

(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
2014年8月21日(21.08.2014)

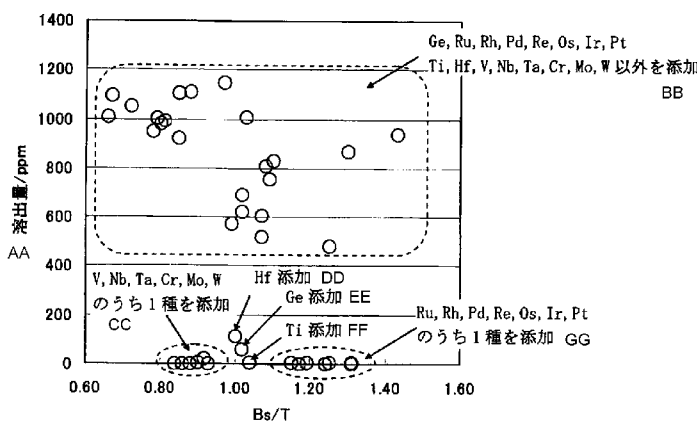


(10) 国際公開番号
WO 2014/126143 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 45/04 (2006.01) G11B 5/667 (2006.01)
C22C 45/02 (2006.01) G11B 5/851 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053312
 - (22) 国際出願日: 2014年2月13日(13.02.2014)
 - (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 2013-028726 2013年2月18日(18.02.2013) JP
 - (71) 出願人: 山陽特殊製鋼株式会社(SANYO SPECIAL STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6728677 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 Hyogo (JP).
 - (72) 発明者: 澤田 俊之(SAWADA Toshiyuki); 〒6728677 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 山陽特殊製鋼株式会社内 Hyogo (JP).
 - (74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 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, LT, 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, 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: COFE SYSTEM ALLOY FOR SOFT MAGNETIC FILM LAYERS IN PERPENDICULAR MAGNETIC RECORDING MEDIA, AND SPUTTERING TARGET MATERIAL

(54) 発明の名称: 垂直磁気記録媒体における軟磁性膜層用CoFe系合金およびスパッタリングターゲット材

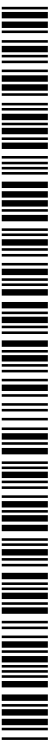


AA Dissolved amount (ppm)
 BB Element other than Ge, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo and W is added
 CC One element selected from among V, Nb, Ta, Cr, Mo and W is added
 DD Hf is added
 EE Ge is added
 FF Ti is added
 GG One element selected from among Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt is added

(57) Abstract: Provided are: a CoFe system alloy for soft magnetic thin film layers in perpendicular magnetic recording media; and a sputtering target material. This alloy is an alloy for soft magnetic film layers in perpendicular magnetic recording media, and is formed of one or more elements selected from among Ge, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt, and one or more elements selected from among Sc, Y, lanthanoids (atomic numbers 57-71), Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W and B, with the balance made up of Co, Fe and unavoidable impurities. This alloy satisfies, in atom%, all of the following formulae (a)-(d): (a) $0.1\% \leq TCR \leq 10\%$; (b) $5\% \leq TAM \leq 25\%$; (c) $13\% \leq TCR/2 + TAM + TNM \leq 25\%$; and (d) $0 \leq Fe\% / (Fe\% + Co\%) \leq 0.80$.

(57) 要約: 垂直磁気記録媒体における軟磁性薄膜層用CoFe系合金およびスパッタリングターゲット材が提供される。この合金は、垂直磁気記録媒体における軟磁性膜層用合金であって、Ge、Ru、Rh、Pd、Re、Os、IrおよびPtから選択される1種以上と、Sc、Y、ランタノイド(原子番号57~71)、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、WおよびBから選択される1種以上と、残部CoおよびFeならびに不可避免の不純物からなり、原子%で、下記の式(a)~(d): (a) $0.1\% \leq TCR \leq$

10%、(b) $5\% \leq TAM \leq 25\%$ 、(c) $13\% \leq TCR/2 + TAM + TNM \leq 25\%$ 、(d) $0 \leq Fe\% / (Fe\% + Co\%) \leq 0.80$ 、を全て満たす、合金である。



WO 2014/126143 A1

明 細 書

発明の名称：

垂直磁気記録媒体における軟磁性膜層用C o F e系合金およびスパッタリングターゲット材

関連出願の相互参照

[0001] この出願は、2013年2月18日に出願された日本国特許出願2013-28726号に基づく優先権を主張するものであり、その全体の開示内容が参照により本明細書に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、垂直磁気記録媒体における軟磁性薄膜層用C o F e系合金およびスパッタリングターゲット材に関するものである。

背景技術

[0003] 近年、磁気記録技術の進歩は著しく、ドライブの大容量化のために、磁気記録媒体の高記録密度化が進められており、過去に普及していた面内磁気記録媒体より更に高記録密度が実現できる、垂直磁気記録方式が実用化されている。

[0004] 垂直磁気記録方式とは、垂直磁気記録媒体の磁性膜中の媒体面に対して磁化容易軸が垂直方向に配向するように形成したものであり、高記録密度に適した方法である。そして、垂直磁気記録方式においては、記録感度を高めた磁気記録膜層と軟磁性膜層とを有する2層記録媒体が開発されている。この磁気記録膜層には一般的にC o C r P t - S i O₂系合金が用いられている。また、さらに高い記録密度を実現できる熱アシストやマイクロ波アシスト方式の垂直磁気記録媒体も研究されている。

[0005] 一方、従来の軟磁性膜層には、高い飽和磁束密度（以下、B_sと記す）と非晶質性が必要であり、さらに垂直磁気記録媒体の用途や使用環境によっては、高耐食性、高硬度など様々な特性が付加的に要求されてきた。例えば、特開2008-299905号公報（特許文献1）に提案されているように

、Feを添加することにより高Bsを得ており、Bを添加することにより高い硬度を得ている。また、特開2011-68985号公報（特許文献2）に提案されているように、YやTiの添加により耐食性（耐候性）を改善している。

[0006] また、近年では、ドライブ中の読書き用ヘッドの改良や、軟磁性合金の磁束密度を調整し軟磁性膜とRu膜との交換結合磁界を最適化することにより、従来よりも低い磁束での書き込みが可能となってきた。したがって、記録層の下に配置される軟磁性層として、従来のような高Bsではなく、比較的low Bsの非晶質合金が用いられるようになってきた。

[0007] このように、low Bs合金を垂直磁気記録媒体の軟磁性層として用いると、軟磁性膜中の記録磁化が過度に周囲に磁氣的な影響を与えることがなく、結果として小さなスペースに記録可能となる。この現象は、「書き込み」の低減による、見かけ上の記録密度改善と考えられている。しかしながら、最低限のBsを確保することは未だ必要である。これらから、概ね0.95～1.35 T程度の飽和磁束密度を有するものが良好なようである。

[0008] さらに近年では、ディスク内の記録層とヘッドの距離を極端に小さくし、より低いヘッドからの磁界で着磁出来るように改良がなされるようになってきた。ここで、記録層とヘッドの距離を縮めるために、記録層の上に配置されるカーボン保護膜を極力薄くすることが望ましい。しかしながら、このカーボン保護膜が薄くなると、大気中の酸素の透過により、これより下部の層が酸化してしまう問題が発生する可能性がある。

[0009] また、ディスク内の多層構造において、多くの場合軟磁性膜が最も耐食性が低いため、この層を保護することが律速要因となり必要なカーボン保護膜の厚さが決まる。したがって、軟磁性膜の耐食性を従来よりも高くすることが出来れば、カーボン保護膜を薄くすることが可能となり、結果として記録層とヘッドとの距離を縮めることができ、記録容量の向上につなげることが出来る。

[0010] このように、従来のように通常的环境下で発錆しない最低限の耐食性を持た

せるという考えではなく、近年では、より過酷な環境でも発錆しない著しく優れた耐食性を軟磁性層に持たせることが重要となってきた。したがって、このような著しく高い耐食性を得るためには、従来検討されてきた耐食性改善元素を用いると添加量が多くなりすぎ、結果として最低限の B_s を確保することが困難となってくる。このような背景から発明者は、 B_s の低下幅が小さく、かつ大きな耐食性改善効果が得られる新たな添加元素を検討してきた。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2008-299905号公報

特許文献2：特開2011-68985号公報

発明の概要

[0012] 上述した特許文献1では、合金にFeを添加することにより高 B_s を得ており、Bを添加することにより高い硬度を得ている点で優れている。しかし、これらの方法は、より過酷な環境でも発錆しない、耐食性に優れる垂直磁気記録媒体用軟磁性合金を得るには不十分である。また、特許文献2では、YやTiの添加により合金の耐食性（耐候性）を改善している。しかし、これら添加元素は B_s の低下幅が大きく、かつ大きな耐食性改善効果を得るには十分でない。

[0013] 上述したような問題を解決するために、発明者らは軟磁性用アモルファス合金における耐食性とその他の特性に及ぼす種々の添加元素の影響について鋭意検討した。その結果、Ge、Ru、Rh、Pd、Re、Os、IrおよびPtから選択される1種以上を少量添加することにより、 B_s を著しく低下させることなく、耐食性を大幅に改善できることを見出し、本発明に至った。

[0014] さらに、発明者らは垂直磁気記録媒体に用いる軟磁性アモルファス薄膜において、従来よりTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWなどが耐食性改善元素と考えられてきたが、Ge、Ru、Rh、Pd、Re

、Os、IrおよびPtから選択される1種以上の少量添加は、従来より用いられてきた元素に対し、Bsの下がり幅に対する耐食性改善効果が著しいことを新規に見出して、本発明に至った。したがって、本発明の目的は、耐食性に優れる垂直磁気記録媒体用軟磁性合金を提供すること、およびこの合金の薄膜を作製するためのスパッタリングターゲット材を提供することにある。

[0015] 本発明の一態様によれば、

垂直磁気記録媒体における軟磁性膜層用合金であって、

Ge、Ru、Rh、Pd、Re、Os、IrおよびPtから選択される1種以上と、

Sc、Y、ランタノイド（原子番号57～71）、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、WおよびBから選択される1種以上と、

残部CoおよびFeならびに不可避免的不純物からなり、

原子%で、下記の式（a）～（d）：

$$(a) \quad 0.1\% \leq TCR \leq 10\%$$

$$(b) \quad 5\% \leq TAM \leq 25\%$$

$$(c) \quad 13\% \leq TCR/2 + TAM + TNM \leq 25\%$$

$$(d) \quad 0 \leq Fe\% / (Fe\% + Co\%) \leq 0.80$$

[式中、

$$TCR = Ge\% + Ru\% + Rh\% + Pd\% + Re\% + Os\% + Ir\% + Pt\%$$

$$TAM = Sc\% + Y\% + \text{ランタノイドの合計}\% + Ti\% + Zr\% + Hf\% + V\% + Nb\% + Ta\% + Mo\% + W\% + B\% / 2、および$$

$$TNM = C\% + Al\% + Si\% + P\% + Cr\% + Mn\% + Ni\% / 3 + Cu\% / 3 + Zn\% + Ga\% + Sn\%]$$

を全て満たす、合金が提供される。

[0016] 本発明の他の一態様によれば、

原子%で、

Ge, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Ptを1種以上、Sc, Y, ランタノイド（原子番号57～71）、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Bを1種以上、残部Co, Feおよび不可避免的不純物からなり、下記の式（1）～（4）を全て満たすことを特徴とした、垂直磁気記録媒体における軟磁性膜層用合金が提供される。

$$(1) 0.1\% \leq TCR \leq 10\%$$

$$(2) 5\% \leq TAM \leq 25\%$$

$$(3) 13\% \leq TCR / 2 + TAM + TNM \leq 25\%$$

$$(4) 0 \leq Fe\% / (Fe\% + Co\%) \leq 0.80$$

ただし、

$$TCR = Ge\% + Ru\% + Rh\% + Pd\% + Re\% + Os\% + Ir\% + Pt\%$$

$$TAM = Sc\% + Y\% + \text{ランタノイドの合計}\% + Ti\% + Zr\% + Hf\% + V\% + Nb\% + Ta\% + Mo\% + W\% + B\% / 2$$

Bは、非晶質促進効果が他の元素の約2倍のため1/2で扱う。

$$TNM = C\% + Al\% + Si\% + P\% + Cr\% + Mn\% + Ni\% / 3 + Cu\% / 3 + Zn\% + Ga\% + Sn\%$$

Ni, Cuは飽和磁束密度の低下が他の元素の約1/3であるため1/3で扱う。

[0017] 本発明の好ましい態様によれば、

C、Al、Si、P、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、GaおよびSnから選択される1種以上をさらに含有する、上記の合金が提供される。

[0018] 本発明の他の好ましい態様によれば、上記合金からなるスパッタリングターゲット材が提供される。

[0019] 以上述べたように、本発明は、特に耐食性に優れた垂直磁気記録媒体用軟磁性合金、および、この合金の薄膜を作製するためのスパッタリングターゲット材を提供することが出来るという極めて優れた効果を奏するものである。

図面の簡単な説明

[0020] [図1] B s と溶出量に及ぼす添加元素の種類の影響について示す図である。

[図2] 溶出量に及ぼす添加元素量の種類の影響について示す図である。

[図3] 添加量と溶出量と B s との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に本発明を具体的に説明する。特段の明示が無いかぎり、本明細書において「%」は原子%を意味する。

[0022] 本発明による垂直磁気記録媒体における軟磁性膜層用合金は、G e、R u、R h、P d、R e、O s、I r および P t から選択される1種以上と、S c、Y、ランタノイド（原子番号57～71）、T i、Z r、H f、V、N b、T a、M o、W および B から選択される1種以上と、残部C o および F e ならびに不可避免的不純物からなり（comprising）、好ましくはこれらの元素および不可避免的不純物から実質的になり（consisting essentially of）、より好ましくはこれらの元素および不可避免的不純物のみからなる（consisting of）。

[0023] (a) $0.1\% \leq TCR \leq 10\%$

上記式中、 $TCR = Ge\% + Ru\% + Rh\% + Pd\% + Re\% + Os\% + Ir\% + Pt\%$ である。本発明におけるG e、R u、R h、P d、R e、O s、I r およびP t から選択される1種以上は、B s を著しく低下することなく、耐食性を大幅に増加させる必須の元素であり、その添加量の合計が0.1%未満では耐食性改善の効果が見られず、10%を超えると必要以上にB s を低下させてしまう。また、コスト高となってしまう。これらの元素の添加量は、好ましくは0.5～7%、より好ましくは1～5%である。また、元素の種類としてはG e 以外のものが好ましく、R u、R h およびP t がより好ましい。

[0024] (b) $5\% \leq TAM \leq 25\%$

上記式中、 $TAM = Sc\% + Y\% + \text{ランタノイドの合計}\% + Ti\% + Zr\% + Hf\% + V\% + Nb\% + Ta\% + Mo\% + W\% + B\% / 2$ である。ここ

で、Bは、非晶質促進効果が他の元素の約2倍のため1/2で扱う。本発明におけるSc、Y、ランタノイド（原子番号57～71）、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、WおよびBから選択される1種以上は非晶質性を高めるための必須の元素であり、その添加量の合計が5%未満では十分な非晶質性が得られず、25%を超えると必要以上にBsを低下させてしまう。これらの元素の添加量は、好ましくは10～23%、より好ましくは15～20%である。

[0025] (c) $13\% \leq TCR/2 + TAM + TNM \leq 25\%$

上記式中、 $TNM = C\% + Al\% + Si\% + P\% + Cr\% + Mn\% + Ni\% / 3 + Cu\% / 3 + Zn\% + Ga\% + Sn\%$ である。ここで、Ni、Cuは飽和磁束密度の低下が他の元素の約1/3であるため1/3で扱う。TCR、TAMおよびTNMに属する元素はいずれもBsを低下させる元素である。したがって、その合計量を規定する必要がある。TCR/2 + TAM + TNMが13%未満ではBsが高すぎ、近年のディスクに必要とされる軟磁性膜のBsより大きくなってしまい、25%を超えると十分なBsが得られない。これらの元素の添加量は、好ましくは15～23%、より好ましくは17～20%である。

[0026] (d) $0 \leq Fe\% / (Fe\% + Co\%) \leq 0.80$

本発明におけるCoおよびFeは強磁性を持たせるための必須元素であるが、 $Fe\% / (Fe\% + Co\%)$ が0.80を超えるとキュリー一点が著しく低下し、室温において十分なBsが得られない。この比率は、好ましくは0.30～0.70、より好ましくは0.40～0.65である。

実施例

[0027] 以下、本発明について実施例によって具体的に説明する。

通常、垂直磁気記録媒体における軟磁性膜層は、その成分と同じ成分のスパッタリングターゲット材をスパッタし、ガラス基板などの上に成膜し得られる。ここでスパッタにより成膜された薄膜は急冷されている。この点から、以下に示す実験AおよびBでは、供試材として、単ロール式の液体急冷装

置にて作製した急冷薄帯を用いている。これは実際にスパッタにより急冷され成膜された薄膜の、成分による諸特性への影響を、簡易的に液体急冷薄帯により評価したものである。

[0028] 次いで実験Cとして、実際にスパッタリングターゲット材を作製し、これをスパッタして作製した薄膜について評価した。

[0029] [急冷薄帯の作製条件]

所定の成分に秤量した30gの原料を、直径10mm×長さ40mm程度の水冷銅鑄型にて減圧Ar中でアーク溶解し、急冷薄帯を作製するための溶解母材とした。急冷薄帯の作製条件は、単ロール方式で、直径15mmの石英管中にこの溶解母材をセットし、出湯ノズル径を1mmとし、雰囲気圧61kPa、噴霧差圧69kPa、銅ロール（直径300mm）の回転数3000rpm、銅ロールと出湯ノズルのギャップ0.3mmにて出湯した。出湯温度は各溶解母材の溶け落ち直後とした。このようにして作製した急冷薄帯を供試材とし、飽和磁束密度（以下Bsと記す）と非晶質性を評価した。なお、Bsを算出する際の試料の体積は、電子天秤で測定した重量と組成比から計算した平均比重より算出した。平均比重は、試料を構成する元素の純物質としての比重を組成比率で平均したものである。

[0030] [急冷薄帯のBs]

VSM装置（振動試料型磁力計）にて、印加磁場1200kA/mで室温のBsを測定した。

[0031] [急冷薄帯の非晶質性の評価]

通常、非晶質材料のX線回折パターンを測定すると、回折ピークが見られず、非晶質特有のハローパターンとなる。また、完全な非晶質でない場合は、回折ピークは見られるものの、結晶材料と比較しピーク高さが低くなり、かつ、ハローパターンも見られる。そこで、下記の方法にて非晶質性を評価した。

[0032] ガラス板に両面テープで供試材を貼り付け、X線回折装置にて回折パターンを得た。このとき、測定面は急冷薄帯の銅ロール接触面となるように供試

材をガラス板に貼り付けた。X線源はCu-K α 線で、スキャンスピード4°/minで測定した。この回折パターンにハローパターンが確認できるものを○、全くハローパターンが見られないものを×として非晶質性の評価とした。

[0033] [急冷薄帯の耐食性の評価]

急冷薄帯を50mg秤量し、3質量%の硝酸溶液10mlに60min浸漬した。その後、FeおよびCoイオンの溶出量をICP法により測定した。なお溶出量の評価には、FeとCoの溶出イオンの合計量を試験した急冷薄帯の重量で除し、ppmに換算した値を用いた。

[0034] [スパッタリングターゲット材の作製]

所定の成分に秤量した5kgの母材を耐火物坩堝中で、減圧Ar下で誘導溶解した後、凝固させた。坩堝のサイズは、直径120mm、高さ150mmである。このインゴットの下部から、旋盤加工、ワイヤーカット加工、平面研磨加工にて、直径95mm、厚さ2mmのスパッタリングターゲット材を作製した。

[0035] [スパッタ膜の作製ならびにBsおよび非晶質性の評価]

チャンバー内を 1×10^{-4} Pa以下に真空排気し、純度99.99%のArガスを0.6Pa投入し、スパッタを行なった。薄膜は厚さ1mmのガラス基板上に500nmの厚さで生成させた。この薄膜試料について、急冷薄帯と同様にBsおよび非晶質性を評価した。なお、Bsを算出する際の試料の体積は、薄膜試料の面積とTEM装置にて観察した薄膜厚さにより算出した。

[0036] [スパッタ膜の耐食性評価]

作製したスパッタ膜をガラス板ごと10×25mmに切り出し、10質量%の硝酸溶液10mlに60min浸漬した。その後、FeおよびCoイオンの溶出量をICP法により測定した。なお溶出量の評価には、FeとCoの溶出イオンの合計量を試験に用いた水溶液の容積で除し、mg/lに換算した値を用いた。

[0037] まず初めに、添加元素の種類によるBsおよび耐食性への影響を検討するため、 $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_{78}-\text{Zr}_8-\text{B}_6-\text{M}_8$ (M=添加元素) を基本組成とし、種々の添加元素を添加した急冷リボンを評価した(実験A)。次に、TCRに属する元素の代表としてGe、RuおよびPt、比較としてTi、HfおよびWを選択し、添加量を変化させた急冷リボンにより、Bsおよび耐食性に及ぼすこれら元素の添加量の影響について評価した(実験B)。最後に、種々の元素の影響を評価するため、スパッタ膜によりBs、耐食性および非晶質性を評価した(実験C)。

[0038]

[表1]

表 1

No	添加元素	TCR (%)	TAM (%)	TNM (%)	TCR/2+TAM+TNM (%)	Bs/T	溶出量 (ppm)	非晶質性	備考
1	無添加	<u>0.0</u>	11.0	0.0	<u>11.0</u>	1.43	937	○	本 発 明 例
2	Ge	8.0	11.0	0.0	15.0	1.02	60	○	
3	Ru	8.0	11.0	0.0	15.0	1.17	1	○	
4	Rh	8.0	11.0	0.0	15.0	1.25	3	○	
5	Pd	8.0	11.0	0.0	15.0	1.31	5	○	
6	Re	8.0	11.0	0.0	15.0	1.15	8	○	
7	Os	8.0	11.0	0.0	15.0	1.19	4	○	
8	Ir	8.0	11.0	0.0	15.0	1.24	0	○	
9	Pt	8.0	11.0	0.0	15.0	1.31	0	○	
10	Sc	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	1.03	1011	○	比 較 例
11	Y	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.97	1149	○	
12	La	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.88	1112	○	
13	Ce	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.81	991	○	
14	Pr	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.79	1002	○	
15	Nd	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.85	923	○	
16	Sm	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.85	1104	○	
17	Gd	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.66	1008	○	
18	Tb	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.72	1052	○	
19	Dy	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.67	1093	○	
20	Er	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.78	950	○	
21	Yb	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.80	983	○	
22	Ti	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	1.04	3	○	
23	Hf	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	1.00	110	○	
24	V	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.92	23	○	
25	Nb	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.86	0	○	
26	Ta	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.88	1	○	
27	Mo	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.90	7	○	
28	W	<u>0.0</u>	19.0	0.0	19.0	0.84	1	○	
29	C	<u>0.0</u>	11.0	8.0	19.0	1.07	605	○	
30	Al	<u>0.0</u>	11.0	8.0	19.0	1.07	521	○	
31	Si	<u>0.0</u>	11.0	8.0	19.0	0.99	574	○	
32	P	<u>0.0</u>	11.0	8.0	19.0	1.02	624	○	
33	Cr	<u>0.0</u>	11.0	8.0	19.0	0.93	1	○	
34	Mn	<u>0.0</u>	11.0	8.0	19.0	1.10	830	○	
35	Ni	<u>0.0</u>	11.0	2.7	13.7	1.30	868	○	
36	Cu	<u>0.0</u>	11.0	2.7	13.7	1.25	485	○	
37	Zn	<u>0.0</u>	11.0	8.0	19.0	1.09	755	○	
38	Ga	<u>0.0</u>	11.0	8.0	19.0	1.08	808	○	
39	Sn	<u>0.0</u>	11.0	8.0	19.0	1.02	694	○	

注1) 表1の成分のFe%/(Fe%+Co%)は全て0.50

注2) 無添加の組成は (Co₅₀Fe₅₀)₈₈-Zr₈-B₈

注3) 比は比較例

注4) アンダーラインは本発明条件外

[表2]

表 2

No	添加元素	添加量 (%)	TCR (%)	TAM (%)	TNM (%)	TCR/2 + TAM + TNM (%)	Bs/T	溶出量 (ppm)	非晶質性	備考
1	無添加	0.0	<u>0.0</u>	12.0	8.0	20.0	1.07	866	○	比較例
2	Ge	0.1	0.1	12.0	8.0	20.1	1.06	350	○	本発明
3	Ge	2.0	2.0	12.0	8.0	21.0	0.97	152	○	
4	Ge	12.0	<u>12.0</u>	12.0	8.0	<u>26.0</u>	0.46	5	○	比較例
5	Ru	0.1	0.1	12.0	8.0	20.1	1.07	321	○	本発明
6	Ru	2.0	2.0	12.0	8.0	21.0	1.01	131	○	
7	Ru	12.0	<u>12.0</u>	12.0	8.0	<u>26.0</u>	0.68	0	○	比較例
8	Pt	0.1	0.1	12.0	8.0	20.1	1.07	296	○	本発明
9	Pt	2.0	2.0	12.0	8.0	21.0	1.05	124	○	
10	Pt	12.1	<u>12.0</u>	12.0	8.0	<u>26.0</u>	0.92	0	○	比較例
11	Ti	0.1	<u>0.0</u>	12.1	8.0	20.1	1.07	834	○	
12	Ti	2.0	<u>0.0</u>	14.0	8.0	22.0	0.97	545	○	
13	Ti	12.0	<u>0.0</u>	24.0	8.0	<u>32.0</u>	0.29	20	○	
14	Hf	0.1	<u>0.0</u>	12.1	8.0	20.1	1.06	852	○	
15	Hf	2.0	<u>0.0</u>	14.0	8.0	22.0	0.96	629	○	
16	Hf	12.0	<u>0.0</u>	24.0	8.0	<u>32.0</u>	0.23	98	○	
17	W	0.1	<u>0.0</u>	12.1	8.0	20.1	1.06	420	○	
18	W	2.0	<u>0.0</u>	14.0	8.0	22.0	0.92	400	○	
19	W	12.0	<u>0.0</u>	24.0	8.0	<u>32.0</u>	0.19	0	○	

注1) 表2の成分のFe% / (Fe% + Co%) は全て0.65

注2) 無添加の組成は (Co₃₆Fe₆₅)₇₈Ta₈-Bs-Mn₈

注3) アンダーラインは本発明条件外

[0040]

[表3]

表 3

No	成分組成 (a t %)			TCR (%)	TAM (%)	TNM (%)	TCR/2 + TAM + TNM (%)	Bs/T	溶出量 (mg/l)	非晶質性	備考
	Co	Fe	その他の組成								
1	21.5	64.5	1Rh-5Zr-7Cr-1C	1	5	8	13.5	0.95	1.5	○	本 発 明 例
2	65.6	16.4	5Pd-3W-5Ta-2Sc-3Cr	5	10	3	15.5	1.10	0.5	○	
3	36.5	36.5	1Re-18V-5Nb-3Ni	1	23	1	24.5	0.96	0.4	○	
4	53.9	23.1	70S-10Ti-5La-0.5Sn-0.5Al	7	15	1	19.5	1.09	0.9	○	
5	26.4	49.1	0.5Ir-8Ta-15V-1Ga	0.5	23	1	24.3	0.97	0.8	○	
6	47.4	31.6	4Re-3Ge-2V-8Hf-2P-2Si	7	10	4	17.5	1.25	0.3	○	
7	78.0	0.0	1Ir-4Ru-10Zr-5Mo-2Zn	5	15	2	19.5	0.95	0.2	○	
8	36.8	36.8	0.5Pt-10Zr-3Mo-10Y-3Cu	0.5	23	1	24.3	0.97	1.1	○	
9	43.5	43.5	1Rh-4Zr-7Cr-1C	1	<u>4</u>	8	<u>12.5</u>	1.70	41.2	×	比 較 例
10	35.3	35.3	0.5Pt-10Zr-6Mo-10Y-3Cu	0.5	<u>26</u>	1	<u>27.25</u>	0.40	1.0	○	
11	43.5	43.5	1Rh-5Zr-6Cr-1C	1	5	7	<u>12.5</u>	1.62	1.7	○	
12	8.6	<u>77.4</u>	1Rh-5Zr-7Cr-1C	1	5	8	13.5	0.11	1.8	○	
13	0.0	<u>86.0</u>	1Rh-5Zr-7Cr-1C	1	5	8	13.5	0.03	1.9	○	
14	26.6	49.4	8Ta-15V-1Ga	<u>0</u>	23	1	24	0.98	5.4	○	

注1) アンダーラインは本発明条件外

実験Aにおいては、 $(Co_{50}Fe_{50})_{78}-Zr_8-B_6-M_8$ (M=添加元素) を基本組成とした添加元素種類の影響 (添加量一定での評価) を表1に示す。すなわち、表1は様々な元素を添加した急冷薄帯の諸特性について示す。なお、無添加のものの組成は $(Co_{50}Fe_{50})_{86}-Zr_8-B_6$ であり、表1の成分の $Fe\% / (Fe\% + Co\%)$ は全て0.50である。

[0041] また、表1におけるBsと溶出量をプロットした図を図1に示す。図1はBsと溶出量に及ぼす添加元素種類の影響 (実験A) を示す。この図1より、溶出量が低く高い耐食性を有する添加元素のうち、Ru、Rh、Pd、Re、Os、IrおよびPtは比較的高いBsを確保できている。また、GeもTiおよびHfと同程度の効果を示している。一方、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWは溶出量が少ないが、Bs低下幅が大きい。さらに、そのほかの添加元素は耐食性改善の効果が小さい。なお、添加元素の添加量を一定としたこの実験Aでは、Tiを添加したものおよびHfを添加したものがGeを添加したものと同等の効果を示しているが、後述する添加量を変化さ

せた実験BではGeを添加したものほどの効果が得られていないことから、TiおよびHfはTCRに属する元素から除外している。

[0042] 次に、実験B (Co₃₅Fe₆₅)_(76-x)-Ta₈-B₈-Mn₈-M_x (M=添加元素) を基本組成とした添加元素量の影響を表2に示す。この表2は添加元素の添加量を変化させた急冷薄帯の諸特性を示している。なお、無添加のもの組成は(Co₃₅Fe₆₅)₇₆-Ta₈-B₈-Mn₈である。

[0043] 表2における各種元素の添加量と溶出量の関係を図2に示す。TCRに属するGe、RuおよびPtはわずかな添加量においても耐食性改善の効果が高い。一方、これに属さないTi、HfおよびWは、添加量とともに耐食性が改善するが、比較的多量の添加が必要であることがわかる。さらに、図3に表2における結果のBsと溶出量のプロットを示す。図3のとおり、Ge、RuおよびPtを添加した組成は他の添加元素と比較し、高いBsと低い溶出量が得られている。

[0044] 以上の実験AおよびBによりTCRに属する元素を添加した場合、その他の元素を添加した場合と比較し、Bsの低下幅を小さく抑制しながら、高い耐食性が得られることがわかった。次に、様々な組成において、TCRに属する元素を添加した組成と、添加していない組成で、スパッタリングターゲット材を作製し、これを用いたスパッタ薄膜の評価を実施した(実験C)。

[0045] 実験Cは、種々の元素の影響を評価するため、スパッタ膜により、Bs、耐食性および非晶質性を評価した。表3に示すように、様々な組成におけるスパッタ膜の諸特性を示す。No. 1~8は本発明例であり、No. 9~14は比較例である。比較例No. 9はTAMおよびTCR/2+TAM+TNMの値が低いためにBsが過度に高く、非晶質性に劣り、耐食性も悪い。比較例No. 10はTAM、TCR/2+TAM+TNMの値が高いために、Bsが低い。

[0046] 比較例No. 11はTCR/2+TAM+TNMが低いためにBsが過度に高い。比較例No. 12および13はFe含有量が高いために、Bsが低い。比較例No. 14はTCRを含有しないために耐食性が劣ることが分か

る。これに対して、本発明例No. 1～8はいずれも条件を満足し、Bsおよび耐食性に優れていることが分かる。

[0047] 以上述べたように、本発明により、低コストでしかもBsの低下を小さくしつつ、特に耐食性を大幅にアップすることを可能とした極めて優れた垂直磁気記録媒体における軟磁性膜層用合金、およびこの合金の薄膜を作製するためのスパッタリングターゲット材が提供される。

請求の範囲

[請求項1]

垂直磁気記録媒体における軟磁性膜層用合金であって、
Ge、Ru、Rh、Pd、Re、Os、IrおよびPtから選択される1種以上と、

Sc、Y、ランタノイド（原子番号57～71）、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、WおよびBから選択される1種以上と、

残部CoおよびFeならびに不可避免的不純物からなり、

原子%で、下記の式（a）～（d）：

$$(a) \quad 0.1\% \leq TCR \leq 10\%$$

$$(b) \quad 5\% \leq TAM \leq 25\%$$

$$(c) \quad 13\% \leq TCR/2 + TAM + TNM \leq 25\%$$

$$(d) \quad 0 \leq Fe\% / (Fe\% + Co\%) \leq 0.80$$

[式中、

$$TCR = Ge\% + Ru\% + Rh\% + Pd\% + Re\% + Os\% + Ir\% + Pt\%$$

$$TAM = Sc\% + Y\% + \text{ランタノイドの合計}\% + Ti\% + Zr\% + Hf\% + V\% + Nb\% + Ta\% + Mo\% + W\% + B\% / 2、および$$

$$TNM = C\% + Al\% + Si\% + P\% + Cr\% + Mn\% + Ni\% / 3 + Cu\% / 3 + Zn\% + Ga\% + Sn\%]$$

を全て満たす、合金。

[請求項2]

C、Al、Si、P、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、GaおよびSnから選択される1種以上をさらに含有する、請求項1に記載の合金。

[請求項3]

請求項1に記載の合金であって、

Ge、Ru、Rh、Pd、Re、Os、IrおよびPtから選択される1種以上と、

Sc、Y、ランタノイド（原子番号57～71）、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、WおよびBから選択される1種以上と、

残部C oおよびF eならびに不可避免的不純物のみからなり、

原子%で、下記の式 (a) ~ (d) :

$$(a) 0.1\% \leq TCR \leq 10\%$$

$$(b) 5\% \leq TAM \leq 25\%$$

$$(c) 13\% \leq TCR / 2 + TAM + TNM \leq 25\%$$

$$(d) 0 \leq Fe\% / (Fe\% + Co\%) \leq 0.80$$

[式中、

$$TCR = Ge\% + Ru\% + Rh\% + Pd\% + Re\% + Os\% + Ir\% + Pt\%$$

$$TAM = Sc\% + Y\% + \text{ランタノイドの合計}\% + Ti\% + Zr\% + Hf\% + V\% + Nb\% + Ta\% + Mo\% + W\% + B\% / 2、および$$

$$TNM = C\% + Al\% + Si\% + P\% + Cr\% + Mn\% + Ni\% / 3 + Cu\% / 3 + Zn\% + Ga\% + Sn\%]$$

を全て満たす、合金。

[請求項4]

請求項1に記載の合金であって、

Ge、Ru、Rh、Pd、Re、Os、IrおよびPtから選択される1種以上と、

Sc、Y、ランタノイド(原子番号57~71)、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、WおよびBから選択される1種以上と、

C、Al、Si、P、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、GaおよびSnから選択される1種以上と、

残部C oおよびF eならびに不可避免的不純物のみからなり、

原子%で、下記の式 (a) ~ (d) :

$$(a) 0.1\% \leq TCR \leq 10\%$$

$$(b) 5\% \leq TAM \leq 25\%$$

$$(c) 13\% \leq TCR / 2 + TAM + TNM \leq 25\%$$

$$(d) 0 \leq Fe\% / (Fe\% + Co\%) \leq 0.80$$

[式中、

$$TCR = Ge \% + Ru \% + Rh \% + Pd \% + Re \% + Os \% + Ir \% + Pt \%$$

$$TAM = Sc \% + Y \% + \text{ランタノイドの合計}\% + Ti \% + Zr \% + Hf \% + V \% + Nb \% + Ta \% + Mo \% + W \% + B \% / 2、および$$

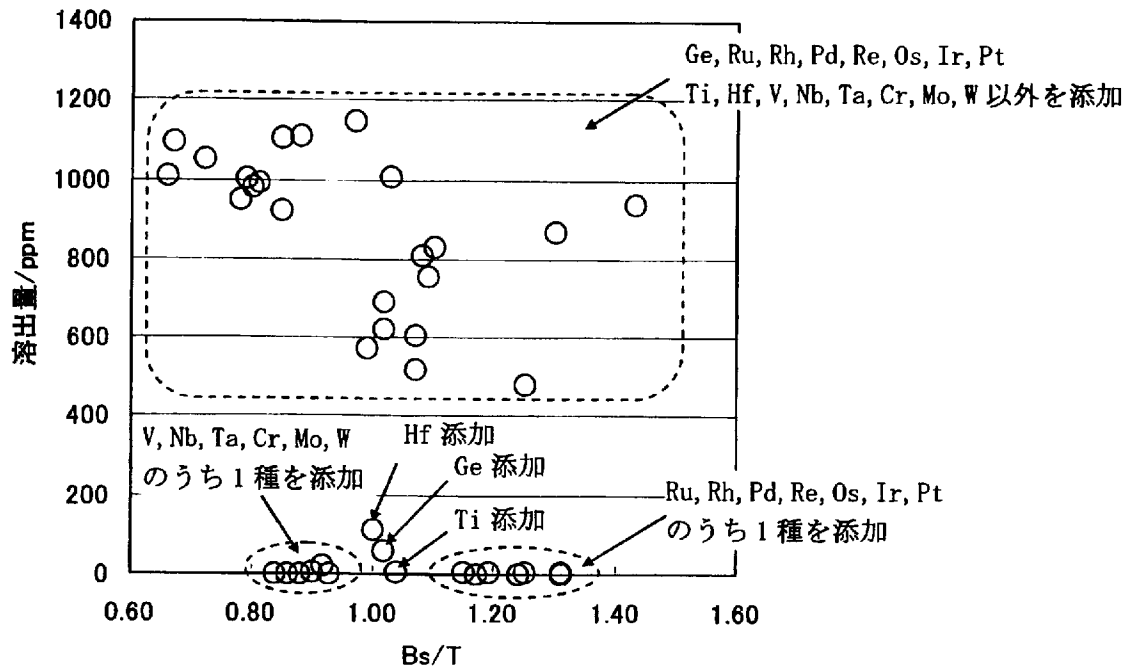
$$TNM = C \% + Al \% + Si \% + P \% + Cr \% + Mn \% + Ni \% / 3 + Cu \% / 3 + Zn \% + Ga \% + Sn \%]$$

を全て満たす、合金。

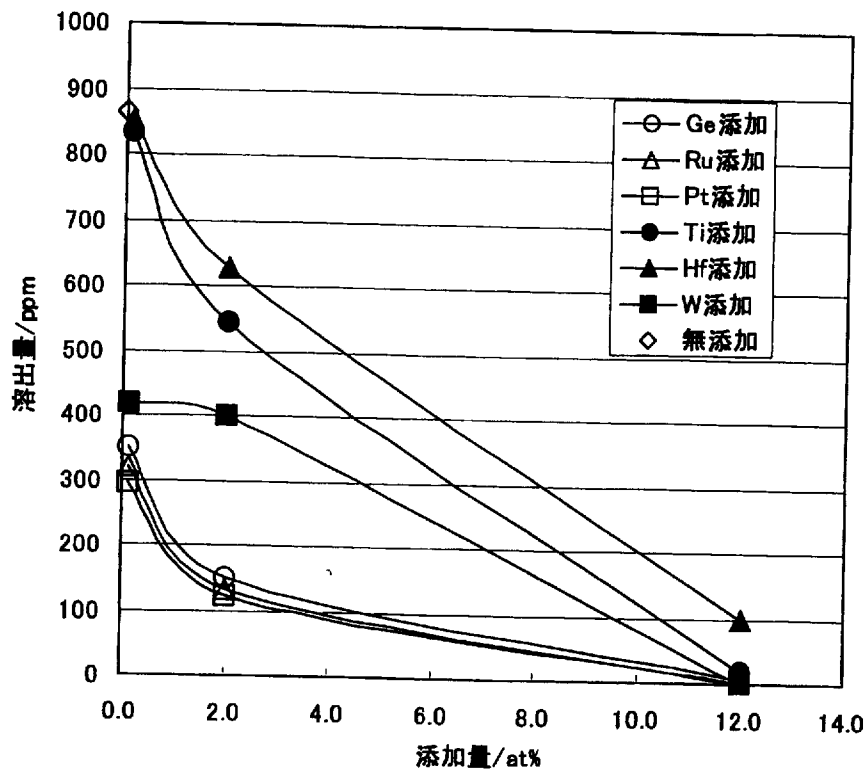
[請求項5]

請求項1～4のいずれか一項に記載の軟磁性膜層用合金からなるスパッタリングターゲット材。

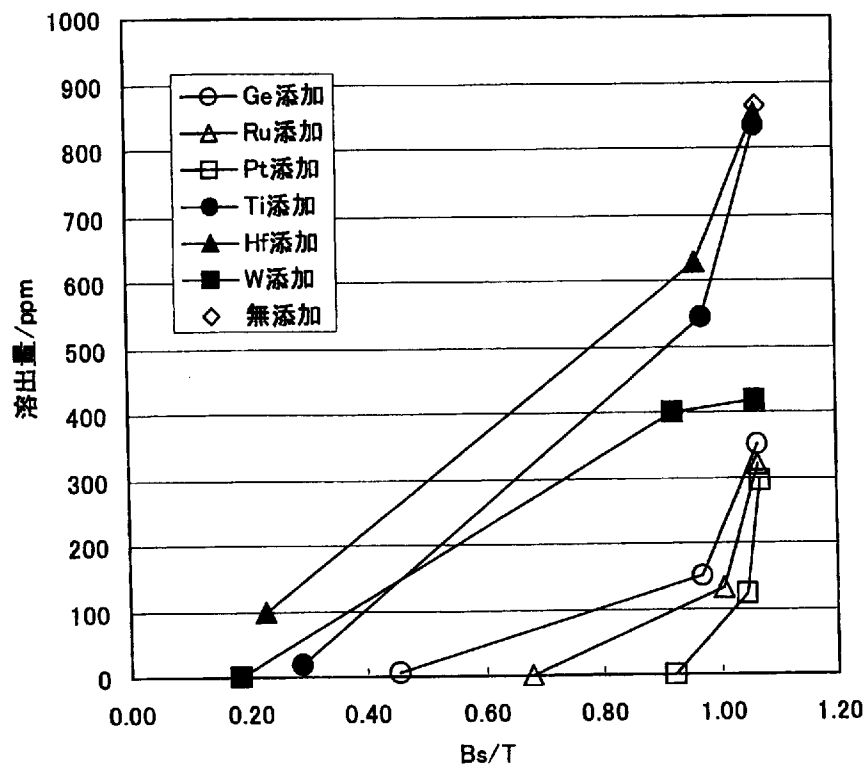
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C45/04(2006.01)i, C22C45/02(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, G11B5/667
(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)
C22C45/04, C22C45/02, C23C14/34, G11B5/667, 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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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 2012-169021 A (Sanyo Special Steel Co., Ltd.), 06 September 2012 (06.09.2012), claims; paragraph [0001]; paragraph [0030], table 1, no.5 & WO 2012/111568 A1 & TW 201239922 A	1-5
A	JP 2001-312815 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 09 November 2001 (09.11.2001), entire text (Family: none)	1-5

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

01 May, 2014 (01.05.14)

Date of mailing of the international search report

13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053312

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 59-182938 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 17 October 1984 (17.10.1984), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 8-77544 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 22 March 1996 (22.03.1996), entire text & DE 19523753 A1	1-5
A	JP 58-164747 A (Allied Corp.), 29 September 1983 (29.09.1983), entire text & US 4439253 A & EP 88244 A1 & DE 3368445 D & CA 1222648 A	1-5
A	JP 59-90219 A (TDK Corp.), 24 May 1984 (24.05.1984), entire text (Family: none)	1-5

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C22C45/04(2006.01)i, C22C45/02(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, G11B5/667(2006.01)i, G11B5/851(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C22C45/04, C22C45/02, C23C14/34, G11B5/667, G11B5/851</p>														
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年</p>														
<p>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）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-169021 A（山陽特殊製鋼株式会社）2012.09.06, 【特許請求の範囲】, 【0001】, 【0030】【表1】No.5 & WO 2012/111568 A1 & TW 201239922 A</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-312815 A（昭和電工株式会社）2001.11.09, 全文（ファミリーなし）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 59-182938 A（住友特殊金属株式会社）1984.10.17, 全文（ファミリーなし）</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			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 2012-169021 A（山陽特殊製鋼株式会社）2012.09.06, 【特許請求の範囲】, 【0001】, 【0030】【表1】No.5 & WO 2012/111568 A1 & TW 201239922 A	1-5	A	JP 2001-312815 A（昭和電工株式会社）2001.11.09, 全文（ファミリーなし）	1-5	A	JP 59-182938 A（住友特殊金属株式会社）1984.10.17, 全文（ファミリーなし）	1-5
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 2012-169021 A（山陽特殊製鋼株式会社）2012.09.06, 【特許請求の範囲】, 【0001】, 【0030】【表1】No.5 & WO 2012/111568 A1 & TW 201239922 A	1-5												
A	JP 2001-312815 A（昭和電工株式会社）2001.11.09, 全文（ファミリーなし）	1-5												
A	JP 59-182938 A（住友特殊金属株式会社）1984.10.17, 全文（ファミリーなし）	1-5												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.05.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>13.05.2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>岸 智之</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>	<p>4K 4427</p>												

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
A	JP 8-77544 A (富士電機株式会社) 1996. 03. 22, 全文 & DE 19523753 A1	1-5
A	JP 58-164747 A (アライド・コーポレーション) 1983. 09. 29, 全文 & US 4439253 A & EP 88244 A1 & DE 3368445 D & CA 1222648 A	1-5
A	JP 59-90219 A (ティーディーケー株式会社) 1984. 05. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-5