明　細　書

発明の名称 ：

磁気記録媒体用軟磁性合金およびスパッタリングターゲット材並びに磁気記録媒体

関連出願の相互参照

[0001] この出願は、２０１０年８月２４日に出願された日本国特許出願２０１０－１８６８７６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層膜として用いるＣｏ－（Ｚｒ，Ｈｆ）－Ｂ系合金およびスパッタリングターゲット材並びに磁気記録媒体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いる。例えば、従来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。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ＣｏＣｒＰｔ－SiO_2系合金が用いられている。

[0004] 一方、従来の軟磁性膜層には、強磁性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、高飽和磁束密度、高耐食性、高硬度など様々な特性が付加的に要求される。例えば特開２００８－２６０９７０号公報（特許文献１）に開示されているように、耐食性の高い強磁性元素であるＣｏをベースとし、非晶質性を高めるためにＺｒをはじめとした

非晶質化促進元素が添加されたものが用いられている。

[0005] また、特開２００８－２９９９０５号公報（特許文献２）に開示されているように、Ｆｅを添加することにより高い飽和磁束密度を得ており、Ｂを添加することにより高い硬度を得ている。更に近年では、従来から要求されてきた上記特性のほか、低い保磁力を有する軟磁性膜用合金が要求されるようになってきた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００８－２６０９７０号公報

特許文献2：特開２００８－２９９９０５号公報

発明の概要

[0007] 本発明者らは、今般、垂直磁気記録媒体の軟磁性膜用合金の保磁力に及ぼす合金元素の影響について詳細に検討した結果、Ｚｒ，ＨｆおよびＢ量を所定の範囲とすることで、垂直磁気記録媒体用の低保磁力軟磁性合金が得られることを見出した。さらに、現在、垂直磁気記録媒体用軟磁性合金は、高い飽和磁束密度を得るための元素として、Ｆｅを２５％から６０％近くまで含むものが主流として用いられていることから、必須元素としてＦｅが多用されてきたが、このＦｅ添加が保磁力を大幅に増大させてしまうことをも見出した。

[0008] したがって、本発明の目的は、低い保磁力、高非晶質性、高耐食性および高硬度を有する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を提供することである。

[0009] 本発明の一つの態様によれば、ａｔ．％で、

ＺｒおよびＨｆの１種または２種：合計で６～２０％、

Ｂ：１～２０％

Ｔｉ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｗ，Ｎｉ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐの１種または２種以上：合計０～７％

を含み、残部Ｃｏおよび／またはＦｅならびに不可避的不純物よりなり、か

つ、下記式：

$$6 \leqq 2 \times (Zr\% + Hf\%) - B\% \leqq 16, \text{および}$$

$$0 \leqq Fe\% / (Fe\% + Co\%) < 0.20$$

を満たす、磁気記録媒体用軟磁性合金が提供される。

[0010] 本発明の別の一態様によれば、前記合金で製造された、スパッタリングターゲット材が提供される。

[0011] 本発明のさらに別の一態様によれば、前記合金で製造された軟磁性膜層を備えた、磁気記録媒体が提供される。

発明を実施するための形態

[0012] 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ａｔ．%を意味するものとする。

[0013] 本発明による合金は、ａｔ．%で、ＺｒおよびＨｆの１種または２種を合計で６～２０%、Ｂを１～２０%、Ｔｉ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｗ，Ｎｉ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐの１種または２種以上を合計０～７%を含み（comprising）、残部Ｃｏおよび／またはＦｅならびに不可避的不純物よりなり、好ましくはこれらの元素から実質的になり（consisting essentially of）、より好ましくはこれらの元素のみからなる（consisting of）。この合金は、下記式：

$$6 \leqq 2 \times (Zr\% + Hf\%) - B\% \leqq 16, \text{および}$$

$$0 \leqq Fe\% / (Fe\% + Co\%) < 0.20$$

をさらに満たすものである。

[0014] 本発明による合金は、ＺｒおよびＨｆの１種または２種を合計で６～２０%、好ましくは１０～１５%、含有する。本発明の合金においてＺｒおよびＨｆは非晶質性を改善する効果があるとともに、Ｂ添加量との相関を最適化することにより、低い保磁力を得るための必須元素であり、Ｂ添加量が６%未満では十分な非晶質性、低保磁力が得られず、また、２０%を超えると十分な飽和磁束密度が得られない。

[0015] 本発明による合金は、Ｂを１～２０%、好ましくは５～１５%、含有する

。本合金においてＢは非晶質性を改善する効果があるとともに、ＺｒやＨｆの添加量との相関を最適化することにより、低い保磁力を得るための必須元素である。Ｂ添加量が１％未満では十分な非晶質性および低保磁力が得られず、２０％を超えると十分な飽和磁束密度が得られない。また、Ｂは硬度を増大させる効果も有する。

[0016] 本発明による合金は、Ｚｒ，Ｈｆ，Ｂ添加量を下記式：

６≦２×（Ｚｒ％＋Ｈｆ％）－Ｂ％≦１６、

好ましくは、８≦２×（Ｚｒ％＋Ｈｆ％）－Ｂ％≦１４、

より好ましくは、９≦２×（Ｚｒ％＋Ｈｆ％）－Ｂ％≦１２、

を満たす範囲とすることにより、低い保磁力が得られる。これらの範囲外では保磁力が増大してしまう。これらは保磁力に及ぼす添加元素の影響を詳細に検討し、Ｚｒ％＋Ｈｆ％の添加量の２倍にしたがってＢの添加量を増加させていくことにより、低い保磁力を示す領域があることを明らかにした結果、得られた式である。

[0017] 本発明による合金は任意成分としてＦｅを含むものであってよく、その場合には、下記式：

０＜Ｆｅ％／（Ｆｅ％＋Ｃｏ％）＜０．２０

好ましくは、０＜Ｆｅ％／（Ｆｅ％＋Ｃｏ％）＜０．１０

より好ましくは、０＜Ｆｅ％／（Ｆｅ％＋Ｃｏ％）＜０．０５

を満たす範囲とする。本合金においてＦｅは飽和磁束密度を増加させる効果があるが、上記式の割合を超えて添加すると保磁力を増大させてしまう。なお、Ｆｅは任意成分であることからＦｅ添加量は０％（すなわちＦｅ無添加）であることができ、これが最も好ましい。

[0018] 本発明による合金は、任意成分としてＴｉ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｗ，Ｎｉ，Ａｌ，ＳｉおよびＰの１種または２種以上を合計７％以下、好ましくは２％以下、より好ましくは１．５％以下含むものであってよい。本発明の合金において、Ｔｉ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｗ，Ｎｉ，Ａｌ，ＳｉおよびＰはいずれも僅かではあるが保磁力を下げる効果がある。しか

しながら、７％を超えて添加すると飽和磁束密度が低下する。なお、これらの元素は任意成分であることからその添加量は０％であることができる。

実施例

[0019] 以下、本発明について実施例によって具体的に説明する。

[0020] 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リングしてガラス基板などの上に成膜することにより得られる。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。これに対し、本発明では実施例および比較例の供試材として、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た。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するためである。

[0021] 急冷薄帯の作業条件は以下のとおりとした。まず、表１の成分に秤量した原料３０ｇを径１０ｍｍ、高さ４０ｍｍ程度の水冷銅鋳型にて減圧Ａｒ中でアーク溶解し、急冷薄帯の溶解母材とした。急冷薄帯の作製条件は、単ロール方式で、径１５ｍｍの石英管中にこの溶解母材にセットし、出湯ノズル径を１ｍｍとし、雰囲気圧６１ｋＰａ、噴霧差圧６９ｋＰａ、銅ロール（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。また、溶解母材の溶け落ち直後に出湯した。このようにして作製した急冷薄帯を供試材とし、以下の項目を評価した。

[0022] 評価１：保持力

振動試料型の保磁力メータにおいて、試料台に両面テープで急冷リボンを貼り付け、初期印加磁場１４４ｋＡ／ｍにて急冷薄帯の保磁力を測定した。保磁力が５０Ａ／ｍ以下を○、５０Ａ／ｍを超え１００Ａ／ｍ以下を△、１００Ａ／ｍを超えるものを×と評価した。

[0023] 評価２：飽和磁束密度

ＶＳＭ装置（振動試料型磁力計）において、印加磁場１２００ｋＡ／ｍで急冷薄帯の飽和磁束密度を測定した。供試材の重量は１５ｍｇ程度であった。０．５Ｔ以上を○、０．５Ｔ未満を×として評価した。

[0024] 評価３：非晶質性

急冷薄帯の非晶質性の評価としては、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。

[0025] 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－Ｋα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。

[0026] 評価４：耐食性

ガラス板に両面テープで供試材を貼り付け、５％ＮａＣｌの食塩水で、温度が３５℃、噴霧時間１６時間の条件の下で塩水噴霧試験を行うことにより、急冷薄帯の耐食性を評価とした。具体的には、全面発錆したものを×、一部発錆したものを○と評価した。

[0027] 評価５：硬度

急冷リボンを縦に樹脂埋め研磨し、ビッカース硬度計にて急冷薄帯のビッカース硬度を測定した。測定荷重は５０ｇで１０点測定しその平均で評価した。具体的には、８００ＨＶ以上を○、８００ＨＶ未満を×と評価した。圧痕のサイズは１０μｍ程度であった。

[0028] 結果：

表１に示される成分組成の各供試材Ｎｏ．１～１９について、表２に示される結果が得られた。

[表1]

表 1

No	成分組成 (at%)						2×(Zr%+Hf%)−B%	Fe%/(Fe%+Co%)
	Zr	Hf	B	Fe	Co	その他		
1	0	6	6	0	残部	Ti:5, Cr:1, Ta:1	6	0.000
2	8	0	1	0	残部	V:1, Al:1	15	0.000
3	8	0	4	0	残部	Nb:1	12	0.000
4	8	0	6	0	残部	P:0.5, W:1	10	0.000
5	8	0	8	0	残部	W:1	8	0.000
6	8	0	10	0	残部	—	6	0.000
7	5	5	11	0	残部	—	9	0.000
8	10	5	16	0	残部	—	14	0.000
9	8	0	8	4	残部	Si:1	8	0.048
10	8	0	8	8	残部	Ni:1, Mo:1	8	0.095
11	8	0	8	16	残部	—	8	0.190
12	0	5	1	0	残部	—	9	0.000
13	16	5	16	0	残部	Ta:1	26	0.000
14	10	5	12	0	残部	—	18	0.000
15	8	0	12	0	残部	—	4	0.000
16	0	6	0	0	残部	—	12	0.000
17	10	5	21	0	残部	Si:0.5	9	0.000
18	8	0	8	20	残部	—	8	0.238
19	10	5	16	0	残部	Nb:4, P:4	14	0.000

注) アンダーラインは本発明条件外

[0029]

[表2]

表 2

No	保磁力	飽和磁束密度	非晶質性	耐食性	硬度	備考
1	△	○	○	○	○	本発明例
2	△	○	○	○	○	
3	○	○	○	○	○	
4	○	○	○	○	○	
5	△	○	○	○	○	
6	△	○	○	○	○	
7	○	○	○	○	○	
8	△	○	○	○	○	
9	△	○	○	○	○	
10	△	○	○	○	○	
11	△	○	○	○	○	
12	×	○	×	○	○	比較例
13	×	×	○	○	○	
14	×	○	○	○	○	
15	×	○	○	○	○	
16	×	○	×	○	×	
17	○	×	○	○	○	
18	×	○	○	○	○	
19	○	×	○	○	○	

表１および表２に示す、Ｎｏ．１～１１は本発明例であり、Ｎｏ．１２～１９は比較例である。

[0030] 表１および表２に示すように、比較例Ｎｏ．１２は、成分組成であるＨｆ

含有量が低いために、保磁力の値が高く、かつ十分な非晶質性が得られない。比較例Ｎｏ．１３は、成分組成であるＺｒとＨｆの合計含有量が高く、かつ成分組成に係る式（１）の２×（Ｚｒ％＋Ｈｆ％）－Ｂの値が高いために、保磁力の値が高く、かつ飽和磁束密度が劣る。比較例Ｎｏ．１４は、成分組成に係る式（１）の２×（Ｚｒ％＋Ｈｆ％）－Ｂの値が高いために、保磁力が劣る。

[0031] 比較例Ｎｏ．１５は、成分組成に係る式（１）の２×（Ｚｒ％＋Ｈｆ％）－Ｂの値が低いために、保磁力が劣る。比較例Ｎｏ．１６は、成分組成であるＢが含有量しないために、保磁力の悪く、かつ十分な非晶質性が得られないし、硬度が低い。比較例Ｎｏ．１７は、成分組成であるＢの含有量が高いために、飽和磁束密度が悪い。比較例Ｎｏ．１８は、成分組成に係る式（２）のＦｅ％（Ｆｅ％＋Ｃｏ％）の値が高いために、保磁力が悪い。比較例Ｎｏ．１９は、成分組成であるＮｂとＰの合計量が高いために、飽和磁束密度が悪い。

[0032] これに対し、本発明例であるＮｏ．１～１１は、いずれも本発明の条件を満足していることから、飽和磁束密度、非晶質性、耐食性および硬度の各性能について優れていることが分かる。本発明例Ｎｏ．１、２、５、６および８～１２は、保磁力がやや劣るが、全体的には優れた性能を有する。

[0033] 次に、スパッタリングターゲット材の製造方法の例を示す。Ｎｏ．５の組成に秤量した溶解原料を、減圧Ａｒガス雰囲気の耐火物坩堝内で誘導加熱溶解した後、坩堝下部の直径８ｍｍのノズルより出湯し、Ａｒガスによりアトマイズした。このガスアトマイス粉末を原料粉末として、炭素鋼製の直径２５０ｍｍ、長さ１００ｍｍのカプセル内に充填、真空脱気封入した。この粉末充填ビレットを、成形温度１０００℃、成形圧力１４７ＭＰａ、成形時間５時間の条件でＨＩＰ成形した。このＨＩＰ体から、機械加工により直径１８０ｍｍ、厚さ７ｍｍのスパッタリングターゲット材を作製した。このスパッタリングターゲット材は割れや欠けもなく製造可能であった。

[0034] 以上のように、本発明によれば、低い保磁力、高非晶質性、高耐食性およ

び高硬度を有する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を提供することが出来る。

請求の範囲

[請求項1] ａｔ．％で、

ＺｒおよびＨｆの１種または２種：合計で６～２０％、

Ｂ：１～２０％

Ｔｉ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｗ，Ｎｉ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐの１種または２種以上：合計０～７％、

を含み、残部Ｃｏおよび／またはＦｅならびに不可避的不純物よりなり、かつ、下記式：

６≦２×（Ｚｒ％＋Ｈｆ％）－Ｂ％≦１６、および

０≦Ｆｅ％／（Ｆｅ％＋Ｃｏ％）＜０．２０

を満たす、磁気記録媒体用軟磁性合金。

[請求項2] 前記合金が、ａｔ．％で、

ＺｒおよびＨｆの１種または２種：合計で６～２０％、

Ｂ：１～２０％、

Ｔｉ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｗ，Ｎｉ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐの１種または２種以上：合計０～７％、

残部Ｃｏおよび／またはＦｅならびに不可避的不純物

のみからなる、請求項１に記載の合金。

[請求項3] Ｆｅの添加量が下記式：

０＜Ｆｅ％／（Ｆｅ％＋Ｃｏ％）＜０．２０

を満たす、請求項１に記載の合金。

[請求項4] 前記合金が、Ｔｉ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｗ，Ｎｉ，Ａｌ，ＳｉおよびＰの１種または２種以上を合計で０％を超えて７％以下含む、請求項１に記載の磁気記録媒体用軟磁性合金。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか一項に記載の合金で製造された、スパッタリングターゲット材。

[請求項6] 請求項１～４のいずれか一項に記載の合金で製造された軟磁性膜層を備えた、磁気記録媒体。