

(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
2016 年 5 月 6 日(06.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/067579 A1

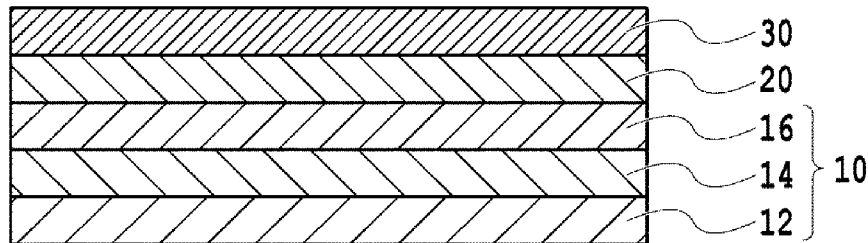
- (51) 国際特許分類:
G11B 5/738 (2006.01) *G11B 5/65* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/005340
- (22) 国際出願日: 2015 年 10 月 23 日(23.10.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-219203 2014 年 10 月 28 日(28.10.2014) JP
- (71) 出願人: 富士電機株式会社(FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 森谷 友博(MORIYA, Tomohiro); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 中田 仁志(NAKATA, Hitoshi); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 片岡 弘康(KATAOKA, Hiroyasu); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 菊池 洋人(KIKUCHI, Hiroto); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 古田 旭(FURUTA, Akira); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 島津 武仁(SHIMATSU, Takehito); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 谷・阿部特許事務所(TANI & ABE, P.C.); 〒1070052 東京都港区赤坂 2 丁目 6-2 O 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, JP, 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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 磁気記録媒体



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a magnetic recording medium wherein surface roughness of a magnetic recording layer is reduced without affecting the magnetic characteristics of the magnetic recording layer. This magnetic recording medium includes a substrate, a seed layer on the substrate, and a magnetic recording layer on the seed layer, and the seed layer contains Mn, Cr, and O, and has a spinel structure.

(57) 要約: 本発明の目的は、磁気記録層の磁気特性に悪影響を及ぼすことなしに、磁気記録層の表面粗さを低減することができる磁気記録媒体を提供することである。本発明の磁気記録媒体は、基板と、基板上のシード層と、シード層の上の磁気記録層とを含み、シード層がMn、CrおよびOを含み、スピネル構造を有する。

WO 2016/067579 A1

明 細 書

発明の名称：磁気記録媒体

技術分野

[0001] 本発明のいくつかの構成例は、磁気記録媒体に関する。具体的には、ハードディスク磁気記録装置（HDD）に用いられる磁気記録媒体に関する。

背景技術

[0002] 磁気記録の高密度化を実現する技術として、垂直磁気記録方式が採用されている。垂直磁気記録媒体は、非磁性基板と、硬質磁性材料から形成される磁気記録層を少なくとも含む。垂直磁気記録媒体は、任意選択的に、軟磁性材料から形成されて、磁気ヘッドが発生する磁束を磁気記録層に集中させる役割を担う軟磁性裏打ち層、磁気記録層の硬質磁性材料を目的の方向に配向させるための下地層、磁気記録層の表面を保護する保護膜などをさらに含んでもよい。

[0003] 良好な磁気特性を得ることを目的として、グラニュー磁性材料を用いて垂直磁気記録媒体の磁気記録層を形成することが提案されている。グラニュー磁性材料は、磁性結晶粒と、磁性結晶粒の周囲を取り囲むように偏析した非磁性体とを含む。グラニュー磁性材料中の個々の磁性結晶粒は、非磁性体によって磁氣的に分離されている。

[0004] 近年、垂直磁気記録媒体の記録密度のさらなる向上を目的として、グラニュー磁性材料中の磁性結晶粒の粒径を縮小させる必要に迫られている。一方で、磁性結晶粒の粒径の縮小は、記録された磁化（信号）の熱安定性を低下させる。そのため、磁性結晶粒の粒径の縮小による熱安定性の低下を補償するために、グラニュー磁性材料中の磁性結晶粒を、より高い結晶磁気異方性を有する材料を用いて形成することが求められている。求められる高い結晶磁気異方性を有する材料として、 $L1_0$ 型規則合金が提案されている。代表的な $L1_0$ 型規則合金は、FePt、CoPt、FePd、CoPdなどを含む。

- [0005] L1₀型規則合金を含む磁気記録層の磁気特性を、磁気記録層の下に形成される層によって向上させる試みがなされてきている。たとえば、特開2011-165232号公報（特許文献1）は、主成分としてのMgO、および1種または複数種の追加の酸化物を含む下地層の上に、磁気記録層を形成した磁気記録媒体を提案している。この提案では、追加の酸化物の添加によって下地層の結晶粒径を縮小し、下地層の1つの結晶粒の上に、磁気記録層の1つの磁性結晶粒を形成すること（以下、「1対1形成」と称する）によって、磁性結晶粒間の分離の促進、交換結合の低減、および保磁力分散の低減を可能とする。
- [0006] 再表第2011/021652号公報（特許文献2）は、Crと、Ti、Mo、W、V、MnおよびRuからなる群から選択される少なくとも1つの追加の元素とを含む第2下地層の上に、MgOからなる第3下地層を形成し、第3下地層の上に磁気記録層を形成した磁気記録媒体を提案している。この提案は、第2下地層に追加の元素を添加することによって、第2下地層の結晶粒径を縮小することに基づく。第2下地層の結晶粒径の縮小によって、MgOからなる第3下地層の結晶粒径も縮小され、第3下地層および磁気記録層の間の「1対1形成」が可能となる。そして「1対1形成」の効果によって、磁性結晶粒間の交換結合の低減、および媒体ノイズの低減を可能としている。
- [0007] 特開2011-146089号公報（特許文献3）は、SiO₂のような非晶質のセラミックからなるシード層、MgOおよびMnAl₂O₄のような結晶性材料からなる配向制御層、およびFePt合金を主成分とする磁性層をこの順に積層した磁気記録媒体を提案している。この提案では、非晶質のセラミックスからなるシード層を設けることにより、配向制御層の結晶配向性の向上および構造の微細化を可能としている。そして、磁性層のFePt合金の結晶配向性の乱れの抑制および磁性結晶粒の粒径の縮小により、高い磁気異方性定数K_u、優れた磁気特性、および優れた記録再生特性を有する磁性層が得られる。

[0008] 磁気記録媒体の記録密度の向上を意図する場合に、考慮すべき事項の1つとして、磁気記録層と磁気ヘッドとの間の距離がある。一般的に、磁気記録層と磁気ヘッドとの間の距離を短くするほど、記録密度の向上が可能となる。一方、磁気記録層と磁気ヘッドとの間の距離は、磁気記録媒体の表面粗さより大きくする必要がある。磁気記録媒体の表面粗さが大きくなると、磁気ヘッドの浮上特性に悪影響を及ぼし、磁気記録媒体の記録再生特性が低下する恐れがある。従来から用いられているMgOからなる下地層の場合、所望される表面粗さを実現するためには、下地層形成時の基板温度を400℃以上とする必要があった。したがって、磁気記録媒体の表面粗さ、特に磁気記録層の表面粗さを低減する要求が存在する。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2011-165232号公報
特許文献2：再表第2011/021652号公報
特許文献3：特開2011-146089号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：R. F. Penoyer、「Automatic Torque Balance for Magnetic Anisotropy Measurements」、The Review of Scientific Instruments、1959年8月、第30巻第8号、711-714
非特許文献2：近角聰信、強磁性体の物理（下） 裳華房、10-21
非特許文献3：Vratislav S., Zajicek J., Jirak Z., Andresen A.F., J. Magn. Mater., 1977, Vol. 5, Issue 1, pp.41-50

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明のいくつかの構成例は、磁気記録層の磁気異方性定数 K_u 、飽和磁化 M_s 、角形比 M_r/M_s などの磁気特性に悪影響を及ぼすことなしに、磁気記録層の表面粗さを低減することができる磁気記録媒体を提供することを

目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本明細書に記載される磁気記録媒体は、基板と、前記基板上のシード層と、前記シード層の上の磁気記録層とを含み、前記シード層がMn、CrおよびOを含み、スピネル構造を有することを特徴とする。ここで、前記シード層は、 $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ である）から構成されていてもよい。ここで、磁気記録層は、規則合金を含んでもよい。あるいはまた、磁気記録層が、磁性結晶粒と、磁性結晶粒を包囲する非磁性結晶粒界とを含むグラニューラ構造を有し、磁性結晶粒は規則合金を含み、非磁性結晶粒界は、炭素、酸化物、および窒化物からなる群から選択される非磁性材料を含んでもよい。

発明の効果

[0013] 上記の構成を採用することによって、小さい表面粗さを有するシード層、ならびに小さい表面粗さを有する磁気記録層を有する磁気記録媒体が得られる。得られた磁気記録媒体は、磁気ヘッドの優れた浮上特性に寄与する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]磁気記録媒体の1つの構成例を示す断面図である。

[図2]シード層のX線回折分析の結果を示すグラフである。

[図3]実施例1および比較例1で得られた磁気記録媒体のシード層および磁気記録層の算術平均粗さ R_a と、シード層形成時の基板温度との関係を示すグラフである。

[図4]実施例2で得られた磁気記録媒体の表面TEM分析の観察像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 1つの実施形態に係る磁気記録媒体は、基板と、前記基板上のシード層と、前記シード層の上の磁気記録層とを含み、前記シード層がMn、CrおよびOからなり、スピネル構造を有することを特徴とする。図1に、本実施形

態の磁気記録媒体の構成例を示す。図 1 に示す磁気記録媒体は、非磁性基体 12、密着層 14 および下地層 16 からなる基板 10 と、シード層 20 と、磁気記録層 30 とをこの順に積層した構造を有する。

[0016] 本実施形態の基板 10 は、非磁性基体 12 を含む。基板 10 は、非磁性基体 12 のシード層 20 側の面の上に、密着層 14、軟磁性裏打ち層、ヒートシンク層、下地層 16 などの当該技術において知られている層をさらに含んでもよい。

[0017] 非磁性基体 12 は、表面が平滑である様々な基板であってもよい。たとえば、磁気記録媒体に一般的に用いられる材料を用いて、非磁性基体 12 を形成することができる。用いることができる材料は、NiPメッキを施した Al 合金、MgO 単結晶、MgAl₂O₄、SrTiO₃、強化ガラス、結晶化ガラス等を含む。

[0018] 任意選択的に設けてもよい密着層 14 は、密着層 14 の上に形成される層と密着層 14 の下に形成される層との密着性を高めるために用いられる。密着層 14 の下に形成される層としては非磁性基体 12 を含む。密着層 14 を形成するための材料は Ni、W、Ta、Cr、Ru などの金属、前述の金属を含む合金を含む。密着層 14 は、単一の層であってもよいし、複数の層の積層構造を有してもよい。密着層 14 は、スパッタ法、真空蒸着法などの当該技術において知られている任意の方法を用いて形成することができる。本明細書において、「スパッタ法」という記載は、DCマグネトロンスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法など当該技術において知られている任意の技術を含む。

[0019] 任意選択的に設けてもよい軟磁性裏打ち層（不図示）は、磁気ヘッドからの磁束を制御して、磁気記録媒体の記録・再生特性を向上させる。軟磁性裏打ち層を形成するための材料は、NiFe合金、センダスト（FeSiAl）合金、CoFe合金などの結晶質材料、FeTaC、CoFeNi、CoNiPなどの微結晶質材料、CoZrNb、CoTaZrなどのCo合金を含む非晶質材料を含む。軟磁性裏打ち層の膜厚の最適値は、磁気記録に用い

る磁気ヘッドの構造および特性に依存する。他の層と連続成膜で軟磁性裏打ち層を形成する場合、生産性との兼ね合いから、軟磁性裏打ち層が10nm～500nmの範囲内（両端を含む）の膜厚を有することが好ましい。軟磁性裏打ち層は、スパッタ法、真空蒸着法などの当該技術において知られている任意の方法を用いて形成することができる。

[0020] 本実施形態の磁気記録媒体を熱アシスト磁気記録用磁気記録媒体として使用する場合、任意選択的に、ヒートシンク層（不図示）を設けてもよい。ヒートシンク層は、熱アシスト磁気記録時に発生する磁気記録層30の余分な熱を効果的に吸収するための層である。ヒートシンク層は、熱伝導率および比熱容量が高い材料を用いて形成することができる。そのような材料は、Cu単体、Ag単体、Au単体、またはそれらを主体とする合金材料を含む。ここで、「主体とする」とは、当該材料の含有量が50質量%以上であることを示す。また、強度などの観点から、Al-Si合金、Cu-B合金などを用いて、ヒートシンク層を形成することができる。さらに、センダスト（FeSiAl）合金、軟磁性のCoFe合金などを用いてヒートシンク層を形成し、ヒートシンク層に軟磁性裏打ち層の機能であるヘッドの発生する垂直方向磁界を磁気記録層30に集中させる機能を付与することもできる。ヒートシンク層の膜厚の最適値は、熱アシスト磁気記録時の熱量および熱分布、ならびに磁気記録媒体の層構成および各構成層の厚さによって変化する。他の構成層との連続成膜で形成する場合などは、生産性との兼ね合いから、ヒートシンク層の膜厚は10nm以上100nm以下であることが好ましい。ヒートシンク層は、スパッタ法、真空蒸着法などの当該技術において知られている任意の方法を用いて形成することができる。通常の場合、ヒートシンク層は、スパッタ法を用いて形成される。ヒートシンク層は、磁気記録媒体に求められる特性を考慮して、密着層14の直下、軟磁性裏打ち層の直下、シード層20の直下などに設けることができる。

[0021] 任意選択的に設けてもよい下地層16は、その下に形成される層の結晶構造が、磁気記録層30の結晶配向性および磁性結晶粒のサイズなどに及ぼす

影響を遮断するために設けられる層である。また、軟磁性裏打ち層を設ける場合、軟磁性裏打ち層に対する磁気的影響を抑制するために、下地層16は非磁性であることが要求される。下地層16を形成するための材料は、CrおよびTaなどの金属、NiW合金、およびCrTi、CrZr、CrTa、およびCrWなどのCrをベースとする合金を含む。下地層16は、スパッタ法などの当該技術において知られている任意の方法を用いて形成することができる。

[0022] 本実施形態のシード層20は、Mn、CrおよびOからなり、スピネル構造を有する。シード層20は、スピネル構造を有する $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ である）で構成されていてもよい。より詳細には、 $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ で表わされる化合物は、 $Mn^{II}O \cdot (Mn^{III}_xCr_{1-x})_2O_3$ の構造を有する複酸化物である。ここで、「 Mn^{II} 」は+2の酸化状態のMnを意味し、「 Mn^{III} 」は+3の酸化状態のMnを意味する。言い換えると、 $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ の化合物中のMn:Cr比は、1:1（ $x=0.25$ ）～1:2（ $x=0$ ）の範囲内である。前述の範囲内のxの値を有することによって、 $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ はスピネル構造を有する。シード層20の構造を、X線回折分析によって確認した。具体的には、図2に示すように、スピネル構造を有する(004) $MnCr_2O_4$ の回折ピークの存在により、 $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ がスピネル構造を有することを確認した。X線回折分析は、CuK α 線（ $\lambda=0.1548\text{ nm}$ ）を使用した。なお、図2中の θ はX線の入射角度であり、スピネル構造を有する(004) $MnCr_2O_4$ の回折ピークの位置は、Vratislav S., Zajicek J., Jirak Z., Andresen A.F, J. Magn. Magn. Mater., 1977, Vol. 5, Issue 1, pp.41-50（非特許文献3）に記載されている。

[0023] また、シード層20は、5nm以上20nm以下、好ましくは10nm以上20nm以下の膜厚を有する。この範囲内の膜厚を有することによって、結晶性および配向性に優れた $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ が得られる。また、生産性の点から、シード層20は、20nm以下の膜厚を有することが好ま

しい。そして、磁気記録層30が規則合金を含む場合、規則合金の規則化が十分に進行し、大きな磁気異方性定数 K_u 、大きな飽和磁化 M_s 、および大きな角形比 M_r/M_s を有する磁気記録層30を得ることができる。

[0024] 本実施形態の磁気記録層30は、規則合金を含んでもよい。規則合金は、FeおよびCoから選択される少なくとも一種の元素と、Pt、Pd、AuおよびIrからなる群から選択される少なくとも一種の元素とを含む合金であってもよい。好ましい規則合金は、FePt、CoPt、FePd、およびCoPdからなる群から選択されるL₁₀型規則合金である。より好ましい規則合金は、L₁₀型規則構造を有するFePt合金である。規則合金は、Ni、Mn、Cu、Ru、Ag、Au、およびCrからなる群から選択される少なくとも1種の元素をさらに含んでもよい。

[0025] あるいはまた、磁気記録層30は、磁性結晶粒と、磁性結晶粒を包囲する非磁性結晶粒界とを含むグラニュラー構造を有してもよい。磁性結晶粒は、前述の規則合金を含んでもよい。非磁性結晶粒界は、SiO₂、TiO₂、ZnOなどの酸化物、SiN、TiNなどの窒化物、炭素(C)、ホウ素(B)からなる群から選択される少なくとも1つの材料を含んでもよい。たとえば、非磁性結晶粒界は、炭素(C)およびホウ素(B)の混合物を含んでもよい。

[0026] あるいはまた、磁気記録層30は複数の磁性層からなってもよい。複数の磁性層のそれぞれは、非グラニュラー構造であってもよいし、グラニュラー構造を有してもよい。さらに、Ruなどの結合層を磁性層で挟んで積層したECC(Exchange-coupled Composite)構造を有してもよい。また、グラニュラー構造を含まない連続層(CAP層)として第2の磁性層を、グラニュラー構造を有する磁性層の上部に設けてもよい。

[0027] 任意選択的に、磁気記録層30の上に保護層(不図示)を形成してもよい。保護層は、磁気記録媒体の分野で慣用的に使用されている材料を用いて形成することができる。具体的には、Pt、Taなどの非磁性金属、ダイヤモンド

ンドライクカーボンなどのカーボン系材料、あるいは窒化シリコンなどのシリコン系材料を用いて、保護層60を形成することができる。また、保護層は、単層であってもよく、積層構造を有してもよい。積層構造の保護層は、たとえば、特性の異なる2種のカーボン系材料の積層構造、金属とカーボン系材料との積層構造、特性の異なる2種の金属の積層構造、または金属酸化物膜とカーボン系材料との積層構造であってもよい。保護層は、スパッタ法、真空蒸着法などの当該技術において知られている任意の方法を用いて形成することができる。

[0028] さらに、任意選択的に、保護層の上に液体潤滑剤層（不図示）を形成してもよい。液体潤滑剤層は、磁気記録媒体の分野で慣用的に使用されている材料（たとえば、パーフルオロポリエーテル系の潤滑剤など）を用いて形成することができる。液体潤滑剤層は、たとえば、ディップコート法、スピncコート法などの塗布法を用いて形成することができる。

[0029] 本実施形態の磁気記録媒体は、基板10を準備する工程と、基板10の上に $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ である）を堆積させて、シード層20を形成する工程と、シード層20の上に磁気記録層30を形成する工程とを含む方法によって製造することができる。

[0030] 第1工程の基板を準備する工程は、非磁性基体12を洗浄すること、非磁性基体12のシード層20を形成する側の表面上に、密着層14、軟磁性裏打ち層、ヒートシンク層、下地層16などの任意選択的に設けてもよい層を形成することなどを含む。

[0031] 第2工程のシード層20を形成する工程は、基板10の上に、 $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ を堆積させることを含む。 $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ の堆積は、スパッタ法、真空蒸着法などの当該技術において知られている任意の方法を用いて実施することができる。スパッタ法を使用する場合、 $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ を含む単一のターゲットを用いてもよいし、 MnO を含むターゲットと、 $(Mn_xCr_{1-x})_2O_3$ を含むターゲットとを用いてもよい。本工程によって、小さい表面粗さを有するシード層20を得ることができ、ひい

ては、小さい表面粗さを有する磁気記録層 30 を得ることができる。

[0032] 第 3 工程の磁気記録層 30 を形成する工程は、スパッタ法により所定の材料を堆積させることによって実施することができる。規則合金を含む磁気記録層 30 を形成する場合、規則合金を形成する材料を含むターゲットを用いることができる。より詳細には、前述の規則合金を構成する元素を所定の比率で含むターゲットを用いることができる。あるいはまた、単一の元素を含む複数のターゲットを用い、それぞれのターゲットに印加する電力を調整して元素の比率を制御することによって、磁気記録層 30 を形成してもよい。グラニューラ構造を有する磁気記録層 30 を形成する場合、磁性結晶粒を形成する材料と非磁性結晶粒界を形成する材料とを所定の比率で含むターゲットを用いることができる。あるいはまた、磁性結晶粒を形成する材料を含むターゲットと非磁性結晶粒界を形成する材料を含むターゲットとを用い、それぞれのターゲットに印加する電力を調整して磁性結晶粒および非磁性結晶粒界の構成比率を制御することによって、磁気記録層 30 を形成してもよい。ここで、磁性結晶粒を規則合金で形成する場合、規則合金を構成する元素を別個に含む複数のターゲットを用いてもよい。

[0033] 磁気記録層 30 が規則合金を含む場合、磁気記録層 30 を形成する際に基板の加熱を伴う。この際の基板温度は、300℃～450℃の範囲内である。この範囲内の基板温度を採用することによって、磁気記録層 30 中の規則合金の規則度を向上させることができる。

[0034] [実施例]

(実施例 1)

平滑な表面を有する化学強化ガラス基板（HOYA 社製 N-10 ガラス基板）を洗浄し、非磁性基体 12 を準備した。洗浄後の非磁性基体 12 を、スパッタ装置内に導入した。圧力 0.20 Pa の Ar ガス中で、基板から 180 mm の位置に配置した Ta ターゲットを用いる RF マグネトロンスパッタ法により、膜厚 5 nm の Ta 密着層 14 を形成した。ターゲットに印加した電力は 200 W であった。

- [0035] 次に、圧力 0.20 Pa の Ar ガス中で、基板から 180 mm の位置に配置した Cr ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタ法により、膜厚 20 nm の Cr 下地層16を形成して、基板10を得た。ターゲットに印加した電力は 600 W であった。
- [0036] 次に、 Cr 下地層16を形成した積層体に対して、圧力 0.18 Pa の Ar ガス中で、基板10から 240 mm の位置に配置した MnCr_2O_4 ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタ法により、膜厚 10 nm の MnCr_2O_4 シード層20を形成した。ターゲットに印加した電力は 300 W であった。また、この際の基板10の温度を、 25°C （非加熱）または $300\sim 430^\circ\text{C}$ とした。
- [0037] 次に、シード層20を形成した積層体を 350°C に加熱し、圧力 1.00 Pa の Ar ガス中で、基板10から 240 mm の位置に配置した $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ を含むターゲットを用いるRFマグネトロンスパッタ法により、膜厚 10 nm の FePt 磁気記録層30を形成した。ターゲットに印加した電力は 300 W であった。
- [0038] 最後に、圧力 0.18 Pa の Ar ガス中で、 Pt ターゲットおよび Ta ターゲットを用いるRFマグネトロンスパッタ法により膜厚 5 nm の Pt 膜および膜厚 5 nm の Ta 膜の積層体である保護層（不図示）を形成して、磁気記録媒体を得た。保護層形成時の基板温度を、室温（ 25°C ）であった。 Pt 膜および Ta 膜の形成時のスパッタ電力は 300 W であった。
- [0039] PPMS装置（Quantum Design社製；Physical Property Measurement System）により、得られた磁気記録媒体のM-Hヒステリシスループを測定した。得られたM-Hヒステリシスループから、飽和磁化 M_s 、残留磁化 M_r 、および角形比 M_r/M_s を求めた。また、PPMS装置を用いて自発磁化の磁場印加角度依存性を評価し、磁気異方性定数 K_u を決定した。磁気異方性定数 K_u の決定には、R. F. Penoyer、「Automatic Torque Balance for Magnetic Anisotropy Measurements」、The Review of Scientific Instruments、1959年8月、第30巻第8号、711－714（非特許文献1）、な

らびに近角聰信、強磁性体の物理（下） 裳華房、10-21（非特許文献2）に記載の手法を用いた。結果を第1表に示す。

[0040] さらに、シード層形成直後、および磁気記録層形成直後のサンプルを抜き取り、シード層および磁気記録層の算術平均粗さ R_a を測定した。本明細書において、算術平均粗さ R_a は、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の測定領域におけるAFMの観察により測定した。結果を第1表に示す。

[0041] （比較例1）

シード層20の形成において、 MnCr_2O_4 ターゲットを MgO ターゲットに変更し、印加する電力を500Wに変更したことを除いて、実施例1の手順を繰り返して磁気記録媒体を得た。シード層および磁気記録層の表面粗さ、ならびに、得られた磁気記録媒体の磁気異方性定数 K_u 、飽和磁化 M_s および角形比 M_r/M_s の測定結果を第1表に示す。

[0042]

[表1]

第1表：シード層材料および形成温度の効果						
実施例 ／シード層材料	シード層 形成温度 (°C)	算術平均粗さ		磁気異方性定数 K_u^{*1} ($\times 10^7 \text{erg/cm}^3$)	飽和磁化 M_s^{*2} (emu/cm^3)	角形比 M_r/M_s
		シード層	Ra (nm) 磁気記録層			
実施例1 ／ MnCr_2O_4	25	0.26	—	—	—	—
	300	0.22	0.449	2.04	1020	0.96
	350	0.30	0.520	2.13	1049	0.96
	430	0.28	—	—	—	—
比較例1 ／MgO	300	1.59	0.893	2.20	1011	0.96
	350	—	0.858	2.34	1048	0.95
	430	0.38	—	—	—	—

*1: $10^7 \text{erg/cm}^3 = 1 \text{J/cm}^3$

*2: $1 \text{emu/cm}^3 = 1 \text{A/mm}$

[0043] (評価)

実施例1および比較例1で得られた磁気記録媒体のシード層20および磁気記録層30の算術平均粗さRaと、シード層形成時の基板温度との関係を

図3に示した。

[0044] 図3から、MgOでシード層20を形成した場合にシード層形成時の基板温度が高い方が算術平均粗さRaが小さくなるのに対して、 $MnCr_2O_4$ でシード層20を形成した場合にシード層形成時の基板温度に依存せずに、概して小さい算術平均粗さRaが得られることが分かる。そして、MgOを用いた場合よりも $MnCr_2O_4$ を用いた場合の方が、シード層20および磁気記録層30の両方の算術平均粗さRaが小さくなる。 $MnCr_2O_4$ シード層の上に形成された磁気記録層30は、ヘッドの浮上安定性の点で望ましい0.7nm以下の算術平均粗さRaを実現することができる。なお、前述の結果は、 $Mn(Mn_xCr_{1-x})_2O_4$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ である）で形成されたシード層20も、 $MnCr_2O_4$ で形成されたシード層20と同様の効果を奏することを示す。何らの理論に束縛されることを意図するものではないが、スピネル構造を有する $MnCr_2O_4$ の場合に、低温で堆積させることによって結晶粒の成長が抑制され、結果として算術平均粗さRaが小さくなると考えられる。

[0045] (実施例2)

実施例1と同様の手順を用いて、非磁性基体12の上に、膜厚5nmのTa密着層14および膜厚20nmのCr下地層16を形成して、基板10を得た。

[0046] 次に、基板10に対して、圧力0.1PaのArガス中で、基板10から166mmの位置に配置した $MnCr_2O_4$ ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタ法により、膜厚10nmの $MnCr_2O_4$ シード層20を形成した。ターゲットに印加した電力は200Wであった。また、この際の基板10の温度を、430℃とした。

[0047] 続いて、シード層20を形成した積層体を430℃に加熱し、圧力1.5PaのArガス中で、基板166mmの位置に配置した $Fe_{50}Pt_{50}-C$ を含むターゲットを用いるRFマグネトロンスパッタ法により、膜厚2nmの $FePt-C$ 磁気記録層30を形成した。ターゲット中のCの含有量は、40

体積％であった。

[0048] さらに、実施例 1 と同様の手順を用いて、膜厚 5 nm の Pt 膜および膜厚 5 nm の Ta 膜の積層体である保護層（不図示）を形成して、磁気記録媒体を得た。

[0049] 実施例 1 と同様の手順により、磁気記録層 30 の算術平均粗さ R_a 、ならびに、磁気記録媒体の飽和磁化 M_s および磁気異方性定数 K_u を求めた。また、その際に測定した $M-H$ ヒステリシスループから保磁力 H_c およびヒステリシスループの α を求めた。「ヒステリシスループの α 」は、保磁力付近 ($H = H_c$) における磁化曲線の傾きを意味し、 $\alpha = 4\pi \times (dM/dH)$ の式で求められる。 α 値の決定においては、 M の単位として「emu/cm³」を用い、 H の単位として「Oe」を用いる。グラニューラ構造中の磁性結晶粒が磁氣的に良好に分離されていない場合、 α 値が増大する。一方、たとえば二次成長による結晶粒が存在する場合のような、磁性結晶粒の磁気特性のバラツキが大きい場合、 α 値が減少する。 α 値は、0.75 以上、3.0 未満、より好ましくは 0.9 以上、2.0 未満とすることが好ましい。測定結果を第 2 表に示す。さらに、表面透過電子顕微鏡 (TEM) 分析により、磁気記録層 30 がグラニューラ構造を有することを確認した。図 4 に、表面 TEM 分析の観察像を示す。

[0050] (比較例 2)

MgO からなるシード層を形成したことを除いて、実施例 2 の手順を繰り返して磁気記録媒体を得た。シード層の形成条件は、 $MnCr_2O_4$ ターゲットに代えて $MnCr_2O_4$ ターゲットを用いたことを除いて、実施例 2 と同様であった。実施例 2 と同様にして、磁気記録層の算術平均粗さ R_a 、ならびに、磁気記録媒体の飽和磁化 M_s 、磁気異方性定数 K_u 、保磁力 H_c およびヒステリシスループの α を求めた。測定結果を第 2 表に示す。

[0051]

[表2]

第2表：グラニューラー構造磁気記録層を有する磁気記録媒体の磁気特性

実施例 ／シード層材料	算術平均粗さ Ra (nm)	保磁力 Hc ^{*1} (kOe)	ヒステリシス ループのα	飽和磁化 Ms ^{*2} (emu/cm ³)	磁気異方性定数 Ku ^{*3} (×10 ⁷ erg/cm ³)
実施例2 ／MnCr ₂ O ₄	0.26	1.7	1.5	523	0.80
比較例2 ／MgO	0.39	2.2	0.71	486	0.90

*1：1kOe=79.6A/mm

*2：1emu/cm³=1A/mm

*3：10⁷erg/cm³=1J/cm³

[0052] 第2表の結果から、MnCr₂O₄からなるシード層20が、グラニューラー構造を有する磁気記録層30の算術平均粗さRaの低減に有効であることが分かる。また、MnCr₂O₄からなるシード層20を有する実施例2の磁気記録媒体は、保磁力Hc、飽和磁化Msおよび磁気異方性定数Kuにおいて

、MgOシード層を有する比較例2の磁気記録媒体と同等の特性を有する。一方、実施例2の磁気記録媒体は、比較例2と比較して大きなヒステリシスループの α を有する。これは、実施例2において、グラニューラ構造中の磁性結晶粒が磁氣的に良好に分離していることを示す。また、図4の表面TEM分析の観察像から、実施例2において、磁気記録層の磁性結晶粒が良好に分離していることが分かる

[0053] (実施例3)

シード層20の形成において、基板温度を350℃に固定し、シード層20の膜厚を変化させたことを除いて、実施例1の手順を繰り返して磁気記録媒体を得た。シード層20の膜厚、および得られた磁気記録媒体の磁気異方性定数 K_u の測定結果を第3表に示す。

[0054] [表3]

第3表：シード層の膜厚の効果

シード層 膜厚 (nm)	磁気異方性定数 K_u^{*1} ($\times 10^7 \text{ erg/cm}^3$)
2	0.364
5	1.78
10	3.09

*1: $10^7 \text{ erg/cm}^3 = 1 \text{ J/cm}^3$

[0055] 第3表から明らかなように、シード層20の膜厚を5nm以上とすることによって、大きな磁気異方性定数 K_u を有する磁気記録媒体が得られた。

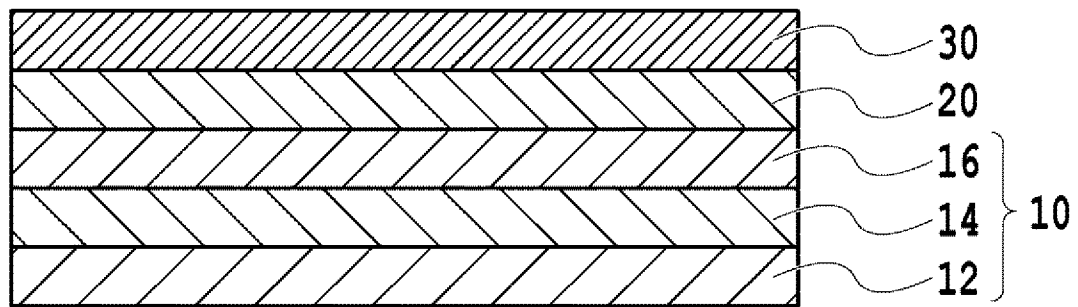
符号の説明

[0056] 10 基板
12 非磁性基体
14 密着層
16 下地層
20 シード層
30 磁気記録層

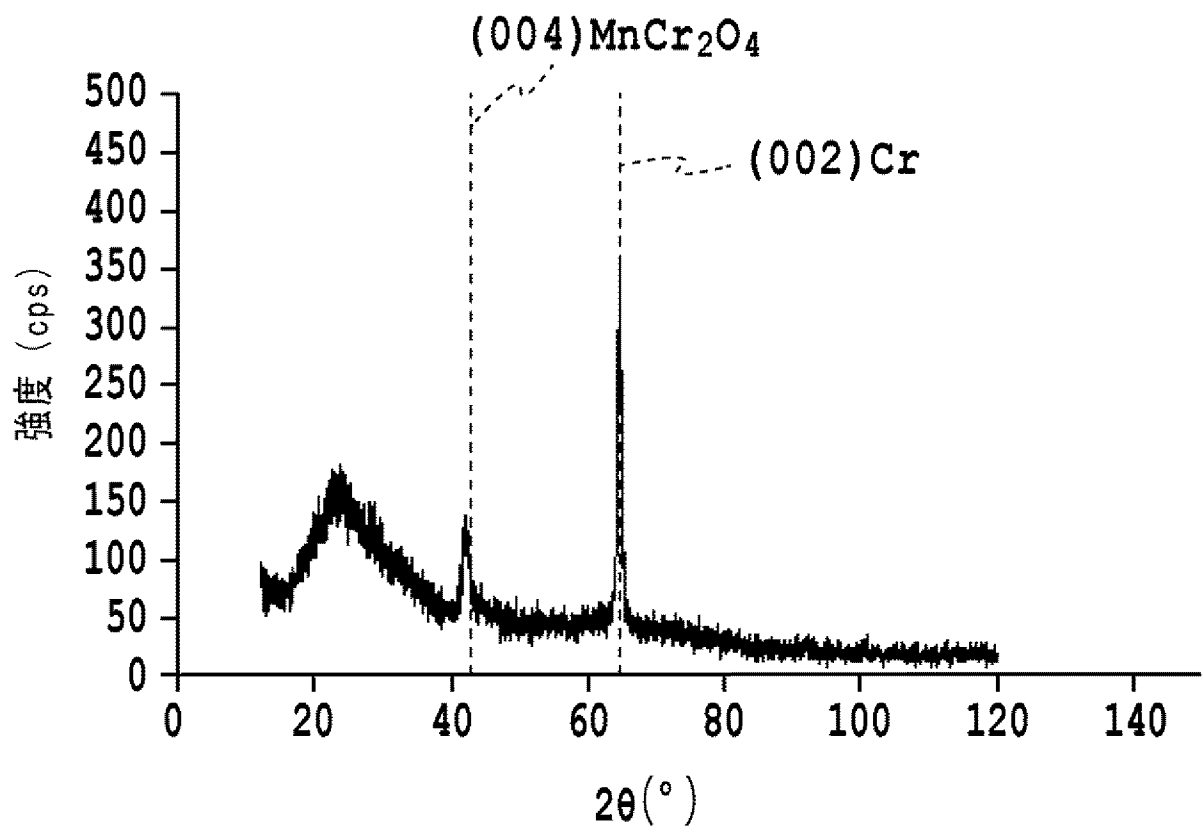
請求の範囲

- [請求項1] 基板と、前記基板上のシード層と、前記シード層の上の磁気記録層とを含み、前記シード層がMn、CrおよびOを含み、スピネル構造を有することを特徴とする磁気記録媒体。
- [請求項2] 基板と、前記基板上のシード層と、前記シード層の上の磁気記録層とを含み、前記シード層が $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ （式中、 $0 \leq x \leq 0.25$ である）からなることを特徴とする磁気記録媒体。
- [請求項3] 前記磁気記録層が、規則合金を含むことを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体。
- [請求項4] 前記磁気記録層が、磁性結晶粒と、前記磁性結晶粒を包囲する非磁性結晶粒界とを含むグラニューラ構造を有し、前記磁性結晶粒は規則合金を含み、前記非磁性結晶粒界は、炭素、酸化物、および窒化物からなる群から選択される非磁性材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体。

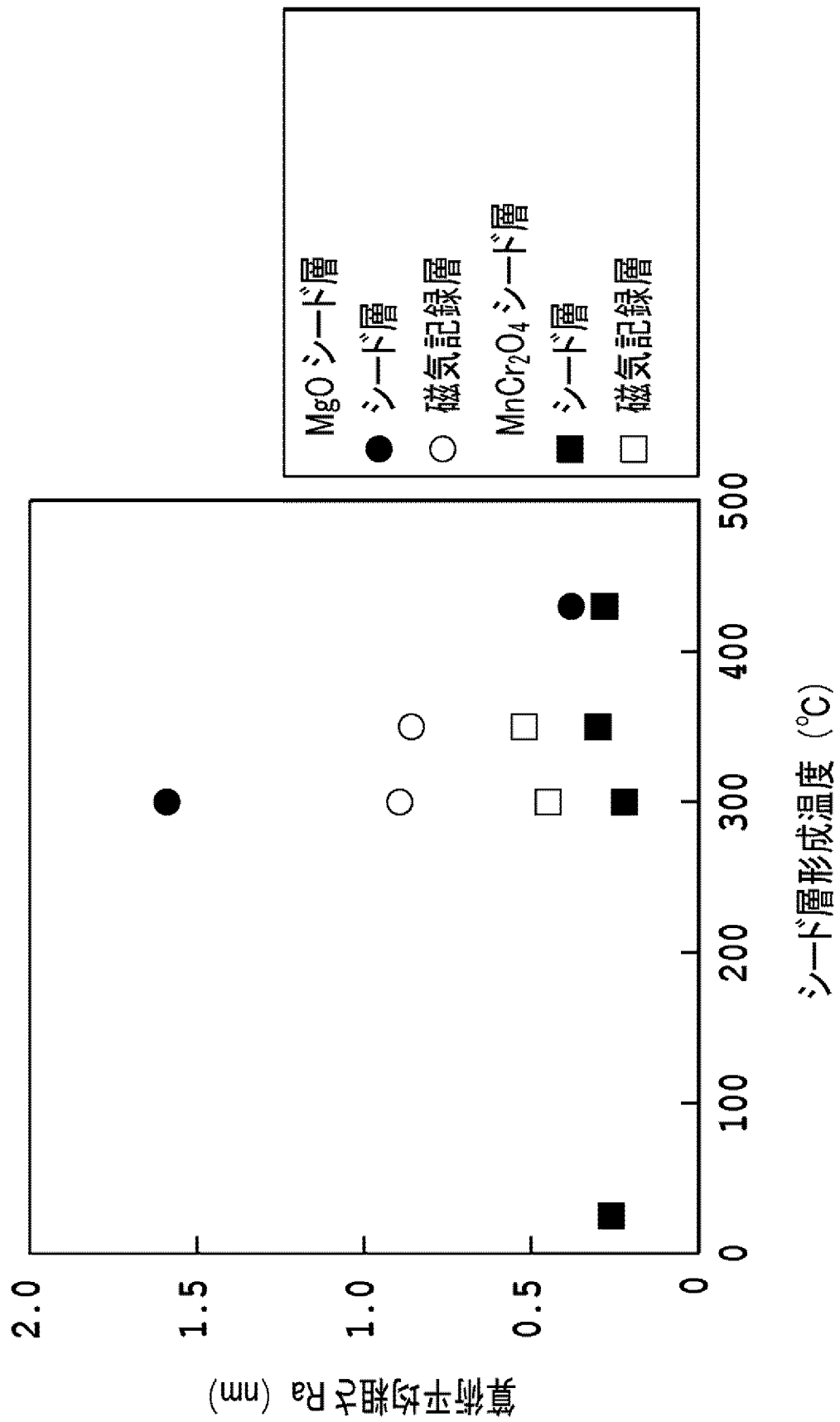
[図1]



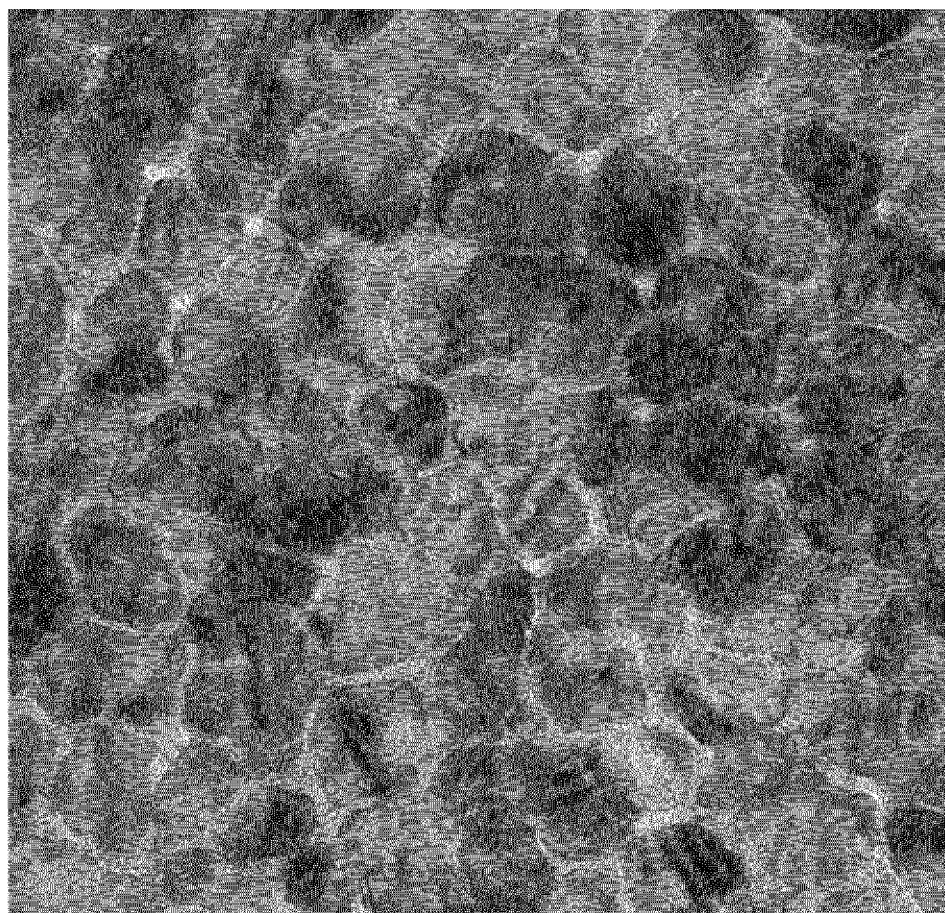
[図2]



[図3]



[図4]



———— 20nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/005340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G11B5/738(2006.01)i, G11B5/65(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)

G11B5/738, G11B5/65

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-025030 A (Hitachi, Ltd., Hitachi Maxell, Ltd.), 25 January 2002 (25.01.2002), claims 1 to 3, 5 (Family: none)	1-4
Y	JP 2001-148114 A (Ohara Inc.), 29 May 2001 (29.05.2001), claim 2 (Family: none)	1-4
Y	JP 2009-252308 A (Hoya Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraph [0017] (Family: none)	3, 4

☒ 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
18 December 2015 (18.12.15)

Date of mailing of the international search report
28 December 2015 (28.12.15)

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/JP2015/005340

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 2010-118147 A (Toshiba Corp.), 27 May 2010 (27.05.2010), paragraphs [0035] to [0038] (Family: none)	3, 4
Y	JP 2014-056622 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 27 March 2014 (27.03.2014), paragraph [0025] (Family: none)	3, 4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G11B5/738(2006.01)i, G11B5/65(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（IPC））

Int.Cl. G11B5/738, G11B5/65

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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
Y	J P 2002-025030 A（株式会社日立製作所、日立マクセル株式会社） 2002.01.25, 請求項1-3, 5（ファミリーなし）	1-4
Y	J P 2001-148114 A（株式会社オハラ） 2001.05.29, 請求項2（ファミリーなし）	1-4
Y	J P 2009-252308 A（HOYA株式会社） 2009.10.29, 段落[0017]（ファミリーなし）	3, 4

☒ 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

18.12.2015

国際調査報告の発送日

28.12.2015

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）

斎藤 眞

5 D

3793

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

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	J P 2010-118147 A (株式会社東芝) 2010.05.27, 段落 [0035] - [0038] (ファミリーなし)	3, 4
Y	J P 2014-056622 A (富士電機株式会社) 2014.03.27, 段落 [0025] (ファミリーなし)	3, 4