

明 細 書

発明の名称：

磁気記録用軟磁性合金及びスパッタリングターゲット材並びに磁気記録媒体

技術分野

[0001] 本発明は、磁気記録媒体における軟磁性薄膜層用アモルファス合金及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。

背景技術

[0002] 近年、垂直磁気記録の進歩は著しく、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。このような状況下、従来普及していた面内磁気記録媒体により、更なる高記録密度が実現可能な垂直磁気記録方式が実用化されている。ここで、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。

[0003] そこで、最近では10kG程度の比較的小さい磁性(Bs)の合金組成を持つ軟磁性薄膜が使用されつつある。例えば、特開2011-181140号公報(特許文献1)に開示されているように、軟磁性膜としてFe-Co系合金中にアモルファス性と結晶化温度を高めるための最適な元素としてNb及び/又はTaとBとを選択し、アモルファス性が高く、かつ高い結晶化温度を有する磁気記録媒体に用いられるFe-Co系合金軟磁性膜が提案されている。

[0004] また、特開2011-86356号公報(特許文献2)に開示されているように、下地層の飽和磁束密度(Ms)を高めつつ、中間層の核発生を抑制する効果を維持することによって、優れたオーバーライト(OW)特性を得ることを可能とした垂直磁気記録媒体、並びにそのような垂直磁気記録媒体を備えた磁気記録再生装置が提案されている。

[0005] また、特開2008-299905号公報(特許文献3)に開示されてい

るように、飽和磁束密度、非晶質性、耐候性に優れた垂直磁気記録媒体における軟磁性膜層用合金が提案されている。しかし、その合金の成分組成はZr, Hf, Nb, TaにAl, Crを含有させたFeCo系合金であって、FeCo系合金に主成分とするMo及びWを含有させたものではない。

[0006] また、特開2011-208265号公報（特許文献4）や特開2011-214039号公報（特許文献5）には、磁気記録媒体や光磁気（MO）記録媒体の製造に利用され、高い磁場透過率（PTF）を有するスパッタリングターゲットの製造方法において、Fe, Co及び／又はNiを主成分とし、これに主成分以外の1つの元素を含む粉末原料を熱間で成形し、冷却したターゲットの製造方法や、さらに機械加工した後熱処理し、透過率を低減したターゲットの製造方法が提案されている。この方法に係る成分組成は、いずれもMo及びWの含有量が低いためにBsが高すぎ、本発明が特徴とする10kG以下の小さいBsを有する組成とは異なる。

[0007] また、特開2012-48767号公報（特許文献6）には、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系合金及びスパッタリングターゲット材並びに磁気記録媒体が提案されている。しかし、この特許文献はZr及びHfの合計含有量を5at%以上と高い成分組成を対象としたものである。

[0008] さらに、特開2012-108997号公報（特許文献7）には、垂直磁気記録媒体における軟磁性層膜として用いるCo-(Ti, Zr, Hf)系合金及びスパッタリングターゲット材並びに磁気記録媒体が提案されている。しかし、この合金成分の場合も、上記特許文献6と同様に、Ti, Zr及びHfの合計含有量が5at%以上と高い成分組成を対象としたものである。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2011-181140号公報

特許文献2：特開2011-86356号公報

特許文献3：特開2008-299905号公報

特許文献4：特開2011-208265号公報

特許文献5：特開2011-214039号公報

特許文献6：特開2012-48767号公報

特許文献7：特開2012-108997号公報

発明の概要

[0010] その一方で、このようにTaやNbを10%を超えて多量に添加したスパッタリングターゲットや、Ti, Zr, Hfのような元素を5%以上を超えて多量に添加したスパッタリングターゲットでは、スパッタリングターゲットを使用、すなわち、スパッタリング中にスパッタリングターゲットが割れる現象が起きることがある。その理由は明確ではないが、スパッタリング中にはスパッタリングターゲットのスパッタされる面では数百度から1000℃を超えると推定されるように加熱される一方、反対側の面はスパッタリング装置の冷却板に密着しており、常温に維持されているように、スパッタリングターゲットの厚みの中に大きな熱勾配を有すると共に、スパッタリングが数秒単位でオンオフが繰り返されるような、厳しい熱環境が割れの原因と推定される。このような熱環境下でも割れないスパッタリングターゲットの特性を、「耐サーマルショック性」と呼ぶことにする。

[0011] 本発明者らは、上述した問題を解消するために鋭意開発を進めた結果、MoWはFeCoに固溶度を有し、それ故生成する金属間化合物量が低減すること、及びFeCo固溶体にMoWが固溶して熱膨張率が金属間化合物に近づくことにより、耐サーマルショック性が改善されることを見出し発明に至った。

[0012] したがって、本発明の目的は、耐サーマルショック性に優れた軟磁性合金及びそのスパッタリングターゲット材を提供することにある。

[0013] 本発明の一態様によれば、at. %比で、 $100\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Co})$ が0～70であり、かつ、at. %で、
(A) Mo及びWからなる群から選択される1種又は2種を10～30%、

(B) T i , Z r 及び H f からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 5 %、

(C) V , N b 及び T a からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 0. 5 %、

(D) N i 及び M n からなる群から選択される 1 種又は 2 種を 0 ~ 3 0 %、

(E) C r , A l 及び C u からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 1 0 %、

(F) S i , G e , P , B 及び C からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 1 0 %

含有し、残部 C o 及び不可避免的不純物からなる、磁気記録用軟磁性合金が提供される。

[0014] 本発明の別の態様によれば、本発明の磁気記録用軟磁性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。

[0015] 本発明の更に別の態様によれば、本発明の磁気記録用軟磁性合金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

[0016] 本発明の磁気記録用軟磁性合金について以下に具体的に説明する。なお、特段の明示がないかぎり含有量 (%) は a t . % を意味するものとする。

[0017] 本発明の磁気記録用軟磁性合金は、a t . % 比で、 $100\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Co})$ が 0 ~ 7 0 であり、かつ、a t . % で、(A) M o 及び W からなる群から選択される 1 種又は 2 種を 1 0 ~ 3 0 %、(B) T i , Z r 及び H f からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 5 %、(C) V , N b 及び T a からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 0. 5 %、(D) N i 及び M n からなる群から選択される 1 種又は 2 種を 0 ~ 3 0 %、(E) C r , A l 及び C u からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 1 0 %、(F) S i , G e , P , B 及び C からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 1 0 % 含有し、残部 C o 及び不可避免的不純物からなる (comprising) ものであり、典型的にはこれらの元素のみから実質的になる (consisting

essentially of) 又はのみからなる (consisting of)。

[0018] 本発明の軟磁性合金は、a t. %比で、 $100\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Co})$ が0～70である。Fe及び／又はCoは、軟磁性材料を得るための元素である。しかし、a t. %比で、70を超えると耐食性が劣化することから、その上限を70とした。

[0019] 本発明の軟磁性合金は、(A) Mo及びWからなる群から選択される1種又は2種を10～30%含有する。これらの(A)群の元素は、Co合金において非晶質化(アモルファス化性)を確保するための元素であり、(A)群元素の合計含有量が10%未満では磁性が高すぎ、また、30%を超えると非磁性となることから、その範囲を10～30%とした。

[0020] 本発明の軟磁性合金は、任意成分として、(B) Ti, Zr及びHfからなる群から選択される1種又は2種以上を5%未満含有してもよく、好ましくは1～5%未満とする。これらの(B)群の元素は、耐サーマルショック性を改善する元素である。しかし、(B)群元素を5%以上含有すると耐サーマルショック性が低下することから、その上限を5%未満とした。

[0021] 本発明の軟磁性合金は、任意成分として、(C) V, Nb及びTaからなる群から選択される1種又は2種以上を0.5%未満含有してもよく、好ましくは0.1～0.5%未満とする。これらの(C)群の元素は、(B)群の元素と同様に、耐サーマルショック性を改善する元素である。しかし、(C)群元素を0.5%以上含有すると耐サーマルショック性が低下することから、その上限を0.5%未満とした。

[0022] 本発明の軟磁性合金は、任意成分として、(D) Ni及びMnからなる群から選択される1種又は2種を30%以下含有してもよく、好ましくは5～30%とする。これらの(D)群の元素は、Co合金において飽和磁束密度を調整するための元素であり、その合計含有量が30%を超えると磁性が低下することから、その上限を30%とした。

[0023] 本発明の軟磁性合金は、任意成分として、(E) Cr, Al及びCuからなる群から選択される1種又は2種以上を10%以下含有してもよく、好ま

しくは1～10%とする。これらの(E)群の元素は、Co合金において耐食性を向上するための元素である。しかし、(E)群元素の合計含有量が10%を超えると耐サーマルショック性が低下することから、その上限を10%とした。

[0024] 本発明の軟磁性合金は、任意成分として、(F)Si, Ge, P, B及びCからなる群から選択される1種又は2種以上を10%以下含有してもよく、好ましくは1～10%とする。これらの(F)群の元素は、アモルファス性を改善する元素である。しかし、(F)群元素の合計含有量が10%を超えると耐サーマルショック性が低下することから、その上限を10%とした。

[0025] 上述した磁気記録用軟磁性合金を用いて、磁気記録用軟磁性合金からなる(made of)スパッタリングターゲット材を提供することができる。また、この磁気記録用軟磁性合金を用いて、磁気記録用軟磁性合金を備えた磁気記録媒体を提供することができる。こうして、耐サーマルショック性に優れたスパッタリングターゲット材を用いて磁気記録媒体を好ましく製造することができる。

実施例

[0026] 以下、本発明に係る合金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薄膜は、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。これに対し、本発明では実施例及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。

[0027] 急冷薄帯の作製条件

表1～表3に示す成分組成に秤量した原料30gを内径が10mmで深さが40mm程度の水冷銅型に挿入して減圧したAr雰囲気中でアーク溶解し

て凝固させ、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、内径15mmの石英管中にてこの溶解母材をセットし、出湯ノズルの内径を1mmとし、雰囲気圧を61kPa、噴霧差圧を69kPa、銅ロール（径30mm）の回転数を3000rpm、銅ロールと出湯ノズルのギャップを0.3mmにして溶解母材を溶解後出湯した。出湯温度は各溶解母材の溶け落ち直後の温度とした。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。

[0028]

急冷薄帯の飽和磁束密度の評価

急冷薄帯の飽和磁束密度(Bs)の評価としては、VSM装置(振動試料型磁力計)にて、印加磁場1200kA/m、供試材の重量は15mg程度で飽和磁束密度を測定した。

[0029]

急冷薄帯の構造

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、結晶材料と比較して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の評価とした。

[0030]

非晶質性の評価

非晶質性の評価としては、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貼り付けた。X線源はCu- 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。

[0031]

急冷薄帯の耐食性評価(NaCl)

ガラスペレットに急冷薄帯を両面テープで貼り付けた試料にて、塩水噴霧試験(5%NaCl水溶液で35℃にて16時間噴霧)を実施した評価で、発錆が認められなかったものを○、発錆が認められたものを×とした。

[0032] 耐サーアルシヨク性はターゲットを作製し、所定の温度からの水冷によ

り割れるか割れないかを評価した。

ターゲット作製方法

表1～表3に示す組成をガスアトマイズ法により軟磁性合金粉末を作製し

た。得られた粉末を $500\mu\text{m}$ 以下に分級し、HIP（熱間等方圧プレス）

による固化成形加工の原料粉末として用いた。HIP成形用ピレットは、直

径 250mm 、長さ 50mm の炭素鋼製の缶に原料粉末を充填したのち、蓋

をして、真空脱気を施し、その後脱気孔を封入し作製した。この粉末を充填

したピレットを 1150°C に加熱した後、内径 230mm の拘束型コソテナ

内に装入し、 500MPa の加圧にて成形した。上記方法で作製した固化成

形耐を、ワイヤーカットで切り出し、旋盤加工にて直径及び厚さの寸法を調

整し、平面研磨により厚さと表面粗さの仕上げを行って、直径 180mm 、

厚さ 7mm の円盤状に加工し、スパッタリングターゲット材を作製した。

[0033]

耐サーアルシヨク性の評価

上記で得たターゲットを 300°C から 50°C きざみで、 700°C までの各

温度で1時間保持した後、水中へ投入することで急冷し、割れの発生状況を

確認した。割れの発生した温度を割れ温度として評価した。割れ温度が 45

0°C 以上を耐サーアルシヨク性が良いとした。

[0034]

[表1]

No		成分組成														(at. %)			FeとCoの比		Bs (kg)	アモル ファス 性	耐 食 性	耐熱温 度 (℃)	備 考
		Mo	W	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Ni	Mn	Cr	Al	Cu	Si	Ge	P	B	C	Fe					
1	10																		63	27	70	10	○	500	本 発 明 例
2	12																		61.6	26.4	70	9	○	500	
3	15	15																	49	21	70	4	○	500	
4	18																		57.4	24.6	70	7	○	500	
5	20																		56	24	70	6	○	500	
6	25																		52.5	22.5	70	5	○	500	
7	30																		49	21	70	4	○	500	
8		10																	63	27	70	10	○	500	
9		12																	61.6	26.4	70	9	○	500	
10		15																	59.5	25.5	70	8	○	500	
11		18																	57.4	24.6	70	7	○	500	
12		20																	56	24	70	6	○	500	
13		25																	52.5	22.5	70	5	○	500	
14		30																	49	21	70	4	○	500	
15	10																		27	63	30	10	○	550	
16	12																		26.4	61.6	30	9	○	500	
17	15	15																	21	49	30	4	○	500	
18	18																		24.6	57.4	30	7	○	500	
19	20																		24	56	30	6	○	500	
20	25																		22.5	52.5	30	5	○	500	
21	30																		21	49	30	4	○	500	
22		10																	27	63	30	10	○	550	
23		12																	26.4	61.6	30	9	○	500	
24		15																	25.5	59.5	30	8	○	500	
25		18																	24.6	57.4	30	7	○	500	
26		20																	24	56	30	6	○	500	
27		25																	22.5	52.5	30	5	○	500	
28		30																	21	49	30	4	○	450	
29	10																		0	90	0	8	○	550	
30	12																		0	88	0	7	○	500	
31	10	10																	0	80	0	4	○	500	
32	18																		0	82	0	5	○	500	
33	20																		0	80	0	4	○	500	
34		10																	0	90	0	8	○	550	

[表2]

No	成分組成 (at. %)														FeとCoの比 100Fe/(Co+Fe)	Bs (kg)	アモル ファス 性	耐 食 性	耐 熱 度 (°C)	備 考
	Mo	W	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Ni	Mn	Cr	Al	Cu	Si	Ge	P	B	C	Fe	Co
35		12																	0	88
36		15																	0	85
37		18																	0	82
38		20																	0	80
39	10				4.9														59.6	25.5
40	12		4.5																25.1	58.5
41	15		1	3															0	81
42	15	15	1	1	1														46.9	20.1
43	7	5	4.9																24.9	58.2
44		25		1	3														0	71
45		30	3																46.2	19.8
46	10					0.4													26.9	62.7
47	12							0.4											0	87.6
48	15			4			0.4												0	80.6
49	14					0.1	0.1	0.2											50.1	21.5
50	10		1			0.2		0.2											0	78.6
51		25			4			0.4											21.2	49.4
52		30					0.4	0.2											20.8	48.6
53	12		1						2										59.5	25.5
54	15									30									0	55
55		18	4					0.4	30										0	47.6
56	10								5										21	49
57		10								5									0	80
58		30									10								18	42
59		15		4		0.4				2	5	5	10						48	20.6
60	10											10							0	80
61	25		1				0.4					1	5						40.6	27
62	5	20									5		5						0	65
63	10	10							5			2	2	2					20.7	48.3
64	20	10			1						1								47.6	20.4
65	5	5		1											10				0	79
66	12		4				0.4		30		4	1							10	12.8
67		30				0.1					1						1	1	46.8	20.1

[0036]

[表3]

表 3																										
No	成分組成											(at. %)				FeとCoの比		Bs (kg)	アモル ファス 性	耐食性	耐熱度 (℃)	備考				
	Mo	W	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Ni	Mn	Cr	Al	Cu	Si	Ge	P	B						C	Fe	Co	100Fe/(Co + Fe)
68	15												2	10					51.1	21.9	70	4	○	450	本	
69	18		4				0.4										10		0	67.6	0	4	○	500	発	
70	5	10								30				1	1	1	1	1	0	50	0	6	○	550	明	
71	20	5			4														49	21	70	5	○	550	例	
72	10					0.4			2		5				10				50.8	21.8	70	3	○	550		
73		25		4											1	1	1		0	69	0	5	○	500		
74	30													1	1				20.4	47.6	30	5	○	500		
75	5	5																	76	18	80	10	○	×	500	
76	5	5																	81	9	90	10	○	×	500	
77	9																		63.7	27.3	70	12	○	550		
78	15	16																	48.3	20.7	70	4	○	400		
79	31																		20.7	48.3	30	4	○	400		
80		31																	0	69	0	4	○	400		
81	10		5																59.5	25.5	70	6	○	400		
82		30		5															19.5	45.5	30	6	○	400		
83	10	10			5														0	75	0	6	○	400		
84	10					1													0	89	0	9	○	400		
85	20	10		4				1											19.5	45.5	30	9	○	400		
86		10	1			1													26.4	61.6	30	9	○	400		
87	10						5	5											56	24	70	6	○	300		
88		12						0.2		31									17	39.8	30	非磁性	○	500		
89	30				4				31										24.5	10.5	70	5	○	500		
90	30			4						11									16.5	38.5	30	5	○	400		
91	10					0.1				2		11							0	76.9	0	6	○	350		
92		30											11						17.7	41.3	30	6	○	400		
93		10	4				0.4					5	6						52.2	22.4	70	5	○	400		
94	15	15									5	6							41.3	17.7	70	6	○	400		
95	5	5							30		5		6						0	49	0	6	○	400		
96		10			1			0.4	2					11					52.9	22.7	70	3	○	400		
97		30													11				39.9	17.1	70	3	○	400		
98	30			1												11			0	58	0	6	○	400		
99	20	10								30	8						11		0	20.9	0	6	○	340		
100	10		4										2					11	0	73	0	5	○	400		

注1) アンダーラインは本発明条件外

表1～表3に示す、No. 1～74は本発明例であり、No. 75～10

Oは比較例である。

[0037] 表3に示す比較例No. 75、76はFe含有量が多いために、耐食性悪い。比較例No. 77は(A)群のMo元素の含有量が少ないために、Bsが高い。比較例No. 78、79、80は(A)群のMo、W元素の含有量が多いために、割れ温度が低い。比較例No. 81、82、83は(B)群のTi、Zr、Hf元素の含有量が多いために、比較例No. 78、79、80と同様に、割れ温度が低い。比較例No. 84、85、86は(C)群のV、Nb、Ta元素の含有量が多いために、比較例No. 78～83と同様に、割れ温度が低い。

[0038] また、比較例No. 87は(C)群のNbとTa元素の合計含有量が多いために、割れ温度が低い。比較例No. 88、89は(D)群のNi、Mn元素の含有量が多いために、非磁性である。比較例No. 90、91、92は(E)群のCr、Al、Cu元素の含有量が多いために、割れ温度が低い。また、比較例No. 93、94、95は(E)群のCr、Al、Cu元素のそれぞれの含有量の和が多いために、比較例No. 90、91、92と同様に、割れ温度が低い。比較例No. 96～100は(F)群のSi、Ge、P、B、C元素のいずれかの含有量が多いために、比較例No. 90～95と同様に、割れ温度が低いことが分かる。

[0039] これに対して、本発明であるNo. 1～74は、いずれも本発明の条件を満足していることから、10kG以下の比較的小さい飽和磁束密度(Bs)を得ることが可能となり、かつアモルファス性、耐食性及び本発明の最大の特徴とする割れ温度が高く、所謂耐サーマルショック性に優れた合金を提供することができる。

[0040] 以上述べたように、本発明により、特に飽和磁束密度、非晶質性(アモルファス性)、及び耐食性を確保し、かつ耐サーマルショック性に優れた磁気記録用軟磁性合金及びそれを用いたスパッタリングターゲット材並びに磁気記録媒体を得ることを可能とした極めて優れた効果を奏するものである。

請求の範囲

- [請求項1] a t. %比で、 $100Fe / (Fe + Co)$ が0～70であり、かつ、a t. %で、
- (A) Mo 及びWからなる群から選択される1種又は2種を10～30%、
- (B) Ti, Zr 及びHf からなる群から選択される1種又は2種以上を0～5%、
- (C) V, Nb 及びTa からなる群から選択される1種又は2種以上を0～0.5%、
- (D) Ni 及びMn からなる群から選択される1種又は2種を0～30%、
- (E) Cr, Al 及びCu からなる群から選択される1種又は2種以上を0～10%、
- (F) Si, Ge, P, B 及びC からなる群から選択される1種又は2種以上を0～10%
- 含有し、残部Co 及び不可避免的不純物からなる、磁気記録用軟磁性合金。
- [請求項2] 前記 (B) 群から選択される1種又は2種以上を5%未満含有してなる、請求項1 に記載の磁気記録用軟磁性合金。
- [請求項3] 前記 (C) 群から選択される1種又は2種以上を0.5%未満含有してなる、請求項1 又は2 に記載の磁気記録用軟磁性合金。
- [請求項4] 前記 (D) 群から選択される1種又は2種を30%以下含有してなる、請求項1～3 のいずれか一項に記載の磁気記録用軟磁性合金。
- [請求項5] 前記 (E) 群から選択される1種又は2種以上を10%以下更に含有してなる、請求項1～4 のいずれか一項に記載した磁気記録用軟磁性合金。
- [請求項6] 前記 (F) 群から選択される1種又は2種以上を10%以下含有してなる、請求項1～5 のいずれか一項に記載の磁気記録用軟磁性合金

。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載した磁気記録用軟磁性合金からなるスパッタリングターゲット材。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載した磁気記録用軟磁性合金を備えた磁気記録媒体。