(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/031459 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) *G11B 5/851* (2006.01)
G11B 5/64 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/020554

(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 2018-150677 2018年8月9日(09.08.2018) JP

(71) 出願人：ＪＸ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：清水 正義 (**SHIMIZU,Masayoshi**); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場１８７番地４ＪＸ金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 増田 愛美(**MASUDA,Manami**); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場１８７番地４ＪＸ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４ＪＸ金属株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 小庄 孝志(**KOSHO,Takashi**); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場１８７番地４ＪＸ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).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/031459 A1

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

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

(57) **Abstract:** A sputtering target containing at least 0.05 at% Bi, the total metal oxide content thereof being 10 vol% to 70 vol%, and the remainder including at least Ru.

(57) 要約：Ｂｉを０．０５ａｔ％以上含有し、金属酸化物の合計含有量が１０ｖｏｌ％～７０ｖｏｌ％であり、残部に少なくともＲｕを含んでなるスパッタリングターゲットである。

明　細　書

発明の名称 ：

スパッタリングターゲット、グラニュラ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、グラニュラ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Ｃｏ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１～４に記載されたもの等がある。

[0003] ここで、最近の記録層はＣｏを主体として酸化物を含有した強磁性酸化物層と、Ｃｏ及びＲｕまたはＲｕを主体として酸化物を含有したグラニュラ膜を用いた交換結合制御層とを交互に形成した所謂ＥＣＣ（Ｅｘｃｈａｎｇｅ－ｃｏｕｐｌｅｄ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｅ）媒体が用いられている。また、Ｒｕを主体とする中間層と、Ｃｏを主体として酸化物を含有した強磁性層を用いた記録層の最下部との間にも、記録層の磁性粒子間の分離を良くするために非磁性でＣｏ及びＲｕまたはＲｕを主体として酸化物を含有したグラニュラ膜のオンセット層が用いられている。このような層については、たとえば特許文献１～４に記載されている。これらの交換結合制御層、オンセット層に用いるグラニュラ膜には、その上部に形成される強磁性酸化物層の磁性粒子の高い結晶配向性と良好な磁性粒子間の分離を促す特性が求められる。

ここでいう強磁性酸化物層とは、室温で概ね４００ｅｍｕ／ｃｃ以上の飽

和磁化を有する層であり、交換結合制御層、オンセット層とは、室温で概ね飽和磁化が３００ｅｍｕ／ｃｃ以下であるものを示す（特許文献３参照）。

[0004] かかる層は一般に、ＣｏとＲｕまたはＲｕを主体として、ＰｔやＣｒ等の非磁性金属を添加したものに、さらにSiO_2、TiO_2、B_2O_3等の金属酸化物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、上部に形成する強磁性酸化物層のＣｏＰｔ磁性粒の結晶配向性を良好にしながら、非磁性になるようにできることによるものである。また、SiO_2、TiO_2、B_2O_3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

[0005] 特許文献1：特開２０１２－００９０８６号公報

特許文献2：特開２０１２－０５３９６９号公報

特許文献3：特開２００８－１７６８５８号公報

特許文献4：特開２０１１－１２３９５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上述したようなＣｏやＲｕにSiO_2、TiO_2、B_2O_3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。

[0007] この明細書は、このような問題を解決するため、磁性粒子の結晶配向及び磁性粒子の分離性を向上させることのできるスパッタリングターゲット、グラニュラ膜および、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

[0008] 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％～７０ｖｏｌ％であり、残部に少なくともＲｕを含んでなるものである。

[0009] この明細書で開示するグラニュラ膜は、Ｂｉを０．０５ａｔ％以上含有し、金属酸化物の合計含有量が１０ｖｏｌ％～７０ｖｏｌ％であり、残部に少なくともＲｕを含むものである。

この明細書で開示する垂直磁気記録媒体は、上記のグラニュラ膜を備えるものである。

発明の効果

[0010] 上記のスパッタリングターゲットを用いて作製したグラニュラ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。

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、グラニュラ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、Ｂｉを０．０５ａｔ％以上含有し、金属酸化物の合計含有量が１０ｖｏｌ％～７０ｖｏｌ％であり、残部に少なくともＲｕを含むものである。このようにＢｉ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、このスパッタリングによる膜の上部に形成した膜の磁性粒子の分離を良くすることができる。

[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、Ｃｏ及びＲｕまたは、Ｒｕを含むが、それに加えて、Ｂｉを含むことが肝要である。Ｂｉを含むことにより、金属粒子の成長を抑制することができる。これにより、上部に形成する記録層の磁性粒子をより小さくすることが容易になる。特に、結晶性を良くするために高い基板温度で成膜した場合に金属粒子のサイズが大きくならず、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金属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。その結果、上部に形成する記録層の磁性粒子の粒径分散を小さくでき、また均一な幅を持った酸化物粒界を持った記録層を形成できる。

[0013] これは、Ｂｉ及びＢｉ酸化物自身の融点が低いだけでなく、Ｂｉ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、ＢｉとＣｏやＲｕとが合金を作りにくい一方で、ＣｏやＲｕとＢｉ酸化物と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ＣｏやＲｕ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で、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、Ｂｉ酸化物とＣｏやＲｕと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。

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] Ｂｉの含有量は、Ｂｉ当量で０．０５ａｔ％以上とする。Ｂｉ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Ｂｉ元素の合計を意味する。

Ｂｉの含有量が０．０５ａｔ％未満である場合は、金属粒子間の空間分離性の改善が十分ではない。一方、Ｂｉの含有量が多すぎると、金属粒子のｈｃｐ構造が安定しないことが懸念される。そのため、Ｂｉの含有量は、０．５ａｔ％以上とすることが好ましく、たとえば０．５ａｔ％～１０ａｔ％とすることができる。

Ｂｉを添加することの先述した効果より、Ｂｉ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Ｒｕを含む。さらにＣｏを含むことができる。これは、上部に形成するＣｏＰｔと同じｈｃｐ結晶構造を持った金属粒子とするためである。なお、Ｃｏは含まない場合もある。

[0016] スパッタリングターゲットの金属成分は、結晶格子定数及び上部層を形成する磁性粒子及び酸化物粒界との濡れ性最適化のため上記のＢｉ及びＲｕ並びに、場合によってはさらにＣｏの他、必要に応じて、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｂ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｇｅ、Ｉｒ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｒｈ、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と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％～７０ｖｏｌ％とする。なお、金属酸化物の合計含有量は１ｍｏｌ％～３０ｍｏｌ％とすることができる。本スパッタリングターゲットを用いて形成した膜は、Ｒｕなどのｈｃｐ構造を有した膜上に形成すると上述した金属に金属酸化物が分散したグラニュラ構造となる。金属酸化物が少なすぎる場合は、金属粒子の分離が不十分でこれを用いて作製した記録層の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、金属粒子の割合が少なく上部に形成する磁性粒子の結晶性が低下してしまい上部に形成する磁性粒子が十分な飽和磁化および磁気異方性を得られず、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、Ｔａ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、Ｂ及びＴａ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、金属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金属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。さらに、Ｂｉの一部または全部を酸化物として安定に保つためにＣｏの酸化物を含むことが好適である。

[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、Ｂｉ粉末と、Ｒｕ粉末と、場合によってはＣｏ粉末と、さらに必要に応じて、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｂ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｇｅ、Ｉｒ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｒｈ、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１μｍ～１５０μｍ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１５０μｍ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、１μｍ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１μｍ～３０μｍ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３０μｍ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、１μｍ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６００～１５００℃の温度範囲とし、より好ましくは７００℃～１４００℃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] （グラニュラ膜）

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、非磁性酸化層の構造を有するグラニュラ膜を成膜することができる。

[0031] このような非磁性酸化層になるグラニュラ膜は、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、グラニュラ膜は、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及びＲｕ、または、Ｒｕを主体とする多数の金属粒子の周りに金属酸化物を合計、１０ｖｏｌ％～７０ｖｏｌ％で含有する所謂グラニュラ膜である。このグラニュラ膜中の金属酸化物の合計含有量は、１ｍｏｌ％～３０ｍｏｌ％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金属粒子の結晶性が低下するが、これは他の非磁性金属、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、Ｃｏ及びＲｕを主体とするｈｃｐ構造の結晶が劣化する可能性がある。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。Ｂｉはその一部または全部が酸化物として含まれることがある。グラニュラ膜とは、金属粒子が分散した構造を有し、金属粒子間に金属酸化物が埋められた膜のことをいう。

[0032] グラニュラ膜中の金属酸化物には、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｂ及びＴａ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％～７０ｖｏｌ％とする。

[0033] グラニュラ膜は、さらに、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｂ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｇｅ、Ｉｒ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｒｈ、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] かかるグラニュラ膜は、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、中間層及び記録層の一部として用いることが好適である。特に記録層のうち強磁性層となる層の下部に用いることにより強磁性層の磁気異方性と磁性粒子の分離性の改善の両方を助ける役目を担うことができる。具体的には、中間層と記録層の間に設ける最下部の強磁性層の磁性粒子分離性を改善することを目的とするオンセット層や、記録層を構成する複数の強磁性層間に層間の磁気結合を調整するために用いる交換結合制御層に用いるのが好適である。このような層を構成するグラニュラ膜は、飽和磁化が３００ｅｍｕ／ｃｃ以下であることが好ましい。なお、強磁性層は一般に、室温で概ね４００ｅｍｕ／ｃｃ以上の飽和磁化を有する。

[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、上述したスパッタリングターゲットは記録層の最下部に設けるオンセット層の成膜に適している。また記録層は、複数の強磁性酸化物層と非磁性酸化物層を交互に積層したいわゆるＥＣＣ媒体構造を構成することができる。この場合には、上述したスパッタリングターゲットは、強磁性酸化物層間を構成する非磁性酸化物層の成膜にも適している。

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] 実施例としてＲｕ－（Ｃｏ－Ｐｔ－）Ｂｉ－酸化物のスパッタリングターゲットと、Ｒｕ－（Ｃｏ－Ｐｔ－）Bi_2O_3－酸化物のスパッタリングターゲットを、また比較例としてＲｕ－（Ｃｏ－Ｐｔ－）酸化物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%)	平均粒径 (nm)	粒径分散(%)	飽和磁化 (emu/cc)	磁気異方性 (Merg/cc)	保磁力(kOe)
実施例1	Co-20Pt-40Ru-1Bi-18TiO2	7.9	17.5	750	6.5	4.3
実施例2	Co-20Pt-40Ru-0.05Bi-18TiO2	8.0	17.8	752	6.4	4.4
実施例3	Co-20Pt-40Ru-0.5Bi-18TiO2	7.9	17.6	751	6.6	4.3
実施例4	Co-20Pt-40Ru-4Bi-18TiO2	7.8	17.3	753	6.5	4.4
実施例5	Ru-4Bi-20TiO2	7.9	17.9	752	6.4	4.5
実施例6	Co-40Ru-1Bi-18TiO2	7.8	17.5	751	6.5	4.4
実施例7	Co-40Ru-1Bi-15TiO2-10CoO	7.7	17.6	752	6.5	4.4
実施例8	Co-20Pt-40Ru-15TiO2-1Bi2O3	7.8	17.3	751	6.6	4.3
実施例9	Co-20Pt-40Ru-15TiO2-5Bi2O3	7.7	17.4	751	6.5	4.5
実施例10	Co-20Pt-40Ru-1Bi-15TiO2-3Bi2O3	7.9	17.6	752	6.4	4.4
実施例11	Co-20Pt-40Ru-7TiO2-5SiO2-3Bi2O3	7.8	17.4	751	6.6	4.5
実施例12	Co-20Pt-40Ru-4TiO2-4SiO2-2B2O3-3Bi2O3	7.8	17.6	752	6.6	4.4
実施例13	Ru-17TiO2-1Bi2O3	7.8	17.8	750	6.5	4.3
比較例1	Co-20Pt-40Ru-18TiO2	8.2	18.5	751	6.2	4.3
比較例2	Ru-20TiO2	8.1	19.0	752	6.1	4.4
比較例3	Co-40Ru-18TiO2	8.3	18.2	751	6.2	4.5
比較例4	Co-40Ru-15TiO2-10CoO	8.1	18.0	751	6.2	4.4
比較例5	Co-20Pt-40Ru-10TiO2-5SiO2	8.2	18.5	752	6.2	4.3
比較例6	Co-20Pt-40Ru-5TiO2-5SiO2-3B2O3	8.3	18.5	751	6.2	4.4
比較例7	なし	9.2	18.5	765	6.3	4.9

[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、粉砕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１～７ではＢｉ金属粉末を、実施例８～１３ではＢｉ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Ｃｒ－Ｔｉ（６ｎｍ）、Ｎｉ－Ｗ（５ｎｍ）、Ｒｕ（２０ｎｍ）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Ａｒ３．０Ｐａ雰囲気下にて３００Wでスパッタリングして膜厚が１ｎｍのグラニュラ膜を成膜した後、強磁性層としてＣｏ－２０Ｐｔ－３TiO_2－３SiO_2－３B_2O_3の磁性膜を１１ｎｍ成膜し、さらに酸化を防ぐため保護膜としてＲｕ（３ｎｍ）成膜して、各層を形成した。比較例７では、Ｒｕの上に直接強磁性層を成膜した。

[0041] これにより得られた各試料について、飽和磁化Ｍｓ、保磁力Ｈｃ、磁気異方性Ｋｕ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（ＶＳＭ）及び磁気トルク計（ＴＲＱ）により測定した。なおここで、この飽和磁化Ｍｓは、上記のように強磁性層を含む複数の層を積層させて作製した試料全体の飽和磁化を意味し、グラニュラ膜単独の飽和磁化ではない。

実施例１～１３の試料は比較例１～７の試料に比べて、高い磁気異方性を示すことができていることがわかる。実施例の層を設けることにより強磁性層の磁性粒子の結晶性が向上したことを示している。また、比較例１～６と比べて磁気異方性が高いにも関わらず飽和磁化、保磁力がほとんど変わらないことは、強磁性層の磁性粒子のサイズが小さく、また分離性が良くなっていることを示していると考えられる。

[0042] つぎに日本電子（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（ＴＥＭ－ＥＤＸ）により得られたＴＥＭ像から磁性粒子の平均粒径と粒径分散を求めた。表１に示す通り、Ｂｉを添加した場合は、添加していない場合に比べて、磁性粒子の粒径が小さく、粒径分散が概ね小さい傾向があることがわかる。なお通常は、磁性粒子の粒径が小さいと粒径分散が大きくなり結晶性の悪い小さい粒子が増えることによって磁気異方性が低くなるが、実施例１～１３では、Ｂｉが添加されたことにより、磁性粒子の粒径が小さいにも関わらず粒径分散が小さく比較例よりも磁気異方性が高くなっている。したがって、実施例１～１３は、分離性を向上させながら、非磁性膜の金属粒子の結晶性が向上し、これによって上部の強磁性層の磁気特性が維持され又は向上していると考えられる。

[0043] 以上より、実施例１～１３のスパッタリングターゲットによれば、非磁性酸化物層の金属粒子の成長が抑制され、且つ金属酸化物の粒界への偏折が均一化するため、粒径が小さく且つ粒径分散が少ない膜を作ることができ、それによって、その上に形成する強磁性層の磁性粒子も成長が抑制されて、粒径分散が小さい膜が形成できることが解った。これにより、平均粒径が小さくて、且つ高い磁気異方性を持った強磁性層を作ることができ、さらに粒径分散が小さく粒子間の分離性も良くすることができることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] ＢｉをＯ．０５ａｔ％以上含有し、金属酸化物の合計含有量が１０ｖｏｌ％～７０ｖｏｌ％であり、残部に少なくともＲｕを含んでなるスパッタリングターゲット。

[請求項2] Ｃｏを含んでなる請求項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又は２に記載のスパッタリングターゲット。

[請求項4] ＢｉをＯ．５ａｔ％以上含有してなる請求項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] 前記金属酸化物が、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｂ及びＴａ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１～４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] さらに、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｂ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｇｅ、Ｉｒ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｒｈ、Ｔａ、W及びＶからなる群から選択される一種以上を、Ｏ．５ａｔ％～３０ａｔ％含有してなる請求項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。

[請求項7] ＢｉをＯ．０５ａｔ％以上含有し、金属酸化物の合計含有量が１０ｖｏｌ％～７０ｖｏｌ％であり、残部に少なくともＲｕを含むグラニュラ膜。

[請求項8] Ｃｏを含んでなる請求項７に記載のグラニュラ膜。

[請求項9] 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７又は８に記載のグラニュラ膜。

[請求項10] ＢｉをＯ．５ａｔ％以上含有してなる請求項７～９のいずれか一項に記載のグラニュラ膜。

[請求項11] 前記金属酸化物が、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｂ及びＴａ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７～１０のいずれか一項に記載のグラニュラ膜。

[請求項12] さらに、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｂ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｇｅ、Ｉｒ、Ｍｎ、

Ｍｏ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｒｅ、Ｒｈ、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７～１１のいずれか一項に記載のグラニュラ膜。

[請求項13] 請求項７～１２のいずれか一項に記載のグラニュラ膜を備える垂直磁気記録媒体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/020554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C23C14/34(2006.01)i, G11B5/64(2006.01)i, G11B5/851(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)
Int. Cl. C23C14/00-14/58, G11B5/62-5/858

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.
A	WO 2018/047978 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) 15 March 2018, entire text & CN 108076646 A & SG 11201800871S A & TW 201812063 A	1-13
A	WO 2018/083951 A1 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 11 May 2018, entire text & SG 112019036947 A & TW 201819659 A	1-13
A	WO 2013/183277 A1 (SONY CORP.) 12 December 2013, entire text & US 2015/0132606 A1 & TW 201403593 A & TW 201407609 A	1-13
A	JP 2000-247739 A (VACUUM METALLURG CO., LTD.) 12 September 2000, entire text (Family: none)	1-13

☒ 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	Date of mailing of the international search report
02.08.2019	13.08.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/020554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-068073 A (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) 04 March 2004, entire text & US 2006/0071197 A1 & WO 2004/016824 A1 & TW 200402476 A & KR 10-2005-0030211 A & MY 142079 A	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０２０５５４

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

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.　C23C14/00-14/58, G11B5/62-5/858

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
A	WO 2018/047978 A1 (ＪＸ金属株式会社) 2018.03.15, 全文 & CN 108076646 A & SG 11201800871S A & TW 201812063 A	1 - 13
A	WO 2018/083951 A1 (田中貴金属工業株式会社) 2018.05.11, 全文 & SG 11201903694T A & TW 201819659 A	1 - 13

☑ 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	国際調査報告の発送日
０２．０８．２０１９	１３．０８．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　３７７４
若土　雅之
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
A	WO 2013/183277 A1 (ソニー株式会社) 2013.12.12, 全文 & US 2015/0132606 A1 & TW 201403593 A & TW 201407609 A	1 - 13
A	JP 2000-247739 A (真空冶金株式会社) 2000.09.12, 全文 (ファミリーなし)	1 - 13
A	JP 2004-068073 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2004.03.04, 全文 & US 2006/0071197 A1 & WO 2004/016824 A1 & TW 200402476 A & KR 10-2005-0030211 A & MY 142079 A	1 - 13