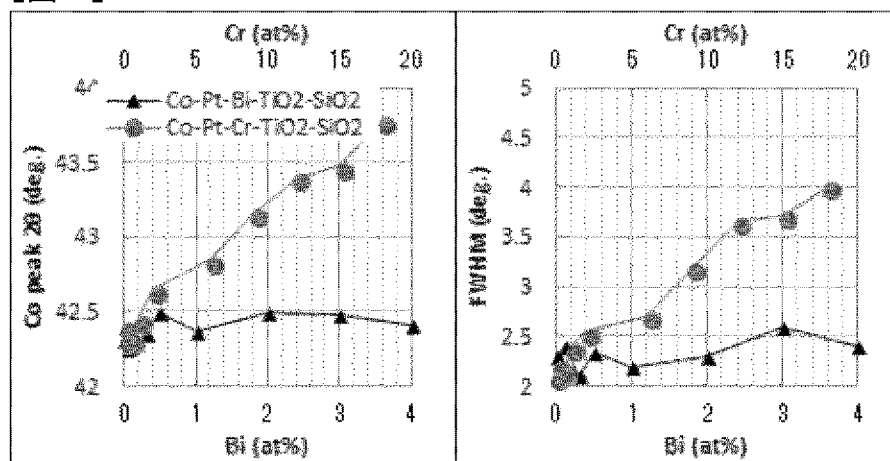
[図8]



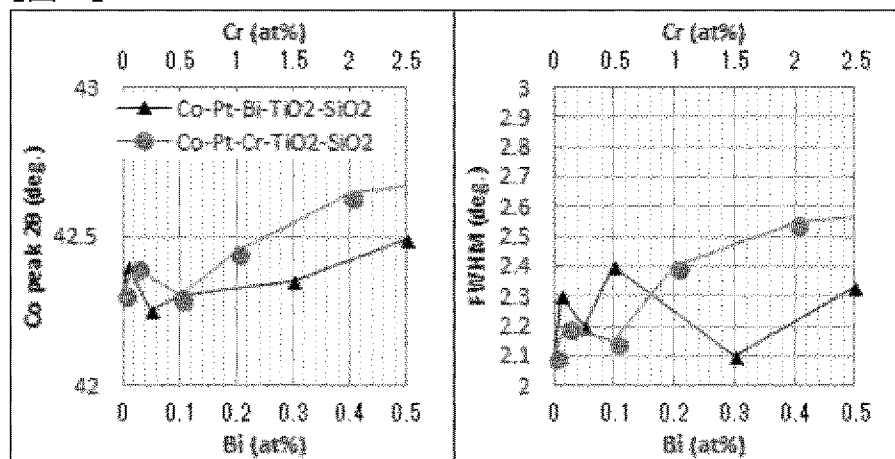
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/020556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C23C14/34 (2006.01) i, G11B5/64 (2006.01) i, G11B5/851 (2006.01) i, H01F10/16 (2006.01) i, C22C1/04 (2006.01) n, C22C19/07 (2006.01) n, C22C32/00 (2006.01) n

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)

Int. Cl. C23C14/34, G11B5/64, G11B5/851, H01F10/16, C22C1/04, C22C19/07, C22C32/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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.
X	WO 2014/141737 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 18 September 2014, claims, paragraphs [0002], [0018]-[0031], [0068], examples 1-4 & TW 201443261 A	1-10
Y		10
Y	JP 2001-256631 A (NARUSE, Atsushi) 21 September 2001, claims, paragraph [0004] (Family: none)	6, 8-10
A		7
Y	JP 2006-155861 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 15 June 2006, claims, paragraph [0014] & US 2008/0084632 A1, claims, paragraph [0045]	6, 8-10
A		7
Y	JP 2016-115379 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 23 June 2016, claims, paragraphs [0070], [0071] (Family: none)	9

☐ 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
26.07.2019

Date of mailing of the international search report
06.08.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

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)i, G11B5/64(2006.01)i, G11B5/851(2006.01)i, H01F10/16(2006.01)i,
C22C1/04(2006.01)n, C22C19/07(2006.01)n, C22C32/00(2006.01)n

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, G11B5/64, G11B5/851, H01F10/16, C22C1/04, C22C19/07, C22C32/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 請求項の番号
X Y	WO 2014/141737 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2014. 09. 18, 請求 の範囲、[0002]、[0018]-[0031]、[0068]、実施例 1-4 & TW 201443261 A	1-10 10
Y A	JP 2001-256631 A (成瀬 淳) 2001. 09. 21, 特許請求の範囲、[0004] (ファミリーなし)	6, 8-10 7

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

26. 07. 2019

国際調査報告の発送日

06. 08. 2019

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)

西垣 歩美

4 G

1190

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 請求項の番号
Y A	JP 2006-155861 A (昭和電工株式会社) 2006.06.15, 特許請求の範囲、[0014] & US 2008/0084632 A1, claim, [0045]	6, 8-10 7
Y	JP 2016-115379 A (昭和電工株式会社) 2016.06.23, 特許請求の範囲、[0070]、[0071] (ファミリーなし)	9