

(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
2017年6月1日(01.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/090481 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/34 (2006.01) C22C 5/04 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01) C22C 19/07 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01) G11B 5/851 (2006.01)
C22C 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083777
- (22) 国際出願日: 2016年11月15日(15.11.2016)
- (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 2015-232446 2015年11月27日(27.11.2015) 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(TOHO 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番地 田中

貴金属工業株式会社 筑波事業所内 Ibaraki (JP). 櫛引 了輔(KUSHIBIKI, Ryouzuke); 〒3004247 茨城県つくば市和台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).

(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).

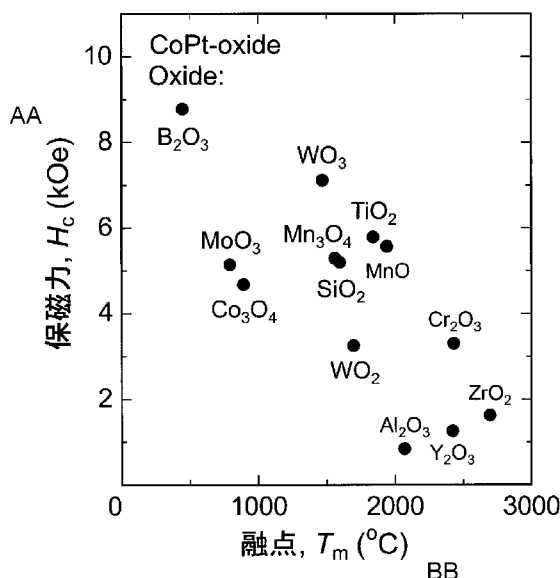
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット

[図2]



AA Coercive force, H_c (kOe)

BB Melting point, T_m (°C)

(57) Abstract: The present invention provides a sputtering target with which it is possible to produce a magnetic thin film having a large coercive force H_c . Provided is a sputtering target that contains metallic Co, metallic Pt, and an oxide and that does not contain metallic Cr except inevitable impurities, wherein the oxide has a melting point of up to 600 °C, and the standard Gibbs free energy ΔG_f of formation of the oxide with respect to 1 mol O_2 is -1000 to -500 kJ/mol O_2 , inclusive.

(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、不可避免的な不純物以外に金属 Cr を含まないスパッタリングターゲットであり、前記酸化物は、融点が 600 °C 以下で、かつ、当該酸化物の O_2 1 mol あたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f が -1000 kJ/mol O_2 以上 -500 kJ/mol O_2 以下である。



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))

明 細 書

発明の名称：スパッタリングターゲット

技術分野

[0001] 本発明はスパッタリングターゲットに関し、詳しくは、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、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に関する。

[0002] なお、本明細書においては、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をC o P t－酸化物系ターゲットと記載することがある。また、金属C o、金属P t、および酸化物を含有してなる磁性薄膜をC o P t 合金－酸化物系磁性薄膜と記載することがある。

背景技術

[0003] 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の一つとして、C o P t 基合金－酸化物のグラニュー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）。このグラニュー構造は、柱状のC o P t 基合金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っている。このため、C o P t 基合金－酸化物のグラニュー構造からなる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C o P t 基合金結晶粒を微細化する必要がある。

[0004] ところが、C o P t 基合金結晶粒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。

[0005] この障害を解決するためには、各C o P t 基合金結晶粒において、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。各C o P t 基合金結晶粒の磁気エネルギーはC o P t 基合金結晶粒の体積 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、C o P t 基合金結晶粒の磁気エネルギーを増大させるためには、C o P t 基合金結晶粒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）。

[0006] C o P t 基合金結晶粒の K_u を増大させるための方策としては、各C o P t 基合金結晶粒において積層欠陥を低減させることや、C o 原子とP t 原子の積層構造の周期性を向上させることなどを挙げることができる（例えば、非特許文献3、4 参照）。

[0007] 一方、大きい K_u を持つC o P t 基合金結晶粒を柱状に成長させるためには、C o P t 基合金結晶粒と粒界材料との相分離を実現させることが必須である。また、C o P t 基合金結晶粒と粒界材料との相分離が不十分で、C o P t 基合金結晶粒間の粒間相互作用が大きくなってしまうと、C o P t 基合金酸化物のグラニュー構造からなる磁性薄膜の保磁力 H_c が小さくなってしまい、熱安定性が損なわれて熱揺らぎ現象が発生しやすくなってしまう。したがって、C o P t 基合金結晶粒間の粒間相互作用を小さくすることも重要である。

[0008] 以上述べたような要求を満足させるべく、C o P t 基合金結晶粒に対する粒界材料として用いるための酸化物が種々検討されてきた（例えば、非特許文献5、6 参照）。しかしながら、材料選定の指針が明確になっておらず、現在でも、C o P t 基合金結晶粒に対する粒界材料として用いるための酸化物について検討が続けられている。

先行技術文献

非特許文献

[0009] 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：A. Ishikawa and R. Sinclair, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 1996年9月, VOL. 32, NO. 5, p. 3605-3607

非特許文献4：S. Saito, S. Hinata, and M. Takahashi, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2014年3月, VOL.50, NO.3, 3201205

非特許文献5：J. Ariake, T. Chiba, and N. Honda, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2005年10月, VOL.41, NO.10, p.3142-3144

非特許文献6：V. Sokalski, J. Zhu., and D. E. Laughlin, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2010年6月, VOL.46, NO.6, p.2260-2263

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 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を提供することを課題とする。

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、磁性薄膜の保磁力 H_c を大きくするのに適した酸化物は、融点が 600°C 以下で、かつ、 O_2 1 molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f が -1000 kJ/mol O_2 以上 -500 kJ/mol O_2 以下の酸化物であることを見出した。
- [0012] 本発明は、この新たな知見に基づきなされたものである。
- [0013] 即ち、本発明に係るスパッタリングターゲットの態様は、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、不可避免的な不純物以外に金属Crを含まないスパッタリングターゲットであり、前記酸化物は、融点が 600°C 以下で、かつ、当該酸化物の O_2 1 molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f が -1000 kJ/mol O_2 以上 -500 kJ/mol O_2 以下であることを特徴とするスパッタリングターゲットである。
- [0014] 前記酸化物は、 B_2O_3 を含有してなることが好ましい。
- [0015] 前記酸化物は、 B_2O_3 であることが好ましい。
- [0016] また、前記酸化物を10～50 vol %含有することが好ましく、前記酸化物を20～40 vol %含有することがより好ましく、前記酸化物を25

～35vol%含有することがさらに好ましい。

[0017] 前記スパッタリングターゲットは、磁性薄膜の作製に好適に用いることができる。

発明の効果

[0018] 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を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]磁性薄膜（C o P t 合金－酸化物系磁性薄膜）のヒステリシスループを示すグラフ

[図2]酸化物の融点 T_m と磁性薄膜（C o P t 合金－酸化物系磁性薄膜）の保磁力 H_c との関係を示すグラフ

[図3]酸化物の O_2 1 molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f と磁性薄膜（C o P t 合金－酸化物）の保磁力 H_c との関係を示すグラフ

[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

[図5]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

発明を実施するための形態

[0020] 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、不可避免的な不純物以外に金属C rを含まず、また、前記酸化物は、 B_2O_3 を含有してなることを特徴とする。なお、本明細書では、金属C oを単にC oと記載し、金属P tを単にP tと記載することがある。

[0021] 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、本発明者らの先願（特願2014-95566およびPCT/J P 2015/061409）で実証しているように、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、不可避免的な不純物以外の金属C rを含めることはできない。

[0022] 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。

[0023] 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K_u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C oの含有割合は、金属成分の全体（C oとP tの合計）に対して20～90 a t %とすることが好ましく、25～85 a t %とすることがより好ましい。

[0024] P tは、所定の組成範囲でC o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C o P t 合金粒子（磁性結晶粒）の結晶磁気異方性定数K_u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（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P tの含有割合は、金属成分の全体に対して10～80 a t %とすることが好ましく、15～75 a t %とすることがより好ましい。

[0025] 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B₂O₃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。

[0026] 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B₂O₃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、S i O₂、T i O₂、T i₂O₃、T a₂O₅、C r₂O₃、C o O、C o₃O₄、M n O、M n₃O₄、F e₂O₃、C u O、Y₂O₃、M g O、A l₂O₃、Z r O₂、N b₂O₅、M o O₃、C e O₂、S m₂O₃、G d₂O₃、W O₂、W O₃、H f O₂、N i O₂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 B_2O_3 のみ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 を特に大きくできるので、酸化物としては B_2O_3 のみを用いることが好ましい。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] (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Co、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106μm以下）となるようにする。

[0034] 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。

[0035] (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B₂O₃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B₂O₃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B₂O₃粉末とが微細に分散し合った加圧焼結用混合粉末を作製することができる。

[0036] 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、 B_2O_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、C o P t 合金粒子（磁性結晶粒）が h c p 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、 B_2O_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、10～50 vol %であることが好ましく、20～40 vol %であることがより好ましく、25～35 vol %であることがさらに好ましい。

[0037] (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、C o P t 合金アトマイズ粉末と B_2O_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。

[0038] 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。

[0039] (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C o P t 合金アトマイズ粉末を作製し、作製したC o P t 合金アトマイズ粉末に B_2O_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、C o P t 合金アトマイズ粉末を用いることに替えて、C o 単体粉末およびP t 単体粉末を用いてもよい。この場合には、C o 単体粉末、P t 単体粉末、および B_2O_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

[0040] 本発明者らの先願（特願2014-95566およびPCT/JP2015/061409）で実証しているように、金属Cr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、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不可避免的な不純物以外の金属C rを除いている。

[0041] そのため、以下に記載する実施例および比較例においては、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不可避免的な不純物以外の金属C rを除くこと（磁性薄膜中の磁性結晶粒を、不可避免的な不純物以外の金属C rを含有していないC o P t合金で形成すること）を前提に、合計で13種類の酸化物で検討を行った。

[0042] （実施例1）

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、T a (5nm, 0.6Pa)/P t (6nm, 0.6Pa)/R u (10nm, 0.6Pa)/R u (10nm, 8Pa)/C o₆₀C r₄₀-26vol% S i O₂ (2nm, 4Pa)/C o P t合金-B₂O₃ (16nm, 8Pa)/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A r雰囲気圧力を示す。C o P t合金-B₂O₃が垂直磁気記録媒体の記録層となる磁性薄膜である。

[0043] 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 (80C o-20P t)-7.5 B₂O₃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(B₂O₃)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、(80C o-20P t)-30vol%B₂O₃である。

[0044] 本実施例1に係るターゲットの作製に際しては、まず、80C o-20P t合金アトマイズ粉末を作製した。具体的には、合金組成がC o:80at%、P t: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80C o-20P t合金アトマイズ粉末を作製した。

[0045] 作製した80C o-20P t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 $106\mu\text{m}$ 以下の $80\text{Co}-20\text{Pt}$ 合金アトマイズ粉末を得た。

[0046] 分級後の $80\text{Co}-20\text{Pt}$ 合金アトマイズ粉末 1150g に、 B_2O_3 粉末 74.78g 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 $2,805,840$ 回であった。

[0047] 得られた加圧焼結用混合粉末 30g を、焼結温度： 720°C 、圧力： 24.5MPa 、時間： 30min 、雰囲気： $5\times 10^{-2}\text{Pa}$ 以下の条件でホットプレスを行い、焼結体テストピース（ $\phi 30\text{mm}$ ）を作製した。作製した焼結体テストピースの相対密度は 99.009% であった。なお、計算密度は $9.04\text{g}/\text{cm}^3$ である。

[0048] 図4および図5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4は撮影時の倍率が 100 倍の写真（写真中の縮尺目盛りは $500\mu\text{m}$ ）で、図5は撮影時の倍率が 500 倍の写真（写真中の縮尺目盛りは $100\mu\text{m}$ ）である。

[0049] 図4および図5からわかるように、 $80\text{Co}-20\text{Pt}$ 合金相と B_2O_3 相とは微細に混合分散されていた。

[0050] 次に、作製した加圧焼結用混合粉末を用いて、焼結温度： 720°C 、圧力： 24.5MPa 、時間： 60min 、雰囲気： $5\times 10^{-2}\text{Pa}$ 以下の条件でホットプレスを行い、 $\phi 153.0\times 1.0\text{mm}+\phi 161.0\times 4.0\text{mm}$ 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 101.0% であった。

[0051] 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 30.9% 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。

[0052] 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、 $(80\text{Co}-20\text{Pt})-30\text{vol}\%\text{B}_2\text{O}_3$ 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、前述したように、ガラス基板に近い方から順に表示して、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-B₂O₃ (16nm, 8Pa)/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雰囲気圧を示す。

[0053] CoPt合金-B₂O₃が本実施例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。

[0054] 得られた磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力H_cを読み取った。読み取った保磁力H_cの値は8.8kOeであった。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程度である。

[0055] 実施例1のヒステリシスループを、他の比較例の結果と合わせて図1に示す。図1の横軸は加えた磁場の強さである。図1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。

[0056] 保磁力H_cについての測定結果を比較例の結果と合わせて図2および図3に示す。図2および図3の縦軸は保磁力H_cであるが、図2の横軸は当該酸化物の融点T_m (°C)であり、図3の横軸は当該酸化物が生成するときのO₂ 1molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギーΔG_f (kJ/mol O₂)である。

[0057] (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%WO₃である。用いる酸化物をWO₃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。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。

[0058] そして、実施例1と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステ

リシスループから保磁力 H_c を読み取った。読み取った保磁力 H_c の値は7.1 kOeであった。比較例1のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図1に示す。また、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2および図3に示す。

[0059] (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%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。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。

[0060] そして、実施例1と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力 H_c を読み取った。読み取った保磁力 H_c の値は5.8 kOeであった。比較例2のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図1に示す。また、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2および図3に示す。

[0061] (比較例3)

比較例3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。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。

[0062] そして、実施例1と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力 H_c を読み取った。読み取った保磁力 H_c の値は5.2 kOeであった。比較例3のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図1に示す。また、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2および図3に示す。

[0063] (比較例4)

比較例4として作製したターゲット全体の組成は、(80Co-20Pt

) - 30 vol % Al_2O_3 である。用いる酸化物を Al_2O_3 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。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。

[0064] そして、実施例1と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力 H_c を読み取った。読み取った保磁力 H_c の値は 0.8 kOe であった。比較例4のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図1に示す。また、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2および図3に示す。

[0065] (比較例5)

比較例5として作製したターゲット全体の組成は、(80Co-20Pt) - 30 vol % MoO_3 である。用いる酸化物を MoO_3 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。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。

[0066] そして、実施例1と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力 H_c を読み取った。読み取った保磁力 H_c の値は 5.1 kOe であった。比較例5のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図1に示す。また、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2および図3に示す。

[0067] (比較例6)

比較例6として作製したターゲット全体の組成は、(80Co-20Pt) - 30 vol % ZrO_2 である。用いる酸化物を ZrO_2 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。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。

[0068] そして、実施例1と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力 H_c を読み取った。読み取った保磁力 H_c の値は 1.

6 k O eであった。比較例6のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図1に示す。また、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2および図3に示す。

[0069] (比較例7)

比較例7として作製したターゲット全体の組成は、(80Co-20Pt)-30vol%Co₃O₄である。用いる酸化物をCo₃O₄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。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。

[0070] そして、実施例1と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力H_cを読み取った。読み取った保磁力H_cの値は4.7 k O eであった。比較例7のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図1に示す。また、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2および図3に示す。

[0071] (比較例8)

比較例8として作製したターゲット全体の組成は、(80Co-20Pt)-30vol%MnOである。用いる酸化物をMnO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。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。

[0072] そして、実施例1と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力H_cを読み取った。読み取った保磁力H_cの値は5.6 k O eであった。比較例8のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図1に示す。また、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2および図3に示す。

[0073] (比較例9)

比較例9として作製したターゲット全体の組成は、(80Co-20Pt)-30vol%Cr₂O₃である。用いる酸化物をCr₂O₃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。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。

[0074] そして、実施例 1 と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力 H_c を読み取った。読み取った保磁力 H_c の値は 3.3 kOe であった。比較例 9 のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図 1 に示す。また、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 2 および図 3 に示す。

[0075] (比較例 10)

比較例 10 として作製したターゲット全体の組成は、(80Co-20Pt) - 30vol% Y_2O_3 である。用いる酸化物を Y_2O_3 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。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。

[0076] そして、実施例 1 と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力 H_c を読み取った。読み取った保磁力 H_c の値は 1.2 kOe であった。比較例 10 のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図 1 に示す。また、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 2 および図 3 に示す。

[0077] (比較例 11)

比較例 11 として作製したターゲット全体の組成は、(80Co-20Pt) - 30vol% WO_2 である。用いる酸化物を WO_2 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。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。

[0078] そして、実施例 1 と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力 H_c を読み取った。読み取った保磁力 H_c の値は 3.3 kOe であった。比較例 11 のヒステリシスループを、他の実施例および

比較例の結果と合わせて図 1 に示す。また、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 2 および図 3 に示す。

[0079] (比較例 1 2)

比較例 1 2 として作製したターゲット全体の組成は、 $(80\text{Co}-20\text{Pt})-30\text{vol}\% \text{Mn}_3\text{O}_4$ である。用いる酸化物を Mn_3O_4 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。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。

[0080] そして、実施例 1 と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力 H_c を読み取った。読み取った保磁力 H_c の値は 5.3 kOe であった。比較例 1 2 のヒステリシスループを、他の実施例および比較例の結果と合わせて図 1 に示す。また、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 2 および図 3 に示す。

[0081] (酸化物の種類についての考察 (実施例 1、比較例 1 ~ 1 2))

実施例 1 および比較例 1 ~ 1 2 で用いた酸化物についての融点および O_2 1 mol あたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f ならびに実施例 1 および比較例 1 ~ 1 2 の磁気特性測定用サンプルとして得られた磁性薄膜の保磁力 H_c の値を、次の表 1 に一覧にして示す。なお、実施例 1 および比較例 1 ~ 1 2 で用いた酸化物の含有量は、ターゲット全体に対していずれも $30\text{ vol}\%$ である。

[0082]

[表1]

酸化物	酸化物添加量 (vol %)	融点 T_m (°C)	ΔG_f (kJ/mol O_2)	保磁力 H_c (kOe)
B_2O_3 (実施例1)	30	450	-795.8	8.8
WO_3 (比較例1)	30	2473	-509.4	7.1
TiO_2 (比較例2)	30	1843	-885.0	5.8
SiO_2 (比較例3)	30	1600	-856.7	5.2
Al_2O_3 (比較例4)	30	2072	-1054.6	0.8
MoO_3 (比較例5)	30	795	-445.3	5.1
ZrO_2 (比較例6)	30	2700	-1042.8	1.6
Co_3O_4 (比較例7)	30	895	-397.1	4.7
MnO (比較例8)	30	1945	-725.8	5.6
Cr_2O_3 (比較例9)	30	2435	-705.3	3.3
Y_2O_3 (比較例10)	30	2425	-1151.3	1.2
WO_2 (比較例11)	30	1700	-533.9	3.3
Mn_3O_4 (比較例12)	30	1564	-641.5	5.3

[0083] 表1ならびに図2および図3からわかるように、磁性薄膜の保磁力 H_c の値は、用いた酸化物の融点 T_m が低いほど大きくなる傾向があり、融点が600°C以下の時に特に大きくなっている。一方、酸化物の O_2 1 molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f に対しては、磁性薄膜の保磁力 H_c の値は、酸化物の標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f が-1000 kJ/mol O_2 以上-500 kJ/mol O_2 以下の範囲に入っているときに大きくなる。

[0084] したがって、磁性薄膜の保磁力 H_c を大きくするのに適した酸化物は、融点が600°C以下で、かつ、 O_2 1 molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f が-1000 kJ/mol O_2 以上-500 kJ/mol O_2 以下の酸化物であると考えられる。

[0085] なお、磁性薄膜の保磁力 H_c を大きくするのに適した酸化物は、その融点が

600℃以下で、かつ、 O_2 1 molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f が $-1000 \text{ kJ/mol } O_2$ 以上 $-500 \text{ kJ/mol } O_2$ 以下であることの理由は現段階では明確になっていないが、磁性薄膜の保磁力 H_c の値は、用いた酸化物の融点 T_m が低いほど大きくなる傾向があることについては、次のように説明することができる。即ち、磁性薄膜よりも下層に（基板寄りに）位置する Ru 層は表面に凹凸を有するところ、スパッタリング後の冷却過程において、融点が 1460℃ と高い CoPt 合金がまず Ru 層の凸部（Ru 層の凸部の表面の $Co_{60}Cr_{40}-26\text{vol}\%SiO_2$ 層）に選択的に析出して柱状に成長する一方、融点の低い酸化物は液体のままであるので、酸化物は柱状に成長する CoPt 合金粒子の間に液体の状態で存在すると考えられる。そして、さらに冷却が進むと、CoPt 合金粒子の間に存在する液体の酸化物も固体となるため、柱状に成長した CoPt 合金粒子の間を仕切るように酸化物の壁体ができ、グラニュー構造になると考えられる。

[0086] したがって、融点の低い酸化物を用いた方が、酸化物の壁体によって CoPt 合金粒子の間をより確実に仕切ることになり、CoPt 合金粒子同士の間の相互作用が小さくなるため、融点の低い酸化物を用いた磁性薄膜の方が保磁力 H_c が大きくなるものと考えられる。

[0087] なお、酸化物の O_2 1 molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f が小さい（マイナスが大きい）ほど、その酸化物は酸化物として安定するので、この点では、酸化物の O_2 1 molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f が小さい（マイナスが大きい）ほど好ましいと考えられる。

[0088] また、表 1 からわかるように、実施例 1 のスパッタリングターゲットで用いた酸化物 B_2O_3 は融点 T_m が 450℃ であって 600℃ 以下であり、かつ、 O_2 1 molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f が $-795.8 \text{ kJ/mol } O_2$ であって $-1000 \text{ kJ/mol } O_2$ 以上 $-500 \text{ kJ/mol } O_2$ 以下であるので、実施例 1 のスパッタリングターゲットは本発明の範囲に含まれる。実施例 1 で作製した磁気特性測定用サンプルの保磁力 H_c の値は 8.8 kOe であり、他の酸化物を用いた比較例 1～12 と比べて保磁力 H_c

の値が特に大きくなっており、保磁力 H_c の値が唯一8 k O eを上回っている。

[0089] したがって、C o P t 合金－酸化物系磁性薄膜の保磁力 H_c を大きくするためには、実施例1のように、 B_2O_3 を用いたC o P t 合金－酸化物系ターゲットを用いることが最も適切であると考えられる。

[0090] (酸化物含有量についての追加検討(実施例2～8))

前述したように、C o P t 合金－酸化物系磁性薄膜の保磁力 H_c を大きくするためには、実施例1のように、 B_2O_3 を用いたC o P t 合金－酸化物系ターゲットを用いることが最も適切であると考えられる。

[0091] しかしながら、実施例1で用いたスパッタリングターゲットにおける B_2O_3 の含有量は、30 vol %の1種類のみである。

[0092] そこで、 B_2O_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(C o と P t の組成は80 C o－20 P t)を複数作製して追加検討を行った。追加検討したスパッタリングターゲット(実施例2～8)中の B_2O_3 の含有量は、実施例2が10 vol %であり、実施例3が15 vol %であり、実施例4が20 vol %であり、実施例5が25 vol %であり、実施例6が35 vol %であり、実施例7が40 vol %であり、実施例8が50 vol %である。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。

[0093] そして、実施例1と同様にして、磁気特性測定用サンプルについて、ヒステリシスループを磁気光学カー効果装置を用いて測定した。そして、ヒステリシスループから保磁力 H_c を読み取った。

[0094] それらの測定結果を実施例1の測定結果とともに次の表2に一覧にして示す。

[0095]

[表2]

酸化物	酸化物添加量 (v o l %)	保磁力Hc (k O e)
B ₂ O ₃ (実施例2)	10	5.5
B ₂ O ₃ (実施例3)	15	7.1
B ₂ O ₃ (実施例4)	20	7.6
B ₂ O ₃ (実施例5)	25	8.2
B ₂ O ₃ (実施例1)	30	8.8
B ₂ O ₃ (実施例6)	35	8.5
B ₂ O ₃ (実施例7)	40	8.1
B ₂ O ₃ (実施例8)	50	6.2

[0096] 表2からわかるように、実施例1～8のいずれにおいても保磁力Hcが5 k O eを上回っており、良好な結果が得られた。したがって、酸化物としてB₂O₃を用いたC o P t -酸化物ターゲットの場合、ターゲット全体に対するB₂O₃の含有量が10 v o l %以上50 v o l %以下であれば、保磁力Hcが5 k O eを上回る良好な磁性薄膜を得ることができると考えられる。

[0097] また、表2からわかるように、ターゲット全体に対するB₂O₃の含有量が20 v o l %以上40 v o l %以下のとき、保磁力Hcが7.6 k O e以上であるより良好な磁性薄膜が得られているので、ターゲット全体に対するB₂O₃の含有量は20 v o l %以上40 v o l %以下であることがより好ましいと考えられる。

[0098] また、表2からわかるように、ターゲット全体に対するB₂O₃の含有量が25 v o l %以上35 v o l %以下のとき、保磁力Hcが8.2 k O e以上である特に良好な磁性薄膜が得られているので、ターゲット全体に対するB₂O₃の含有量は25 v o l %以上35 v o l %以下であることが特に好ましいと考えられる。

産業上の利用可能性

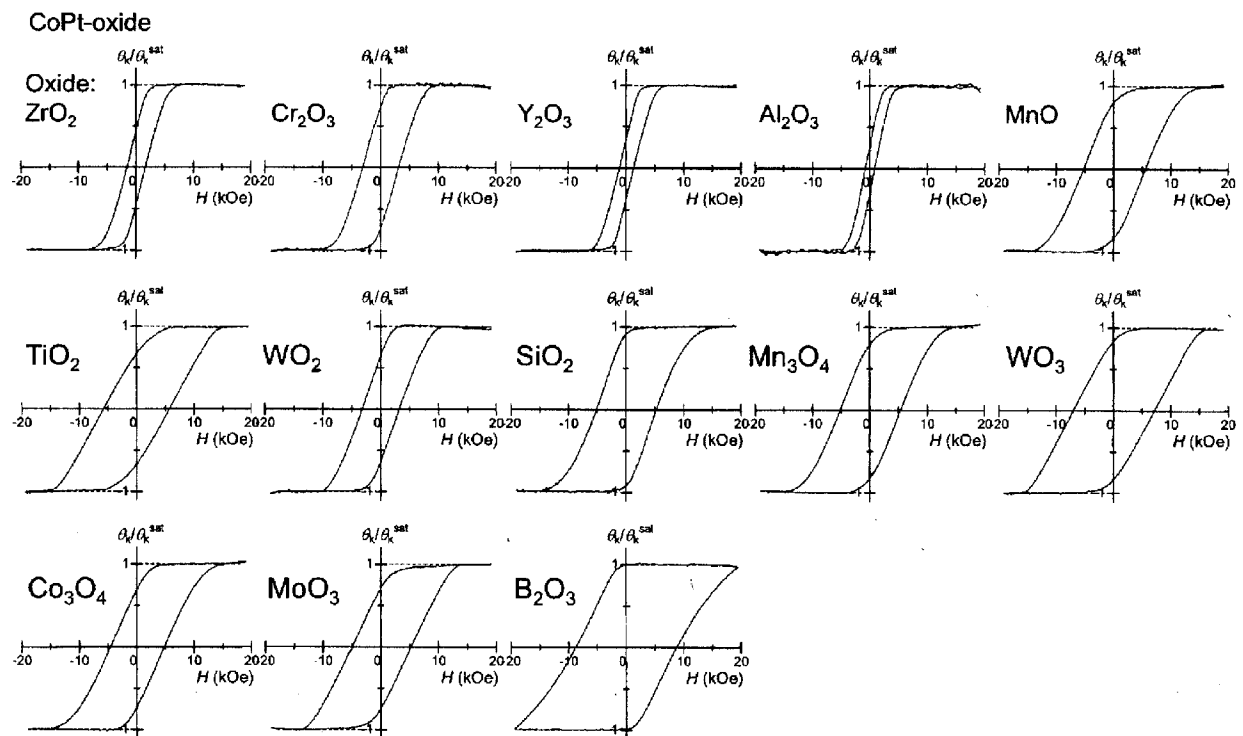
[0099] 本発明に係るスパッタリングターゲットは、保磁力の大きい磁性薄膜を作

製可能なスパッタリングターゲットであり、産業上の利用可能性を有する。

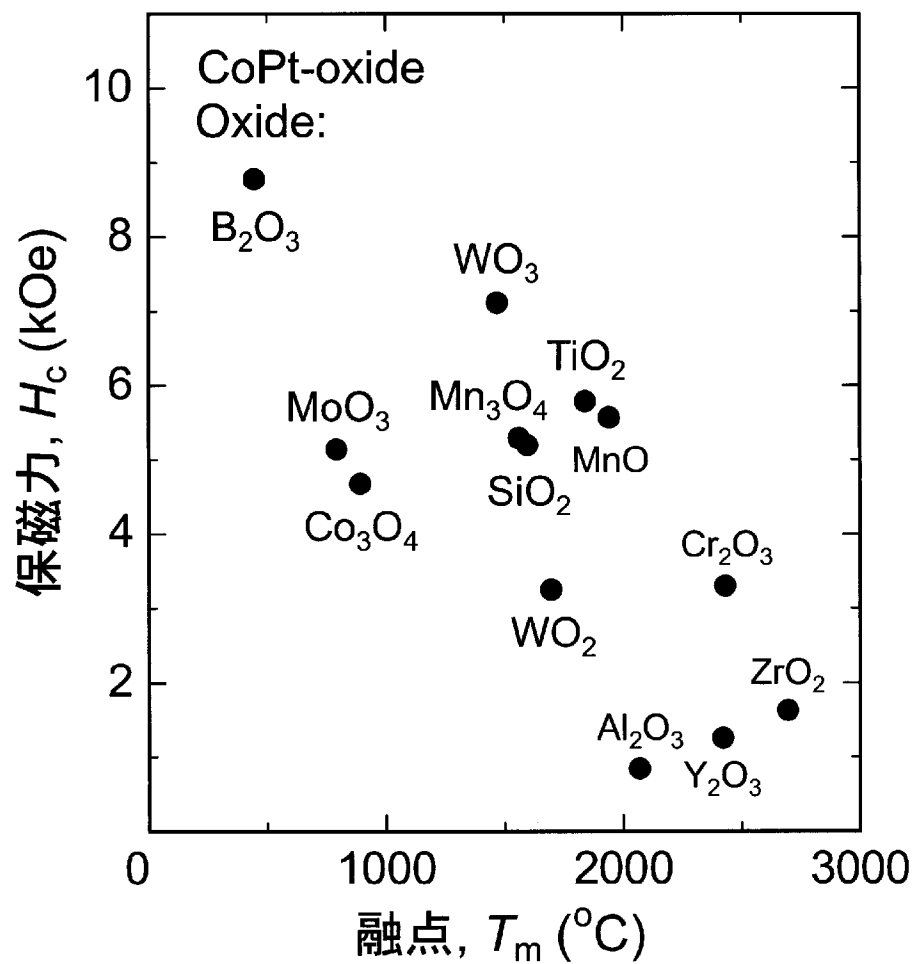
請求の範囲

- [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、
- 不可避的な不純物以外に金属C rを含まないスパッタリングターゲットであり、
- 前記酸化物は、融点が600℃以下で、かつ、当該酸化物の O_2 1 molあたりの標準生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f が $-1000\text{ kJ/mol } O_2$ 以上 $-500\text{ kJ/mol } O_2$ 以下であ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] 前記酸化物は、 B_2O_3 を含有してな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、 B_2O_3 であ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4] 前記酸化物を、10～50 vol %含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。
- [請求項5] 前記酸化物を、20～40 vol %含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか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、25～35 vol %含有することを特徴とする請求項1～3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1～6のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

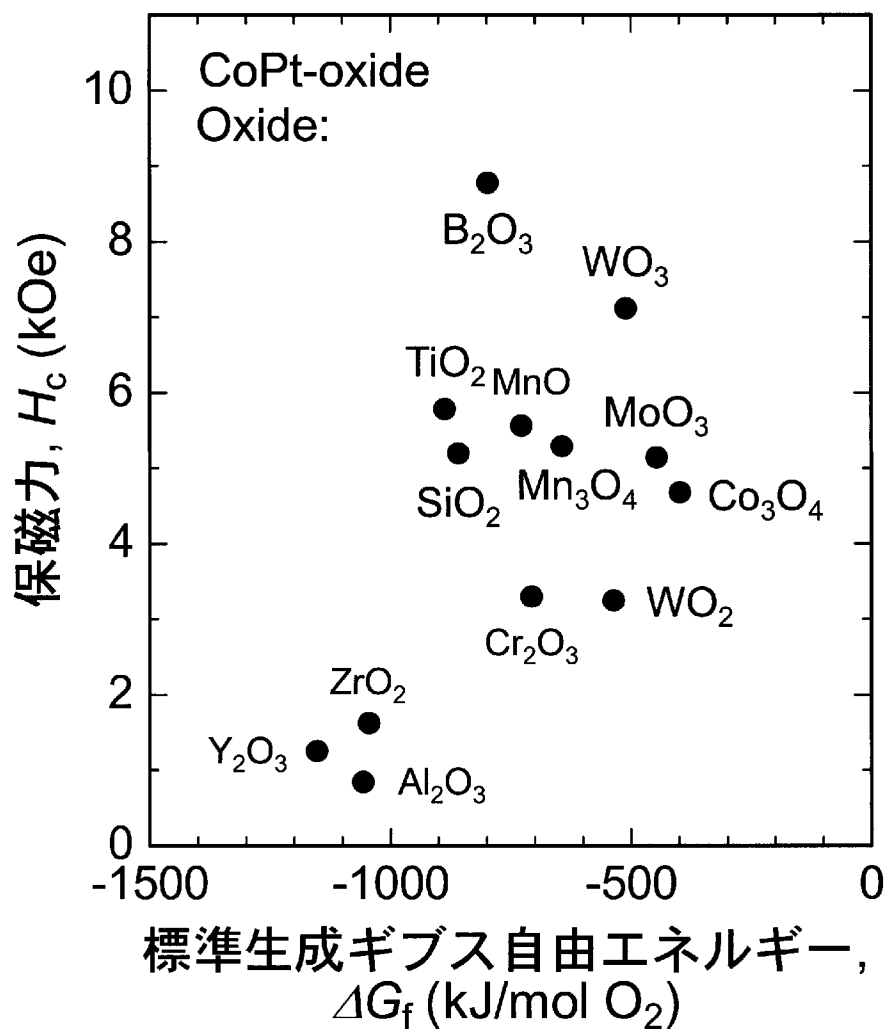
[図1]



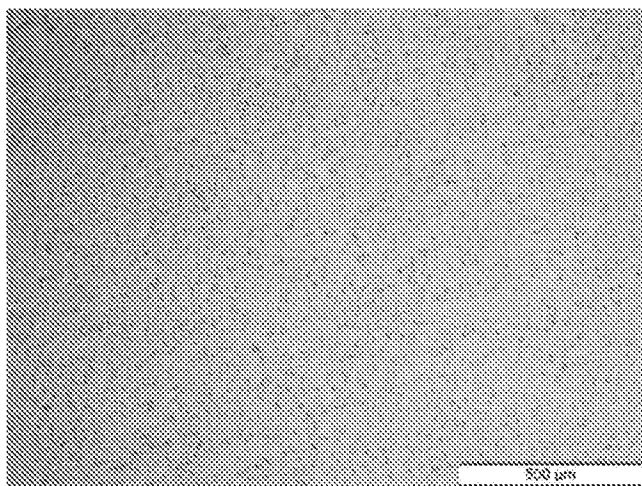
[図2]



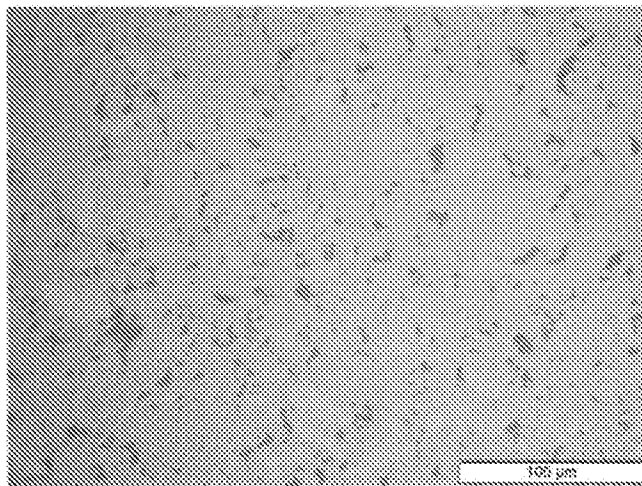
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/34(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C1/10(2006.01)i, C22C5/04(2006.01)i, C22C19/07(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)

C23C14/34, C22C1/04, C22C1/05, C22C1/10, C22C5/04, C22C19/07, G11B5/851

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2015-212409 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 November 2015 (26.11.2015), claims; paragraph [0041] & WO 2015/166795 A1 & TW 201606092 A & CN 106232862 A	1-3, 7
X	WO 2013/125469 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; paragraphs [0031], [0032] & US 2015/0021175 A1 claims; paragraphs [0061] to [0066] & JP 5829747 B2 & CN 104145042 A & TW 201400630 A	1-7

☒ 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
09 February 2017 (09.02.17)

Date of mailing of the international search report
21 February 2017 (21.02.17)

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/JP2016/083777

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-004957 A (Heraeus, Inc.), 11 January 2007 (11.01.2007), claims & US 2006/0289294 A1 claims & US 2009/0134015 A1 & EP 1736968 A1 & DE 602005005466 D & CZ 20050637 A & KR 10-2006-0135472 A & CN 1884611 A & SG 128535 A & HK 1094833 A & TW 00I306478 B & MY 140570 A	1-7
X	JP 2009-102707 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims; paragraphs [0016] to [0019] & US 2010/0243435 A1 claims; paragraphs [0021] to [0025] & WO 2009/054369 A1 & CN 101835920 A & TW 200930825 A	1-3, 7
A	WO 2014/178310 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 06 November 2014 (06.11.2014), entire text & JP 5878242 B2 & CN 105026589 A & TW 201510232 A	1-7
A	JP 2012-117147 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012), entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2010/074171 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), entire text & US 2011/0253926 A1 & SG 172395 A	1-7

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, C22C1/04(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C1/10(2006.01)i,
C22C5/04(2006.01)i, C22C19/07(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. C23C14/34, C22C1/04, C22C1/05, C22C1/10, C22C5/04, C22C19/07, G11B5/851

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2015-212409 A (田中貴金属工業株式会社) 2015.11.26, 特許請求の範囲、[0041] & WO 2015/166795 A1 & TW 201606092 A & CN 106232862 A	1-3, 7
X	WO 2013/125469 A1 (J X日鉱日石金属株式会社) 2013.08.29, 請求の範囲、[0031]、[0032] & US 2015/0021175 A1、請求の範囲、[0061]-[0066] & JP 5829747 B2 & CN 104145042 A & TW 201400630 A	1-7

☑ 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

「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

09.02.2017

国際調査報告の発送日

21.02.2017

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)

國方 恭子

4G

9540

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
X	JP 2007-004957 A (ヘラエウス インコーポレーテッド) 2007.01.11, 特許請求の範囲 & US 2006/0289294 A1、請求の範囲 & US 2009/0134015 A1 & EP 1736968 A1 & DE 602005005466 D & CZ 20050637 A & KR 10-2006-0135472 A & CN 1884611 A & SG 128535 A & HK 1094833 A & TW 00I306478 B & MY 140570 A	1 - 7
X	JP 2009-102707 A (三井金属鉱業株式会社) 2009.05.14, 特許請求 の範囲、[0016] - [0019] & US 2010/0243435 A1、請求の範囲、[0021] - [0025] & WO 2009/054369 A1 & CN 101835920 A & TW 200930825 A	1 - 3, 7
A	WO 2014/178310 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2014.11.06, 全文 & JP 5878242 B2 & CN 105026589 A & TW 201510232 A	1 - 7
A	JP 2012-117147 A (J X 日鉱日石金属株式会社) 2012.06.21, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	WO 2010/074171 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2010.07.01, 全文 & US 2011/0253926 A1 & SG 172395 A	1 - 7