

(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
2015 年 11 月 5 日(05.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/166795 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C22C 5/04 (2006.01)
B22F 3/14 (2006.01) C22C 19/07 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01) C23C 14/14 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/061409
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 14 日(14.04.2015)
- (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 2014-095566 2014 年 5 月 2 日(02.05.2014) JP
- (71) 出願人: 田中貴金属工業株式会社(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内 2 丁目 7-3 東京ビルディング Tokyo (JP). 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: タム キム コング(THAM, Kim Kong); 〒3004247 茨城県つくば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP).

山本 俊哉(YAMAMOTO, Toshiya); 〒3004247 茨城県つくば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 齊藤 伸(SAITO, Shin); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 日向 慎太郎(HINATA, Shintaro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 高橋研(TAKAHASHI, Migaku); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

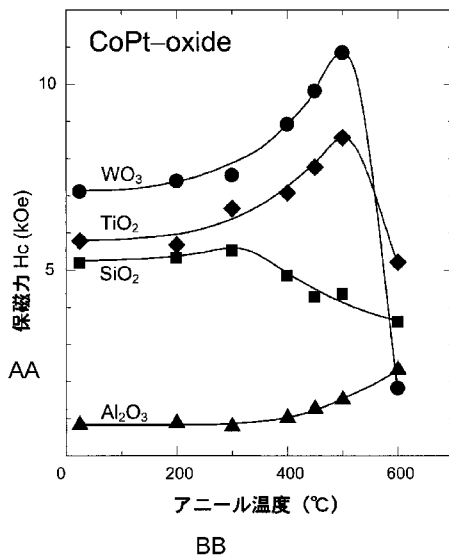
(74) 代理人: 松山 圭佑, 外(MATSUYAMA, Keisuke et al.); 〒1510051 東京都渋谷区千駄ヶ谷五丁目 2 1 番 7 号 第 5 瑞穂ビル Tokyo (JP).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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,

[続葉有]

(54) Title: SPUTTERING TARGET AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲットおよびその製造方法



AA Coercive force Hc (kOe)
BB Annealing temperature (°C)

(57) Abstract: Provided are a sputtering target with which it is possible to fabricate a magnetic thin film having high coercive force (Hc), and a process for production thereof. The sputtering target contains metallic Co, metallic Pt, and an oxide, but does not contain metallic Cr. The oxide has WO₃ and/or TiO₃.

(57) 要約: 保磁力 H_c の大きい磁性薄膜を作製可能なスパッタリングターゲットおよびその製造方法を提供する。金属 Co、金属 Pt、および酸化物を含有してなるスパッタリングターゲットであって、金属 Cr を含有せず、かつ、前記酸化物は、WO₃ および TiO₂ のうちの少なくともいずれか一方を有してなる。

WO 2015/166795 A1



ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, 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, 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,

規則 4.17 に規定する申立て:

- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))

添付公開書類:

- 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およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はスパッタリングターゲットおよびその製造方法に関し、詳しくは、保磁力の大きい磁性薄膜を作製可能なスパッタリングターゲットおよびその製造方法に関する。なお、以下において、スパッタリングターゲットを単に「ターゲット」と記すことがある。

背景技術

[0002] ハードディスクドライブの磁気ディスクにおいて、情報信号の記録を担う磁気記録膜として、C o P t C r－酸化物系のグラニューラ構造からなる磁性薄膜が用いられている（例えば、非特許文献1参照。）。この磁性薄膜において記録密度をさらに向上させるためには、磁気記録層（磁性薄膜）に含まれる磁性結晶粒子を微細化する必要がある。

[0003] ところが、磁性結晶粒子の微細化が進展した結果、超常磁性現象により記録信号の熱安定性が損なわれて記録信号が消失してしまうという、いわゆる熱揺らぎ現象が発生するようになった。この熱揺らぎ現象は、磁気ディスクの高記録密度化への大きな障害となっている。

[0004] この障害を解決するためには、各磁性結晶粒子において、磁気エネルギーが熱エネルギーに打ち勝つように磁気エネルギーを増大させることが必要であるが、各磁性結晶粒子の磁気エネルギーは磁性結晶粒子の体積 v と結晶磁気異方性定数 K_u との積 $v \times K_u$ で決定される。このため、磁気エネルギーを増大させるためには磁性結晶粒子の結晶磁気異方性定数 K_u を増大させることが必要不可欠である（例えば、非特許文献2参照。）。

[0005] 現行の垂直磁気記録膜の構造は、柱状のC o P t C r結晶粒とその周囲を取り囲む酸化物の結晶粒界とからなるグラニューラ構造となっている。このグラニューラ構造からなるC o P t C r－酸化物膜の結晶磁気異方性定数 K_u を大きくするために、基板温度を昇温させた状態でスパッタリングを行うことが

試みられている。基板温度を昇温させた状態でスパッタリングを行うことにより、成膜中に金属原子（C o 原子、P t 原子、C r 原子）の拡散を促進させて、良好な磁性結晶粒を得ようとする試みである。

[0006] しかしながら、基板温度を昇温させた状態でスパッタリングを行って、C o P t C r -酸化物膜を作製すると、C o P t C r 磁性結晶粒が柱状ではなく球状に成長してしまい、磁性結晶粒の磁気異方性が低下して、得られたC o P t C r -酸化物膜の結晶磁気異方性定数 K_u が低下してしまうという現象が生じてしまっていた（非特許文献3参照。）。

[0007] そこで、本発明者らは、基板を昇温させていない状態で（室温で）C o P t C r -酸化物膜を作製し、その後にアニールをすることにより結晶磁気異方性定数 K_u を向上させることを試みた。しかし、アニールをすると、柱状のC o P t C r 磁性結晶粒の下方部（基板に近い側の部位）の径が大きくなってしまって、C o P t C r 磁性結晶粒の下方部で磁気的な結合が生じ、粒間相互作用が大きくなってしまい、逆に保磁力 H_c が低下してしまった。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1：T. Oikawa et al., IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2002年9月, VOL.38, NO.5, p.1976-1978

非特許文献2：S. N. Piramanayagam, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2007年, 102, 011301

非特許文献3：日向慎太郎、外4名、第37回 日本磁気学会学術講演会、2013年9月、5aA-1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであって、保磁力 H_c の大きい磁性薄膜を作製可能なスパッタリングターゲットおよびその製造方法を提供することを第1の課題とする。

[0010] また、アニール処理をすることにより保磁力 H_c を大きくすることができる磁性薄膜を作製可能なスパッタリングターゲットおよびその製造方法を提供することを第2の課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、前記課題を解決するべく鋭意研究した結果、グラニュー構造の磁性薄膜（垂直磁気記録膜）中の磁性結晶粒を、現状の磁性薄膜（垂直磁気記録膜）で用いられている $CoPtCr$ 合金で形成するのではなく、 Cr を用いない $CoPt$ 合金で形成することにより、結晶磁気異方性定数 K_u を向上させることができることを見出した。

[0012] さらに、本発明者は、磁性結晶粒を $CoPt$ 合金で形成して $CoPt$ -酸化物膜を作製する場合に用いる酸化物としては、室温で成膜して得られる膜の保磁力 H_c が大きい点および室温で成膜して得られる膜をアニール処理することによりさらに保磁力 H_c を大きくできる点で、 WO_3 および TiO_2 が良好であり、その中でも特に WO_3 が良好であることを見出した。

[0013] 本発明は、これらの新たな知見に基づきなされたものである。

[0014] 即ち、本発明に係るスパッタリングターゲットは、金属 Co 、金属 Pt 、および酸化物を含有してなるスパッタリングターゲットであって、金属 Cr を含有せず、かつ、前記酸化物は、 WO_3 および TiO_2 のうちの少なくともいずれか一方を有してなることを特徴とするスパッタリングターゲットである。

[0015] 前記スパッタリングターゲットにおいて、金属 Co と金属 Pt の合計に対して金属 Co を20～90at%含有することが好ましい。

[0016] 前記酸化物は、 WO_3 および TiO_2 のうちの少なくともいずれか一方であることが好ましい。

[0017] また、前記酸化物は、 WO_3 を有してなることが好ましい。

[0018] また、前記酸化物は、 WO_3 であることが好ましい。

[0019] また、前記酸化物を10～50vol%含有することが好ましく、前記酸化物を25～35vol%含有することがより好ましい。

- [0020] また、前記スパッタリングターゲットは、磁性薄膜の作製に使用可能であることが好ましい。
- [0021] 前記スパッタリングターゲットを用いて作製された磁性薄膜に対して300℃以上550℃以下の温度範囲でアニール処理を行うことにより、該磁性薄膜の保磁力を、現状の技術レベルにおいて実現されている保磁力（以下、「現状の技術水準の保磁力」と記すことがある。）と比べて同等以上の保磁力である6kOe以上にできることが好ましい。
- [0022] 前記酸化物は WO_3 を有してなり、前記スパッタリングターゲットを用いて作製された磁性薄膜に対して400℃以上520℃以下の温度範囲でアニール処理を行うことにより、該磁性薄膜の保磁力を、現状の技術水準の保磁力を上回る9kOe以上にできることがより好ましい。
- [0023] また、前記酸化物は WO_3 を有してなり、前記スパッタリングターゲットを用いて作製された磁性薄膜に対して460℃以上520℃以下の温度範囲でアニール処理を行うことにより、該磁性薄膜の保磁力を、現状の技術水準の保磁力を上回る10kOe以上にできることがさらに好ましい。
- [0024] 前記アニール処理を行った後の前記磁性薄膜の構造がグラニューラ構造であることが好ましい。
- [0025] 本発明に係るスパッタリングターゲットの製造方法の第1の態様は、CoおよびPtを含有する一方Crを含有しないCoPt合金粉末をアトマイズ法で作製する工程と、前記作製したCoPt合金粉末と、酸化物粉末とを混合分散して加圧焼結用混合粉末を作製する工程と、前記作製した加圧焼結用混合粉末を加圧焼結する工程と、を有し、前記酸化物粉末は、 WO_3 および TiO_2 のうちの少なくともいずれか一方を有してなることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法である。
- [0026] 本発明に係るスパッタリングターゲットの製造方法の第2の態様は、Co粉末と、Pt粉末と、酸化物粉末とを混合分散して加圧焼結用混合粉末を得る工程と、前記得られた加圧焼結用混合粉末を加圧焼結する工程と、を有し、前記酸化物粉末は、 WO_3 および TiO_2 のうちの少なくともいずれか一方を

有してなることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法である。

[0027] 前記製造方法によって得られるスパッタリングターゲットは、金属C oと金属P tの合計に対して金属C oを20～90 a t %含有することが好ましい。

[0028] 前記酸化物粉末は、W O₃およびT i O₂のうちの少なくともいずれか一方であることが好ましい。

[0029] また、前記酸化物粉末は、W O₃を有してなることが好ましい。

[0030] また、前記酸化物粉末は、W O₃であることが好ましい。

[0031] また、前記酸化物粉末の前記加圧焼結用混合粉末の全体に対する体積分率が10～50 v o l %であることが好ましく、25～35 v o l %であることがより好ましい。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、保磁力H_cの大きい磁性薄膜を作製可能なスパッタリングターゲットおよびその製造方法を提供することができる。

[0033] また、アニール処理をすることにより保磁力H_cを大きくすることができる磁性薄膜を作製可能なスパッタリングターゲットおよびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]C o P t系合金粒子（磁性結晶粒）内に存在するf c c結晶構造の割合P_{fcc}を示すグラフ

[図2]C o P t系合金－S i O₂磁性薄膜の結晶磁気異方性定数K_uの測定結果を示すグラフ

[図3]実施例1の焼結体テストピースの厚さ方向断面の金属顕微鏡写真（撮影時の写真倍率100倍、写真中の縮尺目盛りは500 μ m）

[図4]実施例1の焼結体テストピースの厚さ方向断面の金属顕微鏡写真（撮影時の写真倍率500倍、写真中の縮尺目盛りは100 μ m）

[図5]磁性薄膜（C o P t合金－酸化物）の保磁力H_cについての測定結果を示すグラフ

[図6]磁性薄膜（C o P t 合金－酸化物）のM－Hループ（磁化曲線）を示すグラフ

[図7]実施例1の磁性薄膜のTEM写真で、（a）はアニール処理をしていないC o P t－W O₃磁性薄膜の平面TEM写真、（b）は500℃でアニール処理をしたC o P t－W O₃磁性薄膜の平面TEM写真、（c）は500℃でアニール処理をしたC o P t－W O₃磁性薄膜の断面TEM写真

[図8]実施例1の磁性薄膜中のC o P t 合金磁性結晶粒について算出した結晶磁気異方性定数 K_u^{grain} と異方性磁界 H_k^{grain} をグラフとして表現した図

発明を実施するための形態

[0035] 本発明の実施形態に係るスパッタリングターゲットは、金属C o、金属P t、および酸化物を含有してなるスパッタリングターゲットであって、金属C rを含有せず、かつ、前記酸化物は、W O₃およびT i O₂のうちの少なくともいずれか一方を有してなることを特徴とする。

[0036] 1. ターゲットの構成成分

本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、金属成分としてC oおよびP tを含むが、磁性薄膜を形成する支障とならなければさらに他の金属（例えば、A u、A g、R u、R h、P d、I r、W、T a、C u、B、M o等）を含んでいてもよい。ただし、後述する参考例で実証しているように、金属C rが含まれていると磁性薄膜の結晶磁気異方性定数 K_u に悪影響を与えるので、金属C rを含めることはできない。

[0037] 金属C oおよび金属P tは、スパッタリングによって形成される磁性薄膜のグラニューラ構造において、磁性結晶粒（微小な磁石）の構成成分となる。

[0038] C oは強磁性金属元素であり、磁性薄膜のグラニューラ構造の磁性結晶粒（微小な磁石）の形成において中心的な役割を果たす。スパッタリングによって得られる磁性薄膜中のC o P t 合金粒子（磁性結晶粒）の結晶磁気異方性定数を大きくするという観点および得られる磁性薄膜中のC o P t 合金粒子の磁性を維持するという観点から、本実施形態に係るスパッタリングターゲット中の金属C oの含有割合は、金属成分の全体（金属C oと金属P tの合

計) に対して 20～90 at % とすることが好ましく、25～85 at % とすることがより好ましい。

[0039] Pt は、所定の組成範囲で Co と合金化することにより合金の磁気モーメントを低減させる機能を有し、磁性結晶粒の磁性の強さを調整する役割を有する。スパッタリングによって得られる磁性薄膜中の CoPt 合金粒子（磁性結晶粒）の結晶磁気異方性定数を大きくするという観点および得られる磁性薄膜中の CoPt 合金粒子（磁性結晶粒）の磁性を調整するという観点から、本実施形態に係るスパッタリングターゲット中の金属 Pt の含有割合は、金属成分の全体に対して 10～80 at % とすることが好ましく、15～75 at % とすることがより好ましい。

[0040] また、本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、酸化物成分として WO₃ および TiO₂ のうちの少なくともいずれか一方を含む。酸化物成分は、磁性薄膜のグラニューラ構造において、磁性結晶粒（微小な磁石）同士の間を仕切る非磁性マトリックスとなる。

[0041] 本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、酸化物として WO₃ および TiO₂ のうちの少なくともいずれか一方を含むが、磁性薄膜を形成する支障とならなければさらに他の酸化物（例えば、SiO₂、Ti₂O₃、Ta₂O₅、Cr₂O₃、CoO、Co₃O₄、B₂O₃、Fe₂O₃、CuO、Y₂O₃、MgO、Al₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅、MoO₃、CeO₂、Sm₂O₃、Gd₂O₃、WO₂、HfO₂、NiO₂等）を含んでいてもよい。ただし、後述する実施例で実証しているように、酸化物として WO₃ または TiO₂ を用いることにより、室温で成膜して得られる磁性薄膜の保磁力 H_c を大きくできるとともに、室温で成膜して得られる磁性薄膜をアニール処理することによりさらに保磁力 H_c を大きくできるので、酸化物としては WO₃ または TiO₂ を用いることが好ましい。また、後述する実施例で実証しているように、WO₃ を用いることにより、作製する磁性薄膜の保磁力 H_c を特に大きくすることができるので、酸化物としては WO₃ を用いることが特に好ましい。

[0042] スパッタリングターゲット全体に対する金属成分の含有割合および酸化物

成分の含有割合は、目的とする磁性薄膜の成分組成によって決まり、特に限定されているわけではないが、スパッタリングターゲット全体に対する金属成分の含有割合は例えば88～94mol%とすることができ、スパッタリングターゲット全体に対する酸化物成分の含有割合は例えば6～12mol%とすることができる。

[0043] 酸化物成分は、前述したように、磁性薄膜のグラニューラ構造において、磁性結晶粒（微小な磁石）同士の間を仕切る非磁性マトリックスとなる。このため、磁性薄膜中の酸化物の含有量を多くした方が磁性結晶粒同士の間を確実に仕切りやすくなり、磁性結晶粒同士を独立させやすくなるので好ましい。この点から、本実施形態に係るスパッタリングターゲット中に含まれる酸化物の含有量は10vol%以上であることが好ましく、20vol%以上であることがより好ましく、25vol%以上であることがさらに好ましい。

[0044] ただし、磁性薄膜中の酸化物の含有量が多くなりすぎると、酸化物がCoPt合金粒子（磁性結晶粒）中に混入してCoPt合金粒子（磁性結晶粒）の結晶性に悪影響を与えて、CoPt合金粒子（磁性結晶粒）においてhcp以外の構造の割合が増えるおそれがある。また、磁性薄膜における単位面積あたりの磁性結晶粒の数が減るため、記録密度を高めにくくなる。これらの点から、本実施形態に係るスパッタリングターゲット中に含まれる酸化物の含有量は50vol%以下であることが好ましく、40vol%以下であることがより好ましく、35vol%以下であることがさらに好ましい。

[0045] したがって、本実施形態に係るスパッタリングターゲット中に含まれる酸化物のスパッタリングターゲット全体に対する含有量は、10～50vol%であることが好ましく、20～40vol%であることがより好ましく、25～35vol%であることがさらに好ましい。

[0046] 2. スパッタリングターゲットのミクロ構造

本実施形態に係るスパッタリングターゲットのミクロ構造は特に限定されるわけではないが、金属相と酸化物相とが微細に分散し合ってお互いに分散

し合ったミクロ構造とすることが好ましい。このようなミクロ構造とすることにより、スパッタリングを実施している際に、ノジュールやパーティクル等の不具合が発生しにくくなる。

[0047] 3. スパッタリングターゲットの製造方法

本実施形態に係るスパッタリングターゲットは、例えば、以下のようにして製造することができる。ここでは、用いる酸化物を WO_3 とした場合の製造方法の例について説明する。

[0048] (1) CoPt合金アトマイズ粉末の作製

所定の組成（金属Coと金属Ptとの合計に対する該金属Coの原子数比が20～90at%）となるように金属Co、金属Ptを秤量してCoPt合金溶湯を作製する。そして、ガスアトマイズを行い、所定の組成（金属Coと金属Ptとの合計に対する該金属Coの原子数比が20～90at%であることが好ましい。）のCoPt合金アトマイズ粉末を作製する。作製したCoPt合金アトマイズ粉末は分級して、粒径が所定の粒径以下（例えば $106\mu m$ 以下）となるようにする。

[0049] なお、CoPt合金アトマイズ粉末の磁性を大きくできる点で、含有する金属Coと金属Ptとの合計に対する該金属Coの原子数比を25at%以上とすることがより好ましく、30at%以上とすることがさらに好ましい。

[0050] (2) 加圧焼結用混合粉末の作製

(1) で作製したCoPt合金アトマイズ粉末に WO_3 粉末を加えてボールミルで混合分散して、加圧焼結用混合粉末を作製する。CoPt合金アトマイズ粉末と WO_3 粉末とをボールミルで混合分散することにより、CoPt合金アトマイズ粉末と WO_3 粉末とが微細に分散した加圧焼結用混合粉末を作製することができる。

[0051] 得られるスパッタリングターゲットを用いて作製される磁性薄膜において、 WO_3 によって磁性結晶粒同士の間を確実に仕切って磁性結晶粒同士を独立させやすくなる観点、CoPt合金粒子（磁性結晶粒）がhcp構造となり

やすくなる観点、および記録密度を高める観点から、 WO_3 粉末の加圧焼結用混合粉末の全体に対する体積分率は、10～50vol%であることが好ましく、15～40vol%であることがより好ましく、25～35vol%であることがさらに好ましい。

[0052] (3) 成形

(2) で作製した加圧焼結用混合粉末を、例えば真空ホットプレス法により加圧焼結して成形し、スパッタリングターゲットを作製する。(2) で作製した加圧焼結用混合粉末はボールミルで混合分散されており、CoPt合金アトマイズ粉末と WO_3 粉末とが微細に分散し合っているので、本製造方法により得られたスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行っていると、ノジュールやパーティクルの発生等の不具合は発生しにくい。

[0053] なお、加圧焼結用混合粉末を加圧焼結する方法は特に限定されず、真空ホットプレス法以外の方法でもよく、例えばHIP法等を用いてもよい。

[0054] (4) 変形例

(1) ～ (3) で説明した製造方法の例では、アトマイズ法を用いてCoPt合金アトマイズ粉末を作製し、作製したCoPt合金アトマイズ粉末に WO_3 粉末を加えてボールミルで混合分散して、加圧焼結用混合粉末を作製しているが、CoPt合金アトマイズ粉末を用いることに替えて、Co単体粉末およびPt単体粉末を用いてもよい。この場合には、Co単体粉末、Pt単体粉末、および WO_3 粉末の3種類の粉末をボールミルで混合分散して加圧焼結用混合粉末を作製する。

実施例

[0055] 以下では、まず参考例において、本発明に係るスパッタリングターゲットにおいて金属Crを含有させていない根拠となったデータを示す。詳しくは、グラニュー構造の磁性薄膜中の磁性結晶粒を、現状の垂直磁気記録膜で用いられているCoPtCr合金で形成するのではなく、Crを含有していないCoPt合金で形成することにより、結晶磁気異方性定数 K_u が向上する実験結果を示す。この参考例に示す実験結果を踏まえ、本発明では、磁性薄膜

の形成に用いるスパッタリングターゲットから金属Crを除いている。

[0056] そして、磁性薄膜の形成に用いるスパッタリングターゲットから金属Crを除くこと（磁性薄膜中の磁性結晶粒を、Crを含有していないCoPt合金で形成すること）を前提に、実施例および比較例においては4種類の酸化物で検討を行い、酸化物としてWO₃を選択することで、10kOeを超える保磁力H_cを有する磁性薄膜を実現できるスパッタリングターゲットを得るに至った。現状の技術レベルにおいて実現されている磁性薄膜の保磁力H_cは6～7kOe程度であり、本発明者の認識している範囲では、10kOeを超える保磁力H_cを有する磁性薄膜の報告例は現時点において存在しない。

[0057] （参考例）

DCスパッタ装置を用いてスパッタリングを行い、磁気記録膜を作製した。磁気記録膜はガラス基板上に作製した。作製した磁気記録膜の層構成は、ガラス基板に近い方から順に表示して、Ta(5nm, 0.6Pa)/Pt(6nm, 0.6Pa)/Ru(10nm, 0.6Pa)/Ru(10nm, 8Pa)/Co₆₀Cr₄₀-26vol.%SiO₂(2nm, 4Pa)/CoPt系合金-SiO₂(16nm, 4Pa)/C(7nm, 0.6Pa)である。括弧内の左側の数字は膜厚を示し、右側の数字はスパッタリングを行ったときのAr雰囲気圧力を示す。

[0058] 作製した前記磁気記録膜の層構成において、CoPt系合金-SiO₂が垂直磁気記録媒体の記録層となる磁性薄膜である。本参考例では、CoPt系合金-SiO₂からなる磁性薄膜における磁性結晶粒を、Crを含むCoPtCr合金で形成したサンプル（磁性薄膜の組成をCo₇₄Pt₁₆Cr₁₀-25vol.%SiO₂としたサンプル）と、Crを含まないCoPt合金で形成したサンプル（磁性薄膜の組成をCo_{82.4}Pt_{17.6}-27.7vol.%SiO₂としたサンプル）を作製した。したがって、本参考例における前記磁気記録膜の層構成において「CoPt系合金-SiO₂」におけるCoPt系合金は、Crを含有する3元系のCoPtCr合金と、Crを含有しない2元系のCoPt合金の両方を意味している。以下においても、CoPt系合金と記載した場合は、Crを含有する3元系のCoPtCr合金と、Crを含有しない2元系のCoPt

t合金の両方を意味しているものとする。

[0059] また、成膜する際の基板温度を変えてC o P t系合金－S i O₂からなる磁性薄膜を成膜させてサンプルを作製した。具体的には、基板を昇温させず室温の状態のままでC o P t系合金－S i O₂からなる磁性薄膜を成膜させたサンプルと、成膜の直前まで基板温度を所定温度に昇温させておき、その昇温させた基板を成膜開始直前に装置内のスパッタリング部に移動させてC o P t系合金－S i O₂からなる磁性薄膜を成膜させたサンプルを作製した。

[0060] 作製したサンプルに対してin-plane X線回折法を適用して結晶構造の解析を行った。その解析を行った結果、本参考例で作製したC o P t系合金－S i O₂磁性薄膜におけるC o P t系合金粒子（磁性結晶粒）の結晶構造は、いずれのサンプルも、大部分がh c p構造になっており、残りのわずかな部分がf c c構造となっていることがわかった。図1は、in-plane X線回折法を適用して結晶構造の解析を行った結果をグラフにしたものであり、C o P t系合金粒子（磁性結晶粒）内に存在するf c c結晶構造の割合 P_{fcc} を示すグラフである。図1に示すグラフの横軸は成膜を行う直前の基板温度（℃）であり、図1に示すグラフの縦軸はC o P t系合金粒子（磁性結晶粒）内に存在するf c c結晶構造の割合 P_{fcc} （％）である。

[0061] 図1に示すように、C rを含む磁性薄膜であるC o P t C r－S i O₂において、基板温度が200℃までは P_{fcc} は約2.5％でほぼ一定であったが、基板温度が200～470℃の温度範囲では基板温度が高くなるにつれて P_{fcc} は単調に増加し、基板温度が470℃のときに P_{fcc} は約5.5％であった。一方、C rを含まない磁性薄膜であるC o P t－S i O₂においては、基板温度が300℃程度までは P_{fcc} は約2％弱でほぼ一定であり、基板温度が300℃を超えたあたりから基板温度が高くなるにつれて P_{fcc} が増加し始めているが、基板温度が470℃のときでも P_{fcc} は約4.0％であった。

[0062] したがって、C o P t系合金－S i O₂磁性薄膜においてはC rを含有させないことにより、C o P t系合金粒子（磁性結晶粒）内に存在するf c c結晶構造の割合 P_{fcc} を小さくすることができ、積層欠陥の割合を小さくすること

ができることがわかった。

[0063] また、作製したサンプルに対してトルク磁力計を用いて結晶磁気異方性定数 K_u の測定を行った。図 2 は、トルク磁力計を用いて結晶磁気異方性定数 K_u の測定を行った結果をグラフにしたものである。図 2 に示すグラフの横軸は成膜を行う直前の基板温度 (°C) であり、図 2 に示すグラフの縦軸は結晶磁気異方性定数 K_u ($\times 10^6$ erg/cm³) である。

[0064] 図 2 に示すように、Cr を含む磁性薄膜である CoPtCr-SiO_2 において、基板温度が 200°C までは結晶磁気異方性定数 K_u は約 5.4×10^6 erg/cm³ でほぼ一定であったが、基板温度が 200~470°C の温度範囲では基板温度が高くなるにつれて結晶磁気異方性定数 K_u は単調に減少し、基板温度が 470°C のときに結晶磁気異方性定数 K_u は約 1.7 erg/cm³ であった。一方、Cr を含有しない磁性薄膜である CoPt-SiO_2 においては、基板温度が 300°C 程度までは結晶磁気異方性定数 K_u は約 6.5 erg/cm³ でほぼ一定であり、基板温度が 300°C を超えたあたりから基板温度が高くなるにつれて結晶磁気異方性定数 K_u が減少し始めているが、基板温度が 470°C のときでも結晶磁気異方性定数 K_u は約 2.5 erg/cm³ であった。

[0065] したがって、 CoPt 系合金- SiO_2 磁性薄膜において Cr を含有させないことにより、当該磁性薄膜の結晶磁気異方性定数 K_u を大きくできることがわかった。これは、Cr を含有する CoPtCr-SiO_2 磁性薄膜から Cr を除いて、Cr を含有しない CoPt-SiO_2 磁性薄膜とすることにより、 CoPt 系合金粒子 (磁性結晶粒) 内に存在する fcc 結晶構造の割合 P_{fcc} が小さくなって積層欠陥が低減されることに起因するものと考えられる。

[0066] (実施例 1)

実施例 1 として作製したターゲット全体の組成は、モル比で表すと、91.4 (80Co-20Pt) - 8.6WO₃ であり、以下のようにしてターゲットの作製を行うとともに評価を行った。なお、酸化物 (WO₃) の含有割合をターゲット全体に対する体積分率で表して、本実施例 1 で作製したターゲット全体の組成を表示すると、(80Co-20Pt) - 30vol%WO₃

である。本実施例１で作製したターゲットは本発明に係るターゲットの範囲に含まれる。

[0067] 本実施例１に係るターゲットの作製に際しては、まず、８０Ｃｏ－２０Ｐｔ合金アトマイズ粉末を作製した。具体的には、合金組成がＣｏ：８０ａｔ％、Ｐｔ：２０ａｔ％となるように各金属を秤量し、１５００℃以上に加熱して合金溶湯とし、ガスアトマイズを行って８０Ｃｏ－２０Ｐｔ合金アトマイズ粉末を作製した。

[0068] 作製した８０Ｃｏ－２０Ｐｔ合金アトマイズ粉末を１５０メッシュのふるいで分級して、粒径が１０６μｍ以下の８０Ｃｏ－２０Ｐｔ合金アトマイズ粉末を得た。

[0069] 分級後の８０Ｃｏ－２０Ｐｔ合金アトマイズ粉末６１０．００ｇに、ＷＯ₃粉末１５４．４４ｇを添加してボールミルで混合分散を行い、加圧焼結用混合粉末を得た。ボールミルの累計回転回数は１，８７０，５６０回であった。

[0070] 得られた加圧焼結用混合粉末３０ｇを、焼結温度：９００℃、圧力：２６ＭＰａ、時間：３０ｍｉｎ、雰囲気：５×１０⁻²Ｐａ以下の条件でホットプレスを行い、焼結体テストピース（φ３０ｍｍ）を作製した。作製した焼結体テストピースの相対密度は１０１．６４１％であった。なお、計算密度は１０．６４ｇ／ｃｍ³である。

[0071] 図３および図４は、得られた焼結体テストピースの厚さ方向断面の金属顕微鏡写真であり、図３は撮影時の倍率が１００倍の写真（写真中の縮尺目盛りは５００μｍ）で、図４は撮影時の倍率が５００倍の写真（写真中の縮尺目盛りは１００μｍ）である。

[0072] 図３および図４からわかるように、８０Ｃｏ－２０Ｐｔ合金相とＷＯ₃相とは微細に混合分散されていた。

[0073] 次に、作製した加圧焼結用混合粉末を用いて、焼結温度：９００℃、圧力：２６ＭＰａ、時間：６０ｍｉｎ、雰囲気：５×１０⁻²Ｐａ以下の条件でホットプレスを行い、φ１６４．０ｍｍ×厚さ２．０ｍｍのターゲットを１つ作製した。作製したターゲットの相対密度は９９．７％であった。

- [0074] 作製したターゲットについて、ASTM F2086-01に基づき、漏洩磁束についての評価を行ったところ、平均漏洩磁束率は59.3%であった。この平均漏洩磁束率はマグネトロンスパッタリングを良好に行うのに十分な数値である。
- [0075] 次に、作製したターゲットを用いてマグネトロンスパッタリングを行い、 $(80\text{Co}-20\text{Pt})-30\text{vol}\% \text{WO}_3$ からなる磁性薄膜を基板上に成膜させ、磁気特性測定用サンプルを作製した。この磁気特性測定用サンプルの層構成は、ガラス/Ta(5nm, 0.6Pa)/Pt(6nm, 0.6Pa)/Ru(10nm, 0.6Pa)/Ru(10nm, 8Pa)/Co₆₀Cr₄₀-26vol.%SiO₂(2nm, 4Pa)/CoPt合金-WO₃(16nm, 8Pa)である。括弧内の左側の数字は膜厚を示し、右側の数字はスパッタリングを行ったときのAr雰囲気圧を示す。
- [0076] 前記磁気特性測定用サンプルの層構成において、CoPt合金-WO₃が本実施例1で作製したターゲットを用いて成膜した磁性薄膜である。なお、この磁性薄膜を成膜する際には基板は昇温させておらず、室温で成膜した。
- [0077] 次に、得られた磁気特性測定用サンプルをアニール炉（真空度 5×10^{-4} 以下）に入れ、アニール処理を行った。アニール炉の昇温速度と降温速度はどちらも200°C/hで一定とした。アニール温度は200°C、300°C、400°C、450°C、500°C、600°Cとし、アニール温度ごとに別の磁気特性測定用サンプルを用いており、本実施例1ではアニール処理をした磁気特性測定用サンプルがアニール温度ごとに1つずつあり、計6つある。アニール処理においては、アニール温度において0h保持してから室温まで降温させた。即ち、所定のアニール温度に達した時点で加熱を終了し、室温まで降温させた。
- [0078] 目標のアニール温度まで加熱することによりアニール処理を行って室温まで降温させた各磁気特性測定用サンプル（計6つ）および室温で成膜した後アニール処理をしていない磁気特性測定用サンプル（1つ）について、それぞれM-Hループ（磁化曲線）を磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、それぞれのM-Hループ（磁化曲線）から保磁力H_cを読み取った。

[0079] 保磁力 H_c についての測定結果を他の実施例および比較例の結果と合わせて図5に示す。図5の横軸はアニール温度(°C)であり、縦軸は保磁力 H_c (kOe)である。

[0080] 本実施例1では、アニール処理をしていないサンプルの保磁力 H_c は7.1 kOeであった。この保磁力は現状の技術レベルにおいて実現されている磁性薄膜の保磁力と比べて同等程度以上であり、本実施例1の磁性薄膜はアニール処理を行わなくても、現状の垂直磁気記録媒体として用いる際の保磁力としては十分な保磁力である。

[0081] また、本実施例1では、アニール処理をすることにより、保磁力 H_c がさらに大きくなった。図5からわかるように、アニール温度が500°Cのときに最も保磁力 H_c が大きくなった。その値は10.8 kOeであり、10 kOeを上回った。前述したように、現状の技術レベルにおいて実現されている磁性薄膜の保磁力 H_c は6~7 kOe程度であり、本発明者の認識している範囲では、10 kOeを超える保磁力 H_c を有する磁性薄膜の報告例はなく、本実施例1の磁性薄膜(500°Cでアニール処理)が10 kOeを超える保磁力 H_c を有する磁性薄膜についての初めての例である。

[0082] 最も大きい保磁力 H_c が得られたとき(アニール温度500°Cのとき)のM-Hループ(磁化曲線)を、他の実施例および比較例の結果と合わせて図6に示す。図6の横軸は加えた磁場の強さである。図6の縦軸は、入射光の偏光の軸の回転角(カー回転角)を飽和カー回転角で除して規格化した値である。

[0083] (実施例2)

実施例2として作製したターゲット全体の組成は、(80Co-20Pt)-30vol%TiO₂である。用いる酸化物をTiO₂とした以外は実施例1と同様にしてターゲットを作製した。本実施例2で作製したターゲットは、本発明に係るターゲットの範囲に含まれる。また、作製したターゲットを用いて実施例1と同様にして磁気特性測定用サンプルを作製した。

[0084] そして、実施例1と同様にして、目標のアニール温度(200°C、300

℃、400℃、450℃、500℃、600℃)でアニール処理を行って室温まで降温した各磁気特性測定用サンプル(計6つ)および室温で成膜した後アニール処理をしていない磁気特性測定用サンプル(1つ)について、それぞれM-Hループ(磁化曲線)を磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、それぞれのM-Hループ(磁化曲線)から保磁力 H_c を読み取った。

[0085] 保磁力 H_c についての測定結果を他の実施例および比較例の結果と合わせて図5に示す。

[0086] 本実施例2では、アニール処理をしていないサンプルの保磁力 H_c は5.8 kOeであったが、アニール処理をした場合、アニール温度が500℃のときに最も保磁力 H_c が大きくなり、その値は8.6 kOeであった。前述したように、現状の技術レベルにおいて実現されている磁性薄膜の保磁力 H_c は6~7 kOe程度であり、本実施例2の磁性薄膜(500℃でアニール処理)の保磁力 H_c は、現状の技術レベルにおいて実現されている磁性薄膜の保磁力 H_c を上回っている。

[0087] 最も大きい保磁力 H_c が得られたとき(アニール温度500℃のとき)のM-Hループ(磁化曲線)を、他の実施例および比較例の結果と合わせて図6に示す。

[0088] (比較例1)

比較例1として作製したターゲット全体の組成は、(80Co-20Pt)-30vol%SiO₂である。用いる酸化物をSiO₂とした以外は実施例1と同様にしてターゲットを作製した。本比較例1で作製したターゲットに用いた酸化物はSiO₂であり、本発明に係るターゲットの範囲に含まれない。また、作製したターゲットを用いて実施例1と同様にして磁気特性測定用サンプルを作製した。

[0089] そして、実施例1と同様にして、目標のアニール温度(200℃、300℃、400℃、450℃、500℃、600℃)でアニール処理を行って室温まで降温した各磁気特性測定用サンプル(計6つ)および室温で成膜した

後アニール処理をしていない磁気特性測定用サンプル（１つ）について、それぞれM－Hループ（磁化曲線）を磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、それぞれのM－Hループ（磁化曲線）から保磁力H_cを読み取った。

[0090] 保磁力H_cについての測定結果を他の実施例および比較例の結果と合わせて図5に示す。

[0091] 本比較例1では、アニール処理をしていないサンプルの保磁力H_cは5.2 kOeであった。アニール処理をした場合、アニール温度が300℃のときに最も保磁力H_cが大きくなり、その値は5.5 kOeであった。

[0092] 最も大きい保磁力H_cが得られたとき（アニール温度300℃のとき）のM－Hループ（磁化曲線）を、他の実施例および比較例の結果と合わせて図6に示す。

[0093] （比較例2）

比較例2として作製したターゲット全体の組成は、（80Co－20Pt）－30vol%Al₂O₃である。用いる酸化物をAl₂O₃とした以外は実施例1と同様にしてターゲットを作製した。本比較例2で作製したターゲットに用いた酸化物はAl₂O₃であり、本発明に係るターゲットの範囲に含まれない。また、作製したターゲットを用いて実施例1と同様にして磁気特性測定用サンプルを作製した。

[0094] そして、実施例1と同様にして、目標のアニール温度（200℃、300℃、400℃、450℃、500℃、600℃）でアニール処理を行って室温まで降温した各磁気特性測定用サンプル（計6つ）および室温で成膜した後アニール処理をしていない磁気特性測定用サンプル（１つ）について、それぞれM－Hループ（磁化曲線）を磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、それぞれのM－Hループ（磁化曲線）から保磁力H_cを読み取った。

[0095] 保磁力H_cについての測定結果を他の実施例および比較例の結果と合わせて図5に示す。

[0096] 本比較例 2 では、アニール処理をしていないサンプルの保磁力 H_c は 0.9 kOe であった。アニール処理をした場合、アニール温度が 600℃ のときに最も保磁力 H_c が大きくなり、その値は 2.3 kOe であった。

[0097] 最も大きい保磁力 H_c が得られたとき（アニール温度 600℃ のとき）の M-H ループ（磁化曲線）を、他の実施例および比較例の結果と合わせて図 6 に示す。

[0098] （酸化物についての考察）

実施例 1 で用いた酸化物は WO_3 であり、実施例 2 で用いた酸化物は TiO_2 であり、比較例 1 で用いた酸化物は SiO_2 であり、比較例 2 で用いた酸化物は Al_2O_3 である。

[0099] これらの 4 種類の酸化物が、得られる磁性薄膜の磁気特性にどのような影響を与えているのかについてさらに考察するために、図 6 に記載した M-H ループ（保磁力 H_c が最大となるアニール温度でのアニール処理をした磁気特性測定用サンプルについての M-H ループ）から、核生成磁場 H_n (kOe) および M-H ループ（磁化曲線）の傾き α をさらに算出した。M-H ループ（磁化曲線）の傾き α は、保磁力 H_c を示す点の近傍の領域のデータを用いて、算出式 $4\pi \times |dM/dH|$ により算出した。核生成磁場 H_n (kOe) および M-H ループの傾き α の算出結果を、先に記載した保磁力 H_c の最大値とともに次の表 1 にまとめて示す。

[0100] [表 1]

酸化物	保磁力 H_c (kOe)	核生成磁場 H_n (kOe)	M-H ループの 傾き α
WO_3 (実施例 1)	10.8	5.5	1.6
TiO_2 (実施例 2)	8.6	4.9	2.2
SiO_2 (比較例 1)	5.5	0.4	1.8
Al_2O_3 (比較例 2)	2.3	1.8	14.5

[0101] 表 1 からわかるように、磁性薄膜の保磁力 H_c および核生成磁場 H_n の値は酸化物として WO_3 を用いた実施例 1 が最大であり、その値はそれぞれ 10.

8 (k O e)、5.5 (k O e) である。前述したように、現状の技術レベルにおいて実現されている磁性薄膜の保磁力 H_c は 6 ~ 7 k O e 程度であり、本発明者の認識している範囲では、10 k O e を超える保磁力 H_c を有する磁性薄膜の報告例はなく、実施例 1 の磁性薄膜 (500℃でアニール処理) が 10 k O e を超える保磁力 H_c を有する磁性薄膜の初めての例である。

[0102] また、酸化物として WO_3 を用いた実施例 1 の磁性薄膜 (500℃でのアニール処理後) は、M-Hループの傾き α が 1.6 と小さく、磁化の反転が急激に生じることは考えにくい。

[0103] 酸化物として WO_3 を用いた実施例 1 の磁性薄膜 (500℃でアニール処理) は、保磁力 H_c および核生成磁場 H_n が大きく、また、M-Hループの傾き α が小さいので、磁気記録膜として用いた場合の記録信号の熱安定性は極めて良好になると考えられる。

[0104] また、図 5 からわかるように、酸化物として WO_3 を用いた実施例 1 の磁性薄膜は、アニール温度が 500℃以下の範囲において、アニール温度を上げるほど保磁力 H_c が大きくなるので、アニール温度 500℃以下のアニール処理によって保磁力 H_c が向上するという特性を持った磁性薄膜でもある。

[0105] また、図 5 からわかるように、酸化物として WO_3 を用いた実施例 1 の磁性薄膜は、アニール処理を行わない状態 (室温で成膜したままの状態) でも、保磁力 H_c が 7.1 k O e であり、この保磁力は現状の技術レベルにおいて実現されている磁性薄膜の保磁力と比べて同等程度以上である。したがって、本実施例 1 の磁性薄膜はアニール処理を行わなくても、現状の垂直磁気記録媒体として用いる際の保磁力としては十分な保磁力である。

[0106] 酸化物として TiO_2 を用いた実施例 2 の磁性薄膜 (500℃でアニール処理) の保磁力 H_c および核生成磁場 H_n の値はそれぞれ 8.6 (k O e)、4.9 (k O e) であり、実施例 1 の磁性薄膜の値を下回るが、現状の磁性薄膜と比べた場合、実現されている保磁力を上回る磁性薄膜であり、磁気記録膜として用いた場合の記録信号の熱安定性は良好になると考えられる。

[0107] また、図 5 からわかるように、酸化物として TiO_2 を用いた実施例 2 の磁

性薄膜は、アニール温度が500℃以下の範囲において、アニール温度を上げるほど保磁力H_cが大きくなるので、アニール温度500℃以下のアニール処理によって保磁力H_cが向上するという特性を持った磁性薄膜でもある。

[0108] 一方、酸化物としてSiO₂を用いた比較例1の磁性薄膜および酸化物としてAl₂O₃を用いた比較例2の磁性薄膜は、アニール処理を行うかどうかに関わらず、保磁力が現状の技術レベルにおいて実現されている磁性薄膜の保磁力(6~7kOe)に到達しておらず、磁気記録膜として用いた場合の記録信号の熱安定性は良好になるとは言い切れないと考えられる。

[0109] (実施例1の磁性薄膜のTEM観察)

極めて良好な磁気特性の得られた実施例1の磁性薄膜(酸化物としてWO₃を用いた磁性薄膜)について、TEMを用いてミクロ構造を確認した。図7に実施例1の磁性薄膜のTEM写真を示す。

[0110] 図7(a)は、アニール処理をしていないCoPt-WO₃磁性薄膜の平面TEM写真(磁性薄膜の平面方向の面のTEM写真)であり、図7(b)は、500℃でアニール処理をしたCoPt-WO₃磁性薄膜の平面TEM写真である。

[0111] 図7(a)、(b)の平面TEM写真において、濃い灰色の領域はCoPt合金であり、白色の領域はWO₃である。図7(a)、(b)からわかるように、アニール処理の有無にかかわらず、CoPt合金磁性結晶粒はWO₃によって1nm程度分離されており、良好なグラニューラ構造となっていることがわかる。

[0112] また、平面TEM写真を用いて各CoPt合金磁性結晶粒の領域の面積を100か所以上求め、CoPt合金磁性結晶粒の形状が円柱であると仮定した時の結晶粒径(円柱の直径)を算出したところ、アニール処理をしていない場合は6.4nmであり、500℃のアニール処理をした場合は8nmであった。このことから、アニール処理によってCoPt合金磁性結晶粒が円柱状に成長するものと考えられる。

[0113] 図7(c)は500℃でアニール処理をしたCoPt-WO₃磁性薄膜の断

面TEM写真（磁性薄膜の平面と直交する方向の断面のTEM写真）である。この断面TEM写真からわかるように、500℃でアニール処理をしたCoPt-WO₃磁性薄膜において、CoPt合金磁性結晶粒が円柱状に成長していることがわかる。

[0114] 以上説明したように、CoPt-WO₃磁性薄膜は、アニール処理の有無にかかわらず、良好なグラニュー構造となっていることをTEM観察により確認した。また、CoPt-WO₃磁性薄膜を500℃でアニール処理をすることにより、CoPt合金磁性結晶粒を円柱状に成長させることができることも確認した。

[0115] （好適なアニール温度について）

実施例1、2の磁性薄膜において良好な保磁力H_cが得られたので、実施例1、2の磁性薄膜に対する好適なアニール温度について、図5（アニール温度と保磁力H_cとの関係を示すグラフ）に基づき検討する。

[0116] 図5からわかるように、アニール温度が300℃以上550℃以下の温度範囲にあるとき、実施例1、2の磁性薄膜の保磁力H_cは6.5kOe程度以上になっており、現状の技術水準の磁性薄膜の保磁力H_cと比べて同等以上の値となる。したがって、実施例1、2の磁性薄膜に対するアニール温度は300℃以上550℃以下の温度範囲であることが好ましい。

[0117] また、図5からわかるように、アニール温度が400℃以上520℃以下の温度範囲にあるとき、実施例1の磁性薄膜の保磁力H_cは9kOe程度以上になっており、現状の技術水準を上回る保磁力H_cを発現している。また、実施例2の磁性薄膜の保磁力H_cも、アニール温度が400℃以上520℃以下の温度範囲にあるとき、7.1kOe程度以上になっており、現状の技術水準の磁性薄膜と比べて同等以上の保磁力H_cが得られている。したがって、実施例1、2の磁性薄膜に対するアニール温度は400℃以上520℃以下の温度範囲であることがより好ましい。

[0118] また、図5からわかるように、アニール温度が460℃以上520℃以下の温度範囲にあるとき、実施例1の磁性薄膜の保磁力H_cは10kOe程度以

上になっており、現状の技術水準の磁性薄膜では到達していない保磁力 H_c を発現している。また、実施例 2 の磁性薄膜の保磁力 H_c も、アニール温度が 460°C 以上 520°C 以下の温度範囲にあるとき、 8 kOe 程度以上になっており、現状の技術水準を上回る保磁力 H_c が得られている。したがって、実施例 1、2 の磁性薄膜に対するアニール温度は 460°C 以上 520°C 以下の温度範囲であることがさらに好ましい。

[0119] また、図 5 からわかるように、アニール温度が 480°C 以上 510°C 以下の温度範囲にあるとき、実施例 1、2 の磁性薄膜において保磁力 H_c がほぼ最大となる。したがって、実施例 1、2 の磁性薄膜に対するアニール温度は 480°C 以上 510°C 以下の温度範囲であることが特に好ましい。

[0120] (アニール処理による保磁力 H_c 増大の理由についての考察)

実施例 1 の磁性薄膜では、 500°C でアニール処理をすることにより、 10.8 kOe という大きな保磁力 H_c が得られた。アニール処理によって大きな保磁力 H_c が得られた理由を考察するために、実施例 1 の磁性薄膜中の CoPt 合金磁性結晶粒の結晶磁気異方性定数 K_u^{grain} と異方性磁界 H_k^{grain} を算出した。具体的には、 $\text{CoPt}-\text{WO}_3$ 磁性薄膜の平均磁気特性の値から $30\text{ vol}\%$ の WO_3 による影響分を計算により除外して、結晶磁気異方性定数 K_u^{grain} と異方性磁界 H_k^{grain} を算出した。

[0121] ここで、結晶磁気異方性定数 K_u^{grain} と異方性磁界 H_k^{grain} との間には、 $K_u^{\text{grain}} = (M_s^{\text{grain}} \times H_k^{\text{grain}}) / 2$ という関係がある。 M_s^{grain} は各結晶粒の飽和磁化であり、試料振動型磁力計で測定した平均飽和磁化の値から算出した。各結晶粒の飽和磁化 M_s^{grain} はアニール処理の有無およびアニール温度に関わらずほぼ一定の値であり、約 990 emu/cm^3 であった。

[0122] 実施例 1 の磁性薄膜中の CoPt 合金磁性結晶粒について算出した結晶磁気異方性定数 K_u^{grain} と異方性磁界 H_k^{grain} をグラフとして表現した図を図 8 に示す。図 8 に示すグラフの横軸はアニール温度 ($^{\circ}\text{C}$) であり、縦軸は結晶磁気異方性定数 K_u^{grain} ($\times 10^6\text{ erg/cm}^3$) および異方性磁界 H_k^{grain} (kOe) である。

[0123] 図8からわかるように、アニール温度を室温から500℃に増加させると、結晶磁気異方性定数 K_u^{grain} は $7.8 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ から $10.4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ に増加し、異方性磁界 H_k^{grain} は15.7 kOeから21 kOeに増加している。この結晶磁気異方性定数 K_u^{grain} と異方性磁界 H_k^{grain} の変化の様子は図5に示す保磁力 H_c の変化の様子と同様であることから、アニール処理による保磁力 H_c の増大は結晶磁気異方性定数 K_u^{grain} の増大に基づくものであると考えられる。

[0124] (C o P t 合金の組成についての追加検討)

以上説明した参考例ならびに実施例1、2および比較例1、2の結果から、C o、P t、および酸化物を含有してなる一方、C rを含有せず、また、前記酸化物として WO_3 を有してなるスパッタリングターゲットを用いて、基板を加熱しないで作製した磁性薄膜を、500℃でアニール処理をすることにより、保磁力 H_c が10 kOeを上回る磁性薄膜を得られることがわかった。

[0125] しかしながら、実施例1、2および比較例1、2で用いたスパッタリングターゲットにおけるC oとP tの組成は、80 C o－20 P tの1種類のみである。

[0126] そこで、C oとP tの組成を変えたスパッタリングターゲット（酸化物は WO_3 を30 vol %含有）を用いて、基板を加熱しないで作製した磁性薄膜を500℃でアニール処理をし、該アニール処理をした磁性薄膜の保磁力 H_c と核生成磁場 H_n を測定して、本発明の効果が発現するスパッタリングターゲット中のC oとP tの組成範囲について検討した。

[0127] 追加検討したスパッタリングターゲット（実施例3～7、比較例3、4）中のC oとP tの組成は、実施例3が90 C o－10 P tであり、実施例4が85 C o－15 P tであり、実施例5が50 C o－50 P tであり、実施例6が25 C o－75 P tであり、実施例7が20 C o－80 P tである。また、比較例3のスパッタリングターゲット中の金属成分はC oのみであり、比較例4のスパッタリングターゲット中の金属成分はP tのみである。C

CoとPtの組成を変えた以外は実施例1と同様にしてターゲットを作製し、実施例1と同様にして磁性薄膜の保磁力Hcと核生成磁場Hnを測定した。その測定結果を実施例1の測定結果とともに次の表2に示す。

[0128] [表2]

	CoPtの組成	WO ₃ 含有量 (vol%)	保磁力Hc (kOe)	核生成磁場Hn (kOe)
比較例3	100Co	30	0.5	0.0
実施例3	90Co-10Pt	30	7.8	3.5
実施例4	85Co-15Pt	30	9.5	4.6
実施例1	80Co-20Pt	30	10.8	5.5
実施例5	50Co-50Pt	30	13.3	6.7
実施例6	25Co-75Pt	30	11.1	5.2
実施例7	20Co-80Pt	30	6.8	2.3
比較例4	100Pt	30	0.0	0.0

[0129] 表2からわかるように、本発明の範囲内のスパッタリングターゲット（実施例1、実施例3～7）を用いて作製した磁性薄膜の500℃アニール処理後の保磁力Hcはいずれも6.8kOe以上であり、現状の技術水準の保持力と比べて同等の保磁力以上であった。特に、実施例1、5、6は、10kOe以上の保磁力であり、極めて大きな保磁力が得られた。

[0130] 一方、スパッタリングターゲット中の金属成分がCoのみであり本発明の範囲外である比較例3のスパッタリングターゲット、およびスパッタリングターゲット中の金属成分がPtのみであり本発明の範囲外である比較例4のスパッタリングターゲットを用いて作製した磁性薄膜の500℃アニール処理後の保磁力Hcは、それぞれ0.5kOe、0.0kOeと小さかった。

[0131] （酸化物含有量についての追加検討）

前述したように、本発明の範囲内のスパッタリングターゲット（実施例1、実施例3～7）を用いて作製した磁性薄膜の500℃アニール処理後の保磁力Hcはいずれも6.8kOe以上であり、現状の技術水準の保持力と比べ

て同等の保磁力以上であり、良好な結果が得られた。

[0132] しかしながら、実施例 1、実施例 3～7 で用いたスパッタリングターゲットにおける WO_3 の含有量は、30 vol % の 1 種類のみである。

[0133] そこで、 WO_3 の含有量を変えたスパッタリングターゲット (Co と Pt の組成は 80 Co - 20 Pt) を用いて、基板を加熱しないで作製した磁性薄膜を 500℃ でアニール処理をし、該アニール処理をした磁性薄膜の保磁力 H_c と核生成磁場 H_n を測定して、本発明の効果が発現するスパッタリングターゲット中の WO_3 の含有量の範囲について検討した。

[0134] 追加検討したスパッタリングターゲット (実施例 8～13、比較例 5) 中の WO_3 の含有量は、実施例 8 が 10 vol % であり、実施例 9 が 20 vol % であり、実施例 10 が 25 vol % であり、実施例 11 が 35 vol % であり、実施例 12 が 40 vol % であり、実施例 13 が 50 vol % であり、比較例 5 が 0 vol % である。 WO_3 の含有量を変えた以外は実施例 1 と同様にしてターゲットを作製し、実施例 1 と同様にして磁性薄膜の保磁力 H_c と核生成磁場 H_n を測定した。その測定結果を実施例 1 の測定結果とともに次の表 3 に示す。

[0135] [表3]

	CoPt の組成	WO_3 含有量 (vol %)	保磁力 H_c (kOe)	核生成磁場 H_n (kOe)
実施例 8	80Co-20Pt	10	7.5	3.2
実施例 9	80Co-20Pt	20	9.5	4.3
実施例 10	80Co-20Pt	25	10.4	5.0
実施例 11	80Co-20Pt	35	10.8	5.5
実施例 12	80Co-20Pt	40	10.0	4.7
実施例 13	80Co-20Pt	50	6.9	2.9
比較例 5	80Co-20Pt	0	0.7	-1.9

[0136] 表 3 からわかるように、本発明の範囲内のスパッタリングターゲット (実

施例 1、実施例 8～13) を用いて作製した磁性薄膜の 500℃アニール処理後の保磁力 H_c はいずれも 6.9 kOe 以上であり、現状の技術水準の保持力と比べて同等の保磁力以上であった。特に、実施例 1、10、11、12 は、10 kOe 以上の保磁力であり、極めて大きな保磁力が得られた。

[0137] 一方、 WO_3 含有量が 0 であり、本発明の範囲外である比較例 5 のスパッタリングターゲットを用いて作製した磁性薄膜の 500℃アニール処理後の保磁力 H_c は 0.7 kOe と小さかった。

請求の範囲

- [請求項1] 金属C o、金属P t、および酸化物を含有してなるスパッタリングターゲットであって、
金属C rを含有せず、
かつ、前記酸化物は、W O₃およびT i O₂のうちの少なくともいずれか一方を有してなることを特徴とするスパッタリングターゲット。
- [請求項2] 金属C oと金属P tの合計に対して金属C oを20～90 a t %含有することを特徴とする請求項1に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項3] 前記酸化物は、W O₃およびT i O₂のうちの少なくともいずれか一方であることを特徴とする請求項1または2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項4] 前記酸化物は、W O₃を有してなることを特徴とする請求項1または2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 前記酸化物は、W O₃であることを特徴とする請求項1または2に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項6] 前記酸化物を、10～50 v o l %含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項7] 前記酸化物を、25～35 v o l %含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の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は、磁性薄膜の作製に使用可能なことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項9] 前記スパッタリングターゲットを用いて作製された磁性薄膜に対して300℃以上550℃以下の温度範囲でアニール処理を行うことにより、該磁性薄膜の保磁力を6 k O e以上とすることができることを特徴とする請求項8に記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項10] 前記酸化物はW O₃を有してなり、

前記スパッタリングターゲットを用いて作製された磁性薄膜に対して400℃以上520℃以下の温度範囲でアニール処理を行うことにより、該磁性薄膜の保磁力を9kOe以上とすることができることを特徴とする請求項8に記載のスパッタリングターゲット。

[請求項11]

前記酸化物は WO_3 を有してなり、

前記スパッタリングターゲットを用いて作製された磁性薄膜に対して460℃以上520℃以下の温度範囲でアニール処理を行うことにより、該磁性薄膜の保磁力を10kOe以上とすることができることを特徴とする請求項8に記載のスパッタリングターゲット。

[請求項12]

前記アニール処理を行った後の前記磁性薄膜の構造がグラニュー構造であることを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

[請求項13]

C o および P t を含有する一方C r を含有しないC o P t 合金粉末をアトマイズ法で作製する工程と、

前記作製したC o P t 合金粉末と、酸化物粉末とを混合分散して加圧焼結用混合粉末を作製する工程と、

前記作製した加圧焼結用混合粉末を加圧焼結する工程と、

を有し、

前記酸化物粉末は、 WO_3 および TiO_2 のうちの少なくともいずれか一方を有してなることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

[請求項14]

C o 粉末と、P t 粉末と、酸化物粉末とを混合分散して加圧焼結用混合粉末を得る工程と、

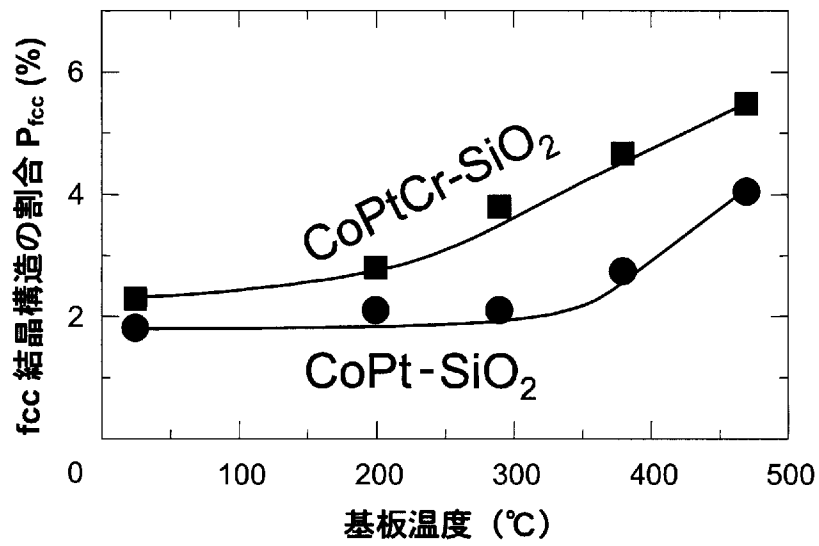
前記得られた加圧焼結用混合粉末を加圧焼結する工程と、

を有し、

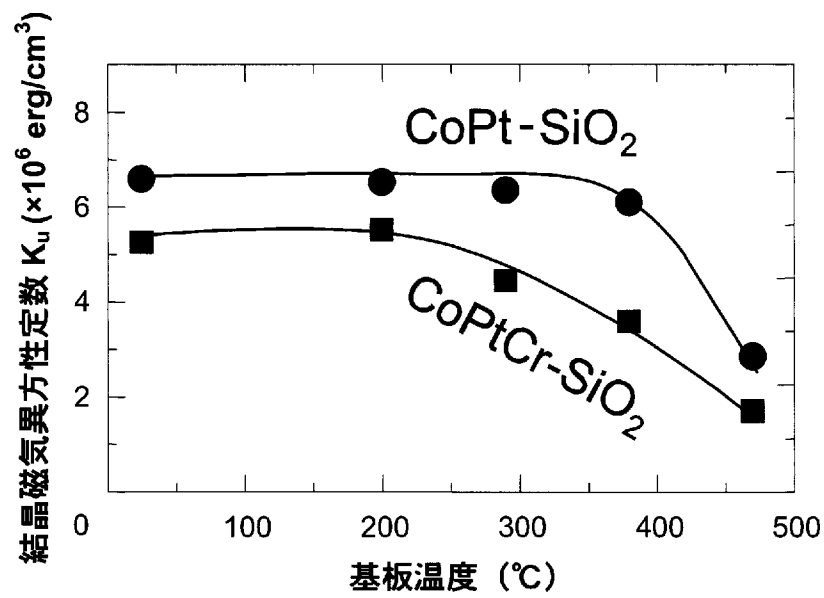
前記酸化物粉末は、 WO_3 および TiO_2 のうちの少なくともいずれか一方を有してなることを特徴とするスパッタリングターゲットの製造方法。

- [請求項15] 得られるスパッタリングターゲットは、金属C oと金属P tの合計に対して金属C oを20～90 a t %含有することを特徴とする請求項13または14に記載のスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項16] 前記酸化物粉末は、W O₃およびT i O₂のうちの少なくともいずれか一方であることを特徴とする請求項13～15のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項17] 前記酸化物粉末は、W O₃を有してなることを特徴とする請求項13～15のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項18] 前記酸化物粉末は、W O₃であることを特徴とする請求項13～15のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項19] 前記酸化物粉末の前記加圧焼結用混合粉末の全体に対する体積分率が10～50 v o l %であることを特徴とする請求項13～18のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。
- [請求項20] 前記酸化物粉末の前記加圧焼結用混合粉末の全体に対する体積分率が25～35 v o l %であることを特徴とする請求項13～18のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

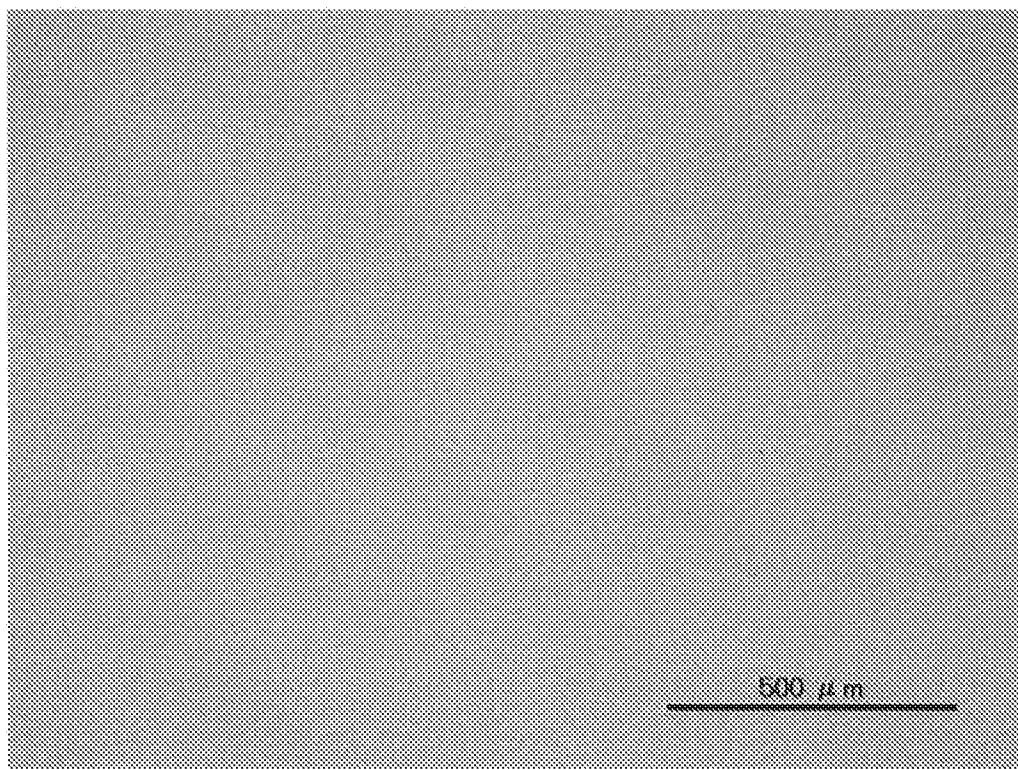
[図1]



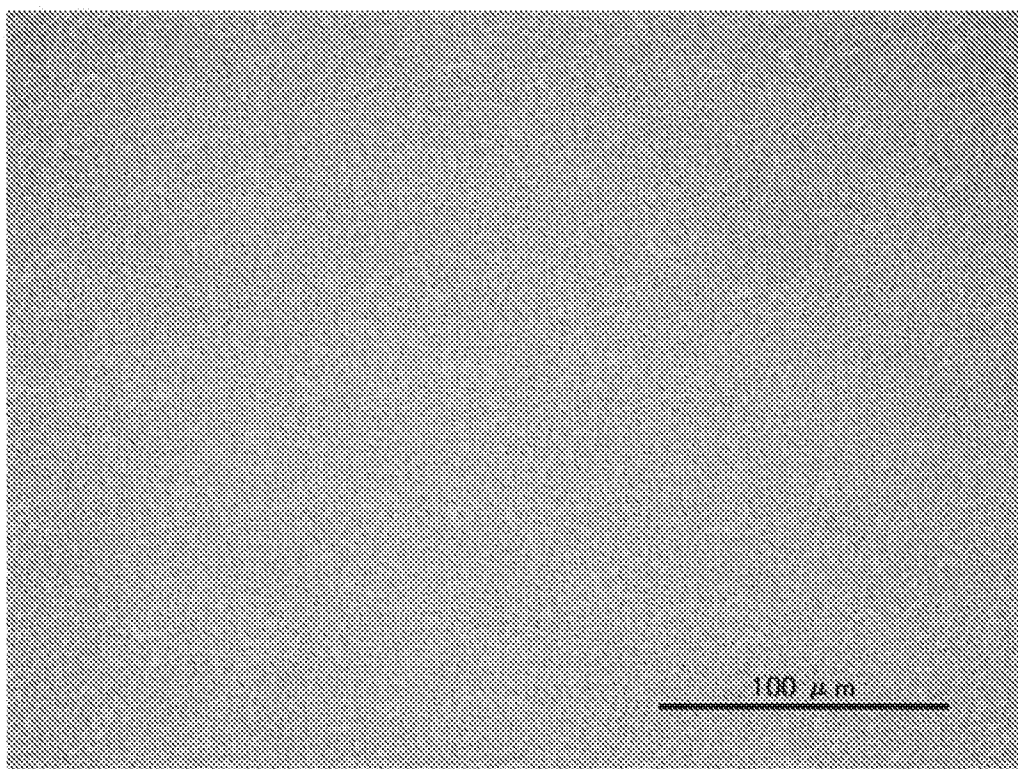
[図2]



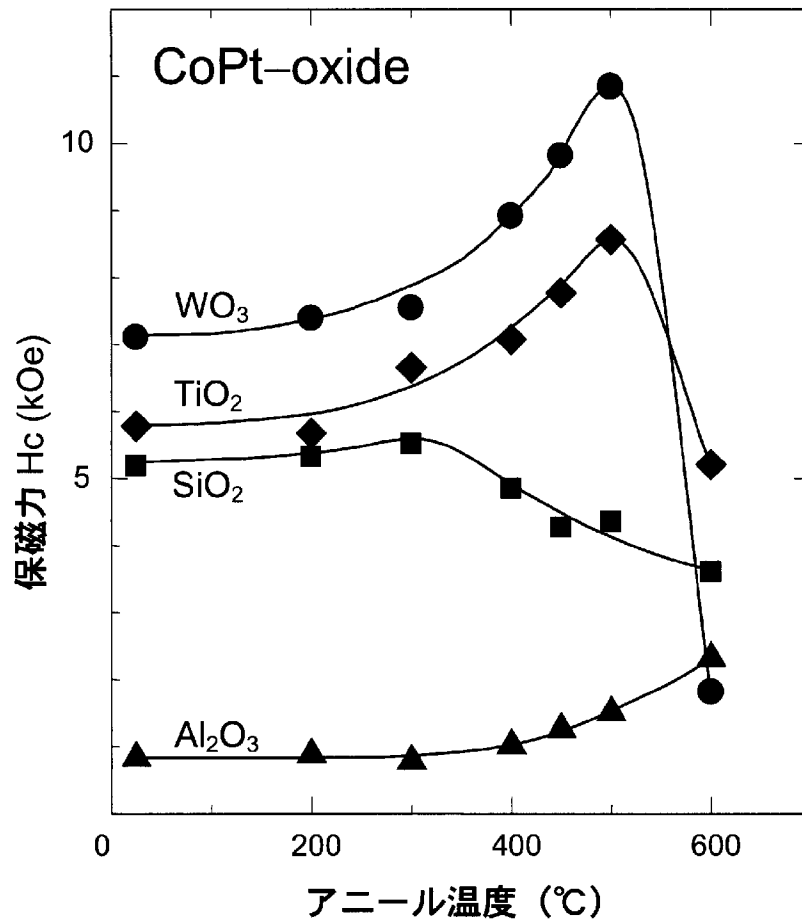
[図3]



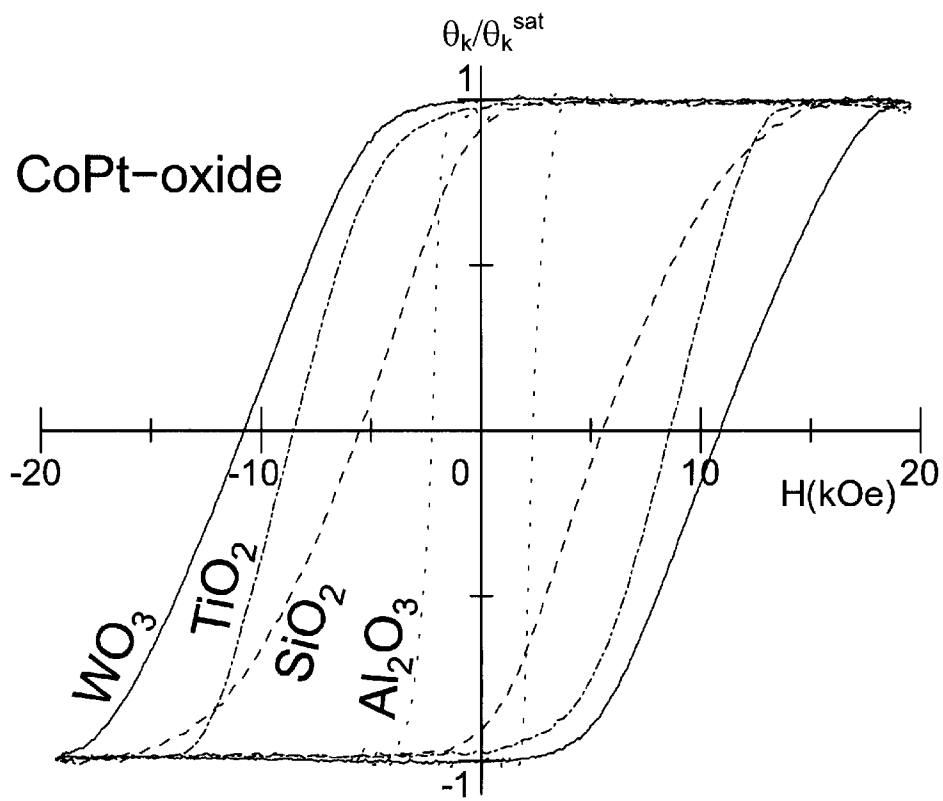
[図4]



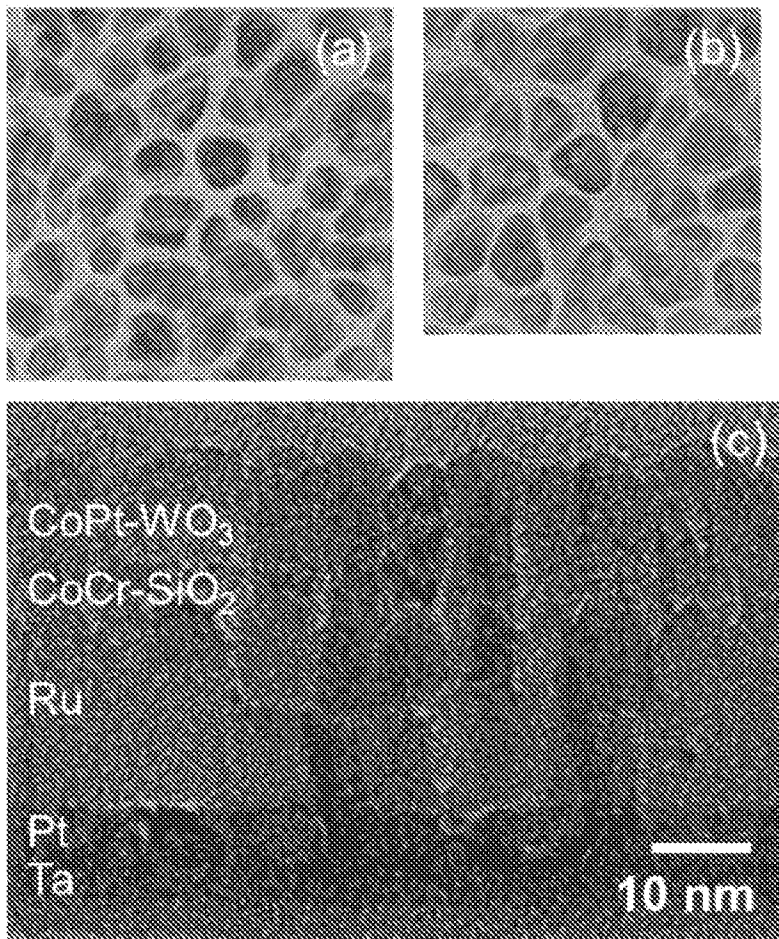
[図5]



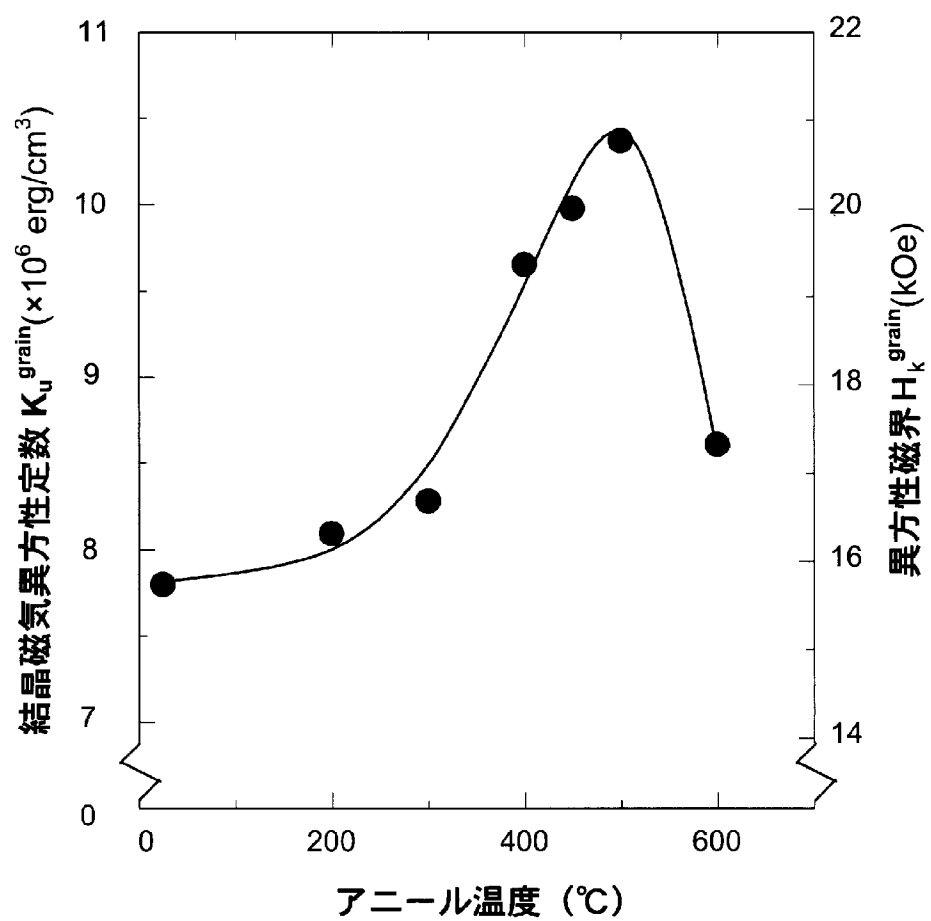
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C5/04(2006.01)i, C22C19/07(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i

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)

C23C14/00-14/58

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Kazuyoshi HASHIMOTO, "Nano-structure and Magnetic Property of CoPt-TiO ₂ Perpendicular Magnetic Recording Film", IEICE Technical Report, 03 July 2008 (03.07.2008), vol.108, no.124, pages 27 to 31	1-3, 6-9 4, 5, 9-20
X Y	WO 2010/074171 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims 1, 5; paragraphs [0001], [0010], [0034], [0036], [0041], [0050] & US 2011/0253926 A1	1, 2, 8, 14, 15 4, 5, 10, 11, 14-20
Y	NOLAN, T.P., Microstructure and Exchange Coupling of Segregated Oxide Perpendicular Recording Media, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2007.02, VOL. 43, NO. 2, P.639-644	4, 5, 10, 11, 17, 18



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
15 June 2015 (15.06.15)

Date of mailing of the international search report
30 June 2015 (30.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061409

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Jun ARIAKE, "Improvement of magnetic and R/W performance by annealing on Co-Pt-TiO ₂ granular films for perpendicular magnetic recording media", IEICE Technical Report, 14 November 2008 (14.11.2008), pages 31 to 36	9-12
Y	JP 2000-282229 A (Hitachi Metals, Ltd.), 10 October 2000 (10.10.2000), claims 1, 6; paragraphs [0001], [0027] to [0030] & US 6406600 B1	13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C14/34(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C5/04(2006.01)i, C22C19/07(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i			
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（I P C）） Int.Cl. C23C14/00-14/58			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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） JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII), Science Direct			
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	橋本一慶, CoPt-TiO ₂ 垂直磁気記録薄膜の磁気特性と膜構造, 電子情報通信学会技術研究報告, 2008.07.03, 108 巻 124 号, 27-31 頁	1-3, 6-9 4, 5, 9-20	
X Y	W0 2010/074171 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2010.07.01, 請求項 1, 5, 【0 0 0 1】, 【0 0 1 0】, 【0 0 3 4】, 【0 0 3 6】, 【0 0 4 1】, 【0 0 5 0】 & US 2011/0253926 A1	1, 2, 8, 14, 15 4, 5, 10, 11, 14 -20	
Y	NOLAN, T.P., Microstructure and Exchange Coupling of Segregated Oxide Perpendicular Recording Media, IEEE TRANSACTIONS ON	4, 5, 10, 11, 17 , 18	
☒ 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		の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 1 5 . 0 6 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 3 0 . 0 6 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 末松 佳記 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
	MAGNETICS, 2007.02, VOL. 43, NO. 2, P.639-644	
Y	有明順, 垂直磁気記録媒体用 Co-Pt-TiO ₂ グラニューラ膜への熱処理による磁気特性・記録再生特性の改善, 電子情報通信学会技術研究報告, 2008.11.14, 31-36 頁	9-12
Y	JP 2000-282229 A (日立金属株式会社) 2000.10.10, 請求項 1, 6, 【0001】, 【0027】 - 【0030】 & US 6406600 B1	13