

# ナノホールパターンドメディア

## Nanohole Patterned Media

あらまし

アルミニウムの陽極酸化で得られるアルミナナノホールに磁性金属を充填したパターンドメディアは、形状異方性により垂直に磁化しやすく、またビット体積を大きくできるので熱揺らぎに強く、さらに非磁性のアルミナに囲まれた微細なナノホール内磁性体で単磁区記録が可能となるなど、次世代の高密度記録媒体として有望である。

本稿では、ディスクサイズのメディア製造プロセスを開発して磁気ヘッドでの記録再生特性評価に成功し、ナノホールの微細化の効果および軟磁性下地膜付与の効果を明らかにしたことを述べる。また、円周記録を行う磁気ディスクにおいて、ナノホールごとに1ビットを記録することを目標に、新規開発のナノホール一次元配列化の結果を加えて、Tbit/in<sup>2</sup>記録実現への展望を述べる。

Abstract

An alumina nanohole array made by anodic oxidation of aluminum and filled with a magnetic nanopillar is a promising candidate for high-density patterned media because a magnetic nanopillar formed in a nanohole has a high magnetic shape anisotropy. This feature, along with the effect of a large bit volume, makes the nanopillar robust against thermal fluctuation and also makes it possible to achieve single-domain recording by separating each nanohole using non-magnetic alumina. In this paper, we describe a process for fabricating a head-flyable media on a glass substrate and show how its recording characteristics are improved by narrowing the Co nanopillar pitch and incorporating a magnetic soft-underlayer for perpendicular recording. To apply this process to bit-patterned media, the nanoholes must be aligned circumferentially so that each nanohole records a single bit. We therefore developed a new method for obtaining one-dimensionally aligned nanoholes that shows promise for realizing Tbit/in<sup>2</sup> recording.



伊藤健一(いとう けんいち)  
(株)山形富士通 磁気媒体統括部  
兼 ストレージ・インテリジェント  
システム研究所  
磁気ディスク媒体・光ディスク媒体  
の研究に従事。



益田秀樹(ますだ ひでき)  
(財)神奈川科学技術アカデミー  
兼 首都大学東京 都市環境学部  
材料化学分野の研究に従事。

## ま え が き

アルミニウムを陽極酸化すると、無数の細孔を持つ酸化アルミニウム（アルミナ）の皮膜を生じる。これがアルミナナノホールであり、日本発の「アルマイト処理」技術として古くから装飾・耐食性向上のための表面処理に用いられている。磁気ディスクとのかかわりという点では、約30年前、垂直記録技術の登場とともに、細孔内に磁性金属を充填した「アルマイト磁気ディスク」が、これも日本発の新技术として提案されたが<sup>(1)</sup> 実用には至らなかった。そして近年のナノテクノロジーの隆盛を迎え、アルミナナノホールの微細化・秩序配列化について、日本発の新技术が開発された<sup>(2),(3)</sup> 古い技術に最新のナノテク技術を導入し、さらに最新の磁気ディスク技術を加えることにより、新たな日本発の技術を開発すること、これが本研究の第一の趣旨である。

パターンドメディアは、現状技術の延長では達成困難と考えられるTbit/in<sup>2</sup>以上の高密度記録の実現のためのブレイクスルー技術として活発に研究されるようになった<sup>(4)</sup> 高密度化とともにビット境界が不鮮明になる問題解決のため、磁性ドットを非磁性体で区切り、ナノオーダに微細化しようとするものである。これまでに磁性ドット形成法として、電子線描画/エッチング<sup>(5)</sup> あるいはポリマの自己組織化的な偏析を利用する方法<sup>(6)</sup> など、各種の提案があり、アルミナナノホール<sup>(7)</sup> も有力候補の一つである。ただし、これまでのパターンドメディア研究は、小片サンプルを作製し、構造・磁気特性を静的に観測するものがほとんどであった。著者らはナノホールパターンドメディアが、真に磁気ディスクの高密度化を実現できるかを見ていくために、ディスク化して実際の磁気ヘッドを浮上させ、動的に記録再生特性を評価することに重点を置くこととした。これが、本研究の第二の趣旨である。

以下、ナノホールパターンドメディアの特徴と課題を示し、課題解決のための検討結果を述べる。

## ナノホールパターンドメディアの特長と課題

ナノホールパターンドメディアの概念を図-1に示す。まえがきで述べたようにアルミニウムを陽極酸化すると、アルミナ層の中に膜面に垂直のナノホールが生じる。このナノホールは、陽極酸化条件を最

適化し<sup>(2)</sup> あるいはあらかじめナノホールの起点となる位置にくぼみを形成することにより<sup>(3)</sup> 蜂の巣構造の秩序配列を実現できる。この中に磁性金属としてコバルト（Co）を電気めっきにより充填することにより、磁性体ピラーとなり、これを上向きあるいは下向きに磁化して、情報を記録・再生する。

本構造に起因するナノホールパターンドメディアの特長は以下のとおりである。

- (1) 磁性体ピラーが膜面に垂直な針状形状であるため、形状磁気異方性により垂直に磁化しやすく、垂直記録に適している。
- (2) ナノホール径を小さくしても、厚みによりビット体積を大きくでき、形状磁気異方性効果と併せて、熱揺らぎに強い。
- (3) 磁性体ピラーが非磁性アルミナで分離されており、隣接ビット間の不要な磁氣的相互作用を低減できる。
- (4) とくに磁性体ピラーの径が100 nm以下になると、単磁区記録となることが調べられており<sup>(8)</sup> ビット内多磁区化によるノイズ増大がない。

以上の特長を生かす上での課題は、以下のとおりである。

### (1) ディスク化

以前のアルマイト磁気ディスクは、アルミ基板をそのまま陽極酸化したものであり、磁気ヘッドも数100 nmの浮上量のものであった。現在は、面精度・剛性の面から、ガラス基板が用いられているため、ガラス基板にアルミ膜を形成し、陽極酸化・電気めっきを経て、浮上量10~20 nmの磁気ヘッドを安定浮上させるディスク化プロセスを開発する必要がある。

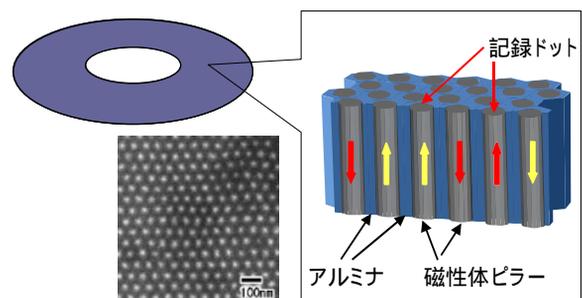


図-1 ナノホールパターンドメディア  
Fig.1-Nanohole patterned media.

## (2) 微細化

Tbit/in<sup>2</sup>以上の記録密度を目指す上で、ナノホールをどこまで微細化できるか、限界追求・打破手段を検討し、また、微細化の効果が記録再生特性にどのように反映されるかを把握する必要がある。

## (3) 軟磁性下地膜の付与

垂直記録であるので、垂直用磁気ヘッドを用いることになるが、そのためには、軟磁性下地膜を付与して、記録効率を高める必要がある。

## (4) 規則配列化・一次元配列化

最新ナノテク技術によりナノホールの規則配列が可能となっているので、この技術を導入すれば、信号品質が格段に向上するはずである。さらに、磁気ディスクは円周記録であり、将来的に1ドットに1ビットを記録するためには、円周方向に一次的にナノホールを並べることが必要である。

### ディスク化と磁気ヘッド浮上<sup>(9)</sup>

開発したディスク化プロセスを図-2に示す。まず、2.5インチ径の磁気ディスク用ガラス基板にDCマグネトロンスパッタ法により、密着性向上のための下地膜を介してAl膜を成膜する{図-2(a)}。つぎに、希釈硫酸浴での陽極酸化によりナノホールを形成する{図-2(b)}。電圧25V、時間120秒の陽極酸化で平均ピッチ63nm、深さ140nmのナノホールが得られた。この後、必要に応じて希釈りん酸溶液中

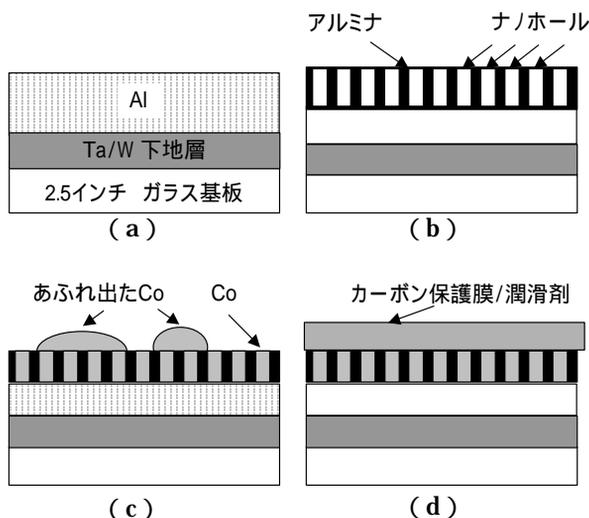


図-2 ディスク化プロセスフロー

Fig.2-Schematic illustration of process flow of nanohole patterned media.

でナノホール口径拡大処理を行い、硫酸コバルト・ホウ酸浴で交流めっき法によりCoをナノホールに充填する{図-2(c)}。さらに、ポリッシュにより表面にあふれたCoを除去し、表面の平坦化を行う。保護膜としてスパッタカーボン膜を成膜し、最後に潤滑剤を塗布しナノホール垂直パターンドメディアを得る{図-2(d)}。

ナノホールパターンドメディアの外観およびCo充填部分のSEM像を図-3に示す。光沢のある表面は、平均表面粗さで1.5nm程度であり、磁気ヘッド浮上に耐える平坦性を有している。また、Coが各ナノホールに充填されていることが分かる。

こうして得られたナノホールパターンドメディアに磁気ヘッドを浮上させ、記録再生を行うことに成功した。まだ軟磁性下地膜を付与してないので、従来のリング型書込みヘッド・GMR再生ヘッド(コア幅127nm)を用いての測定であり、浮上量は14nmである。

一周波形と200kFCIでの再生波形を図-4に示す。

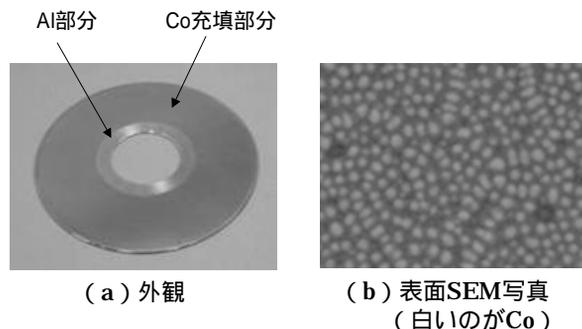


図-3 ナノホールパターンドメディアの外観と表面SEM写真

Fig.3-Nanohole Patterned media. (a) Outer look, (b) Top view SEM image(white part is Co.).

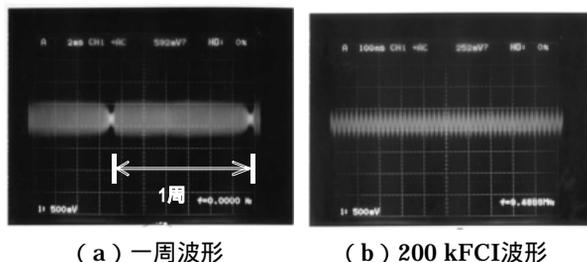


図-4 再生波形

Fig.4-Readback signal (a) One rotation envelope, (b) 200 kFCI signal.

一周波形に乱れがなく、安定に浮上していることが分かる。測定したメディアのCoピラー径は23 nm、長さ/径のアスペクト比は、6であり、VSMで見た磁気特性は、垂直方向保磁力が2.3 kOe、角形比0.80であった。

ナノホール微細化とその効果<sup>(10)</sup>

つぎの課題は、高記録密度化を目指してのナノホールの微細化である。一般にナノホールピッチは、陽極酸化電圧に比例し、ピッチ (nm) = 電圧 (V)

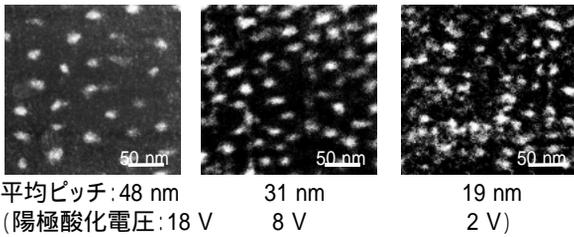


図-5 平均ピッチ48, 31, 19 nmのCoナノピラーのSEM像

Fig.5-SEM images of media with the average Co-nanopyllar pitches of 48, 31 and 19 nm.

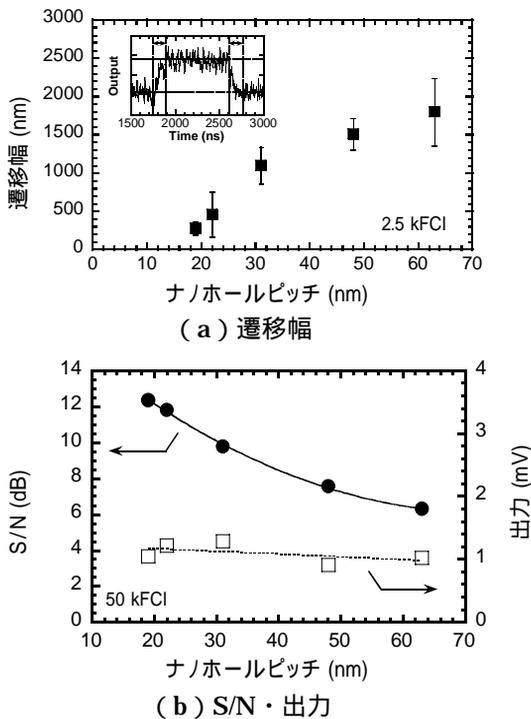


図-6 遷移幅とS/N・出力のナノホールピッチ依存性  
Fig.6-Pitch dependence of (a) transition width, (b) signal-to-media noise ratio and signal.

×2.5の関係になることが知られているが、低電圧にしてどこまで微細になるかは調べられてなかったため、その点を調査しながら、ディスク化を行った。

結果を図-5に示す。陽極酸化電圧を25 Vから2 Vまで変えることによって、ナノホールの平均ピッチを63 nmから19 nmまで制御可能であることが分かる(ナノホール深さは150 nmとした)。また、前章と同様に、VSMによる磁気特性測定ではすべて形状異方性による垂直磁気異方性を示し、磁気ヘッドによる測定は典型的な垂直記録波形を示した。とくにナノホールの狭ピッチ化によって、図-6に示したように、磁化の孤立遷移幅がよりシャープになり、またノイズが減少するという、磁気記録特性の系統的な向上が見られた。

とくに興味深いのは、図-7に示した波形の拡大観察において、Write, Erase, Writeを繰り返しても、波形が微に至るまで重なっていること、さらにErase方向と逆方向のWrite波形は、Erase波形の反転波形になっていることである。このことは、微細な波形凹凸が、Coナノピラーの分布を反映しており、それぞれのナノピラーの磁化を検出しているも

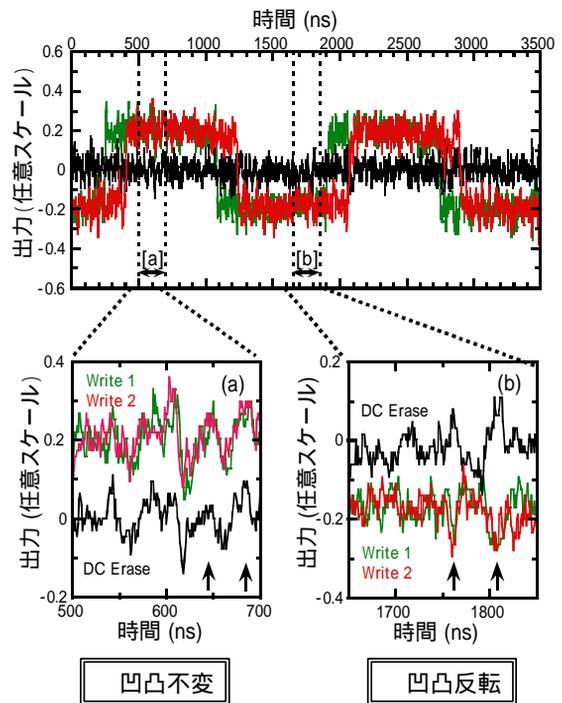


図-7 波形の拡大観察 (書き込み手順: Write 1 DC Erase Write 2, at 2.5kFCI)  
Fig.7-Enlarged waveform (Write procedure: Write 1 DC Erase Write 2, at 2.5kFCI).

のと考えられる。すなわち、現在は磁気ヘッドのサイズが大きいので複数ナノピラーを同時検出しているが、ナノピラーサイズの微小磁気ヘッドができれば、ナノピラーの1個1個に記録再生できる可能性を示唆するものである。

なお、ナノホールの微細化については、ナノ粒子配列をアルミ膜の凹凸として転写してから陽極酸化することにより、13 nmまでのナノホール形成が実験的に確認されており<sup>(4)</sup> 10 nm以下にできる可能性がある。

## 軟磁性下地膜の導入と垂直ヘッド評価<sup>(12)</sup>

垂直記録においては、垂直用単磁極ヘッドからの磁束を受けて磁気回路を形成するための軟磁性下地

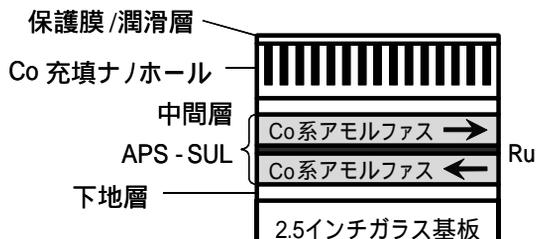


図-8 軟磁性下地膜付きナノホールパターンドメディアの構造模式図

Fig.8-Schematic illustration of nanohole patterned media with soft-under layer.

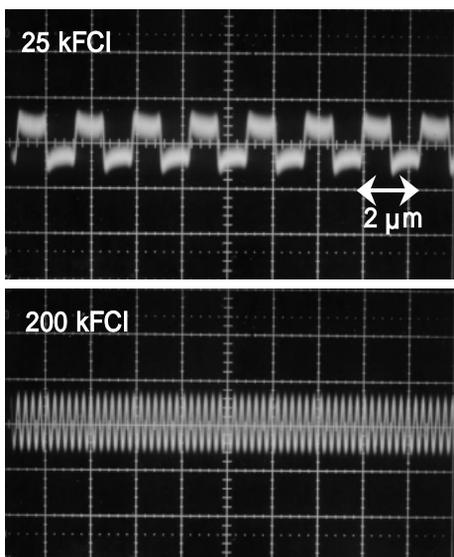


図-9 垂直ヘッドによる再生波形の典型例

Fig.9-Typical readback waveform with perpendicular magnetic head.

膜を媒体に設けることが、記録効率アップおよび磁束集中のために必要となっている。

そこで、ナノホールパターンドメディアにおいても、軟磁性下地膜の形成を試みた。膜構造模式図を図-8に示す。2.5インチ磁気ディスク用ガラス基板の上に下地層/APS-SUL/中間層/Al層のスパッタ製膜を行った。APS-SUL（反強磁性結合 - 軟磁性下地膜）の構成は、CoZrNb/Ru/CoZrNbであり、半径方向に容易磁化軸を持ち、反強磁性的に結合していることをVSM測定で確認した。つぎに硫酸溶液中で陽極酸化してナノホールを形成し、交流めっきによってCoを充填した。ナノホールの平均ピッチは31 nmとしている。最後に表面の研磨による平坦化と保護膜および潤滑剤のコーティングを行うのは前章までと同様である。

垂直記録用磁気ヘッドを用いて動的記録再生測定を行って得られた再生波形を図-9に示す。垂直ヘッドの浮上高さは約10 nmであり、波形が乱れていないことからこの浮上量でも安定に浮上していること、200 kFCI波形も鮮明になっていることが分かる。比較のため、これまで用いていた水平記録用ヘッドとの周波数特性の比較を図-10に示す。明らかに特性が向上している。

なお、図-8の膜構成においては、ナノホール高さやヘッド - 軟磁性下地膜間距離が特性に影響するはずであり、実際、これらのパラメータが小さいほど高特性が得られることを確認している。磁気ヘッドパラメータと合わせて、最適化条件を見出していくことにより、一層の高密度化が可能と考えられる。

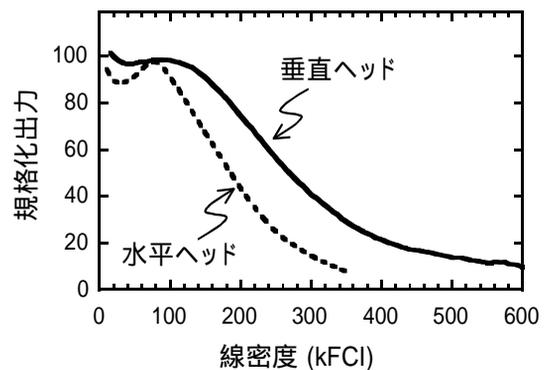


図-10 垂直ヘッドと水平ヘッドとの周波数特性比較

Fig.10-Comparison of frequency dependence between perpendicular and longitudinal recording heads.

## ナノホールの規則配列化と一次元配列

さて、図-3あるいは図-5に示したディスクサンプルのナノホールは、ランダム配列のままであり、これを規則的に配列させれば、再生信号の均一性が増し、S/N比が向上するはずである。

この目的で、図-11に示したように、電子線描画で作製した凸状蜂の巣構造パターンを持つモールドをアルミ表面にインプリント転写し、生じたくぼみを起点にナノホールを形成する手法を開発して45 nmピッチの理想配列を実現できるまでになった<sup>(13)</sup>

インプリント法によるパターン転写は、図-11のようにモールドを直接アルミ膜に押し付ける方法（ハードインプリント）とともに、アルミ膜表面にポリマー層を設け、加熱しながらモールドを押し当ててパターンを転写し、エッチングによりアルミの凹凸を形成する方法（ソフトインプリント）があり、大面積パターン転写に好適な後者の方法でも理想配列の形成に成功している<sup>(14)</sup>。しかし、問題は電子線描画によるパターン形成であり、ディスクサイズの大面積パターンをx-y駆動の現状装置で作製することは、描画時間が膨大になり、精度的にも困難である。

上記は、ナノホールの自己組織化的な形成による蜂の巣構造に基づくものであるが、磁気ディスクの立場からは、円周記録であるのでナノホールが円周方向に一直線に並ぶ方が理想的である。これまで、そのような一次元配列は実現されてなかったが、著者らは新規に図-12に示した方法により、これに成功した<sup>(15)</sup>。すなわち、光ディスクで用いるトラッキン

グ用ランド/グループ構造を持つモールドを作製し、これをアルミ表面にインプリント転写して陽極酸化することにより、グループに一直線配列するナノホールが得られることを見出した。

電子線描画により、より微細なランド/グループモールドを作製して得られた結果を図-13に示す。図-13の左半分が、ランド/グループ構造をインプリント転写した部分であるが、45 nmピッチでも一次元配列が実現できていること、また、ナノホール内にCoが充填できていることが分かる。

さらに興味深いことは、ランド/グループパターンをインプリント転写後、陽極酸化条件を制御することにより、グループ内に2列配列したナノホール配列が得られることである<sup>(16)</sup>。すなわち、図-14に模式的に示したように、ランド/グループピッチの半分のピッチでナノホール列が形成され、ナノホール密度をより一層、高めることが可能となる。

以上、ランド/グループインプリントにより、一次元配列が可能であることを述べた。したがって、R-駆動の電子線描画装置により、より効率的にディスクサイズの大面積描画が可能となり、また、2列配列を活用すれば、実質的にナノホールピッチを1/2にすることができるわけである。

## Tbit/in<sup>2</sup>記録への展望と課題

これまでの実験結果をもとに、Tbit/in<sup>2</sup>記録への展望と課題について述べる。

垂直記録が実用化され、一層の高記録密度で製品化されたのは130 Gbit/in<sup>2</sup>からであり、それと比較

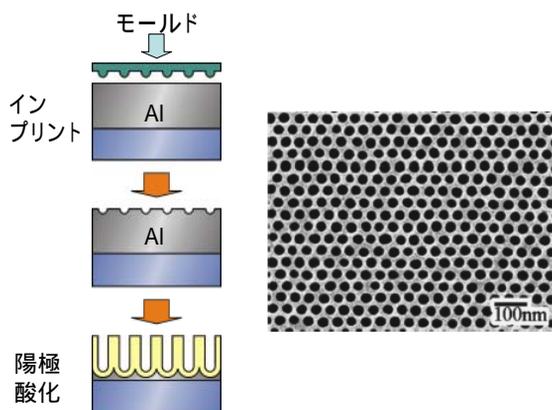


図-11 インプリント法による理想配列ナノホール  
Fig.11-Ideally ordered nanohole by imprint method.

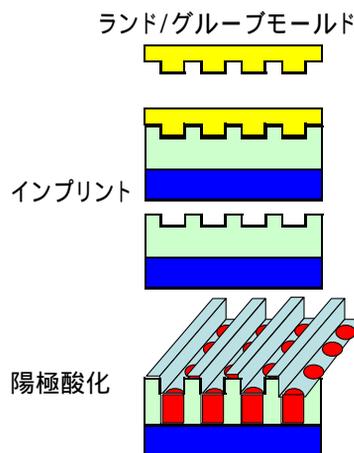
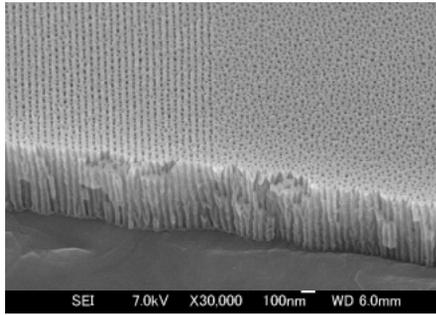
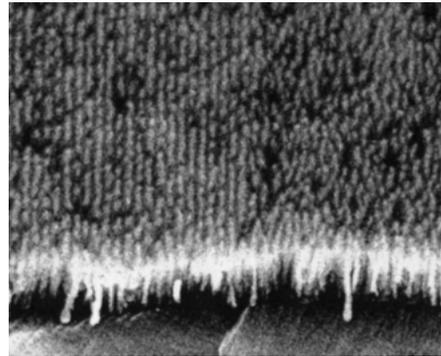


図-12 ランド/グループインプリントによる一次元配列  
Fig.12-Line alignment by land/groove imprinting.



(a) 陽極酸化後



(b) Co充填後 (白く見えるのがCo)

図-13 45 nmピッチ一次元配列 (左半分がランド/グループインプリント部)

Fig.13-Line alignment with a pitch of 45 nm (Left half is land/group imprinted.) (a) After anodization, (b) After Co filling (white part is Co).

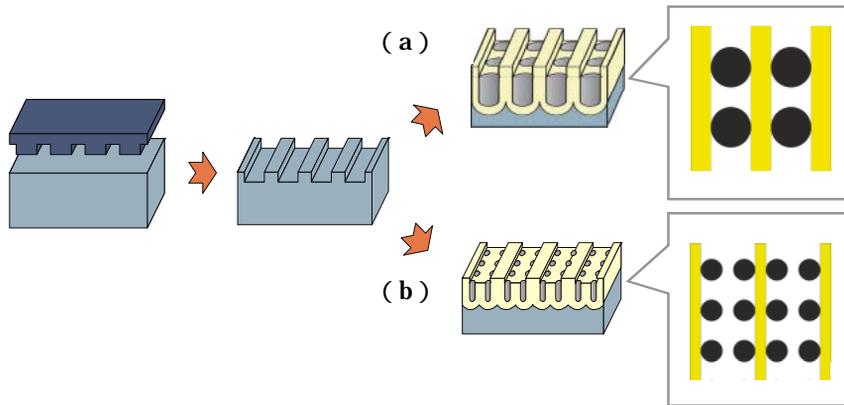


図-14 グループ内1列配列 (a), 2列配列 (b) の模式図

Fig.14-Schematic diagram of one row (a) and two row (b) alignment in the groove.

してのビットサイズのTbit/in<sup>2</sup>への推移を図-15に示した。25 nmピッチが1 Tbit/in<sup>2</sup>に相当し、したがってパターンドメディアの目標は、このサイズにして、1ドットに1ビットを記録することになる。

ナノホールの一次元配列でこれを実現するには、25 nmのランド/グループ構造を作製する必要があるが、現状ではパターン形成が困難であり、電子線描画技術の進歩を待たねばならない。一方、2列配列を用いれば、50 nmピッチのランド/グループで、25 nmピッチを実現できるはずであるので、これは現状の電子線描画装置の射程内であり、十分、実現可能と考えられる。さらに言えば、ナノホール自体は13 nmまでの狭ピッチ化を確認しているので、将来的には4 Tbit/in<sup>2</sup>のポテンシャルを有し、10 nm以下の狭ピッチ化を実現できれば、実に6 Tbit/in<sup>2</sup>以上も夢ではない。

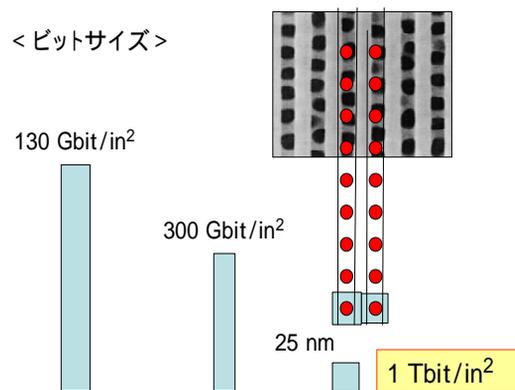


図-15 Tbit/in<sup>2</sup>記録への展望  
Fig.15-Prospect for Tbit/in<sup>2</sup> recording.

一方、1ドットに1ビットを記録し再生するには、ドット位置に同期して記録再生することが必要である。現状の一次元配列ではグループ内のドット配列

に乱れがあるので、これを整列させることが課題となり、メカニズム追究と合わせて、陽極酸化条件の最適化などの検討を行う必要がある。さらに、光ディスクと同様に、トラッキングやアドレス情報などを付加してのサーボパターン形成を行うことも大きな課題であり、磁気特性の最適化と合わせて最終的にはサーボエラーレート、ビットエラーレートで実用可能性を判断することになる。

む す び

本稿では、ナノホールパターンドメディアのディスク化プロセスを開発して磁気ヘッドでの記録再生特性評価に成功し、ナノホールの微細化の効果を明らかにした。また、軟磁性下地膜を付与して垂直記録用磁気ヘッドでの記録再生を可能とし、特性向上効果を示した。さらに、ナノホールを円周方向に並べる一次元配列化技術を開発し、Tbit/in<sup>2</sup>記録実現への展望と課題を述べた。

ナノホールパターンドメディアの開発においては、材料の奥深さに由来する発見を生かし、またプロセス・制御技術として光ディスク技術など、これまで磁気ディスクと無縁だった技術をも積極的に取り込んで推進していくことが重要であり、こうしたチャレンジにより、ブレークスルー技術の実現が可能になるものと考えている。

なお、本研究は、独立行政法人科学技術振興機構の平成16～18年度革新技术開発研究事業による助成を受けて行われたものである。

参 考 文 献

- (1) S. Kawai and R. Ueda : Magnetic properties of anodic oxide coating on aluminum containing electrodeposited Co and Co-Ni . *J. Electrochem. Soc.* , vol.122 , p.32-36 ( 1975 ) .
- (2) H. Masuda and K. Fukuda : Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina . *Science* , vol.268 , p.1466-1468 ( 1995 ) .
- (3) H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tanamura, and H. Masuda : Fabrication of ideally ordered anodic porous alumina with 63 nm hole periodicity using sulfuric acid . *J. Vac. Sci. Technol.* , Vol.B19 , p.569-572 ( 2001 ) .
- (4) A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun and E. E. Fullerton : Magnetic recording: advancing into the future . *J. phys. D: Appl. Phys* , vol.35 , R157-R167 ( 2002 ) .
- (5) M. Albrecht, C. T. Rettner, M. E. Best, and B. D. Terris : Magnetic coercivity patterns for magnetic recording on patterned media . *Appl. Phys. Lett.* , Vol.83 , p.4363-4365 ( 2003 ) .
- (6) K. Naito, H. Hieda, M. Sakurai, Y. Kamata, and K. Asakawa : 2.5-inch disk patterned media prepared by an artificially assisted self-assembling method . *IEEE Trans. Magn.* , vol.38 , p.1949-1951 ( 2002 ) .
- (7) K. Yasui, T. Morikawa, K. Nishio and H. Masuda : Patterned Magnetic Recording Media Using Anodic Porous Alumina with Single Domain Hole Configurations of 63 nm Hole Interval . *Jpn. J. Appl. Phys* , Vol.44 , p.L469-L471 ( 2005 ) .
- (8) S. Y. Chou : Patterned Magnetic Nanostructures and Quantized Magnetic Disks . *Proc. of the IEEE* , vol.85 , p.652-671 ( 1997 ) .
- (9) H. Kikuchi, H. Nakao, K. Yasui, K. Nishio, T. Morikawa, K. Matsumoto, H. Masuda and K. Itoh : Fabrication of Head-Flyable Nanohole Patterned Media and Dynamic Write/Read Measurement With GMR Head . *IEEE Trans. Magn.* , Vol.41 , p.3226-3228 ( 2005 ) .
- (10) H. Oshima, H. Kikuchi, H. Nakao, T. Morikawa, K. Matsumoto, K. Nishio, H. Masuda and K. Itoh : Improvement of Magnetic Recording Characteristics by Narrowing the Array Pitch of Nanohole Patterned Media . *Jpn. J. Appl. Phys* , Vol.44 , p.L1355-L1357 ( 2005 ) .
- (11) 松井良隆, 松本太, 西尾和之, 益田秀樹 : ナノ粒子規則配列をテンプレートとするアルミナナノホールアレーの形成 . 2004年電気化学会春季大会講演要旨集 , 1A27 , 2004 .
- (12) 大島弘敬, 菊地英幸, 中尾宏, 上村拓也, 森河剛, 松本幸治, 西尾和之, 益田秀樹, 伊藤健一 : 軟磁性裏打層を有するナノホール垂直パターンドメディアの作製と垂直磁気ヘッドによる動的磁気記録/再生特性の測定 . 第30回日本応用磁気学会学術講演会概要集 ,

14pC2, 2006.

(13) K. Yasui, K. Nishio, H. Nunokawa and H. Masuda : Ideally ordered anodic porous alumina with Sub-50 nm hole intervals based on imprinting using metal molds . *J. Vac. Sci. Technol.* , B 23(4) , p.L9-L12 (2005).

(14) 中尾宏, 菊地英幸, 大島弘敬, 馬田孝博, 伊藤健一, 西尾和之, 益田秀樹: ソフトインプリントによる配列制御アルミナナノホールの作製. 第53回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 24P-F-14, 2006.

(15) H. Nakao, H. Kikuchi, H. Oshima, K. Yasui, K.Nishio, H. Masuda, and K. Itoh : One Dimensional Self-Alignment of Alumina Nanoholes and its Possible Application to Magnetic Recording Media . Moscow International Symposium on Magnetism , 26PO-8-23 , 2005 .

(16) 前川弘明, 畠山翔, 菊地英幸, 中尾宏, 大島弘敬, 伊藤健一, 西尾和之, 益田秀樹: 一次元細孔配列ポーラスアルミナの作製と磁気記録媒体への応用. 2006年電気化学会春季大会講演要旨集, 2M04, 2006.

