

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20241027

研究課題名(和文)

トップダウンとボトムアップ融合による超高密度ナノホール配列形成と磁気記録媒体応用
研究課題名(英文) Fabrication of ultra high density nanohole array using combination of top-down and bottom-up approaches and its application for a high density magnetic storage media

研究代表者 新宮原 正三(SINGUBARA SHOSO)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：10231367

研究成果の概要(和文)：シリコン基板上へ形成した陽極酸化アルミナ・ナノホール配列を用いて、平方インチ当たりの密度 200 ギガから 2.5 テラの範囲の磁性体ナノロッド配列形成に成功した。ナノロッド最少直径は 10nm であり、室温での保磁力は 2.0kOe である。また、電子ビーム描画とエッチング、さらに陽極酸化自己組織化を組み合わせるトップダウンとボトムアップ融合により、ナノホール規則配列周期の縮小化に成功し、超高密度磁気記録媒体形成への指針を与えた。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in the fabrication of ultra high density ferromagnetic nanorod array which density was ranged from 200 Giga to 2.5 Tera per square inch, using porous alumina nanohole array formed on Si substrate. The smallest diameter of nanorod is 10 nm, and the coercivity at room temperature is 2.0 kOe. Furthermore, we succeeded in shrinkage of the ordered nanohole array using a combination of top-down and bottom-up technology, namely, ion beam etching with electron beam lithography and anodic oxidation of aluminum.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	17,900,000	5,370,000	23,270,000
2009 年度	16,400,000	4,920,000	21,320,000
2010 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	38,500,000	11,550,000	50,050,000

研究分野：ナノ材料工学・ナノマイクロデバイス

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料ナノバイオサイエンス

キーワード：磁性体、磁気記録媒体、ナノワイヤ、ナノホール、自己組織化、トップダウン、ボトムアップ、ナノインプリント

1. 研究開始当初の背景

我々はここ数年来、ポーラスアルミナ・ナノホール配列(AAO)を用いた磁性体ナノロッド配列形成に関する研究を行ってきた。

ナノホール密度は陽極酸化電圧が小さくなると著しく増加し、電圧 7V で約 1 テラ個/平方インチに達し、さらには 4V では約 2 テ

ラ個/平方インチ以上となる。しかし、ナノホール配列のサイズ分布及び規則性が微細化と共に著しく劣化することが大きな問題である。

ナノホールの規則配列形成法として、周期的突起を有するモールドによるナノインプリント法が提案されている。しかし、インプリントで形成した周期構造は、その周期が

陽極酸化自然形成条件の周期と一致しないとナノホールは成長と共に崩れていく。そこで我々はインプリント周期に対して陽極酸化電圧を様々に変え、ナノホール配列の規則性を調べた。その結果インプリント周期に対して $1/\sqrt{3}$ 周期のナノホール規則配列を陽極酸化電圧の最適化によって実現することが可能であることを確認した。この手法を磁気記録媒体の高密度化に適用することによって、トップダウンとボトムアップ融合による、ポーラスアルミナを用いた磁気記録媒体の高密度化が可能と推測される。

2. 研究の目的

本研究では、以下の項目を具体的目的として掲げた。

(1) トップダウン・ボトムアップ融合による間隔25nm以下の高規則配列ナノホール配列の形成

アルミニウム陽極酸化法において、電圧7V程度にて平均間隔25nm(ホール密度 1.0 テラ個/平方インチ)が実現できる。現実的に作製可能なインプリントモールドの周期は、最小で50nm程度である。そこで、ナノインプリント法と陽極酸化法を併用して、インプリントモールドの突起の周期に対して、 $\sqrt{3}$ 分の1周期のナノホール規則配列形成を試みた。

(2) 高密度ポーラスアルミナ・ナノホールへの強磁性体の電解メッキ埋め込み堆積と高保磁力化

FePt 合金や Co 合金などのハード磁性体材料を、直径 40nm 程度以下のナノホールへパルス電解メッキにより埋め込み堆積し、さらに磁気異方性の制御を行う。最終的には、保磁力 10 kOe 程度以上、密度が1テラ個/平方インチ以上の強磁性ナノロッド配列の形成を行う。

(3) ナノ磁性体構造を用いた新規なスピントロニクス素子の探索

ポーラスアルミナに埋め込み形成した、磁性体ナノワイヤ構造を利用した、新規な磁気抵抗効果素子を探査する。

3. 研究の方法

ナノホールの配列の位置制御においては、シリコン基板上にスパッタ堆積した純 Al 薄膜の表面に、周期的くぼみを形成する必要がある。その手法として、我々はナノインプリント法、及び電子ビーム露光とイオンビーム

エッチングの併用、の二つの方法を比較検討した。なお、周期的くぼみ形成の後に、その周期の $\sqrt{3}$ 分の1周期のナノホール構造が形成されるような陽極酸化条件を調べた。特に後者の方法では、Al 薄膜の上に、ナノホールが自己組織配列したAAO薄膜をトランスファーする技術も併用した。

また、ナノホールへの磁性体埋め込みに関しては、ポーラスアルミナ (AAO) 膜の下に電気抵抗の低い Au/Ta 積層膜を予め形成しておき、ナノホールの底部に金電極が露出するような条件にて、パルス電解めっきによる磁性体堆積を検討した。特にパルスのオン/オフ比を変化させて、磁性体埋め込みに適する条件を探査した。

さらに、新規なスピントロニクス探索素子形成において、極微細直径の強磁性体ナノワイヤを形成し、その磁気抵抗効果を評価することとした。

4. 研究成果

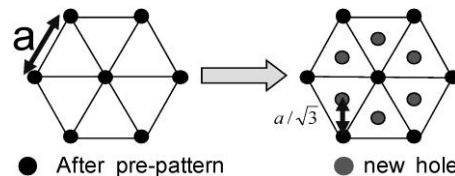


図1 プレパターンニングを用いた $\sqrt{1/3}$ ピッチのアルミナナノホール配列形成概念図

(1) ナノインプリントによる規則配列 AAO ナノホール形成

① モールドによるインプリント

電界研磨処理を施した Al 板にトップダウン技術を用いて作製した三角配列のモールドを加圧力、温度、時間などの条件をパラメータとしてインプリントを行った。さらにインプリントした Al 板をモールド配列の周期よりも $\sqrt{1/3}$ 小さくなる条件で陽極酸化を行い、ホールピッチ間隔の縮小に成功した。これにより、トップダウン法による限界寸法より $\sqrt{1/3}$ 倍小さなホールパターンをボトムアップ技術との融合により形成できる可能性を示した。

② AAOトランスファーとIBE

図3に示すような規則化配列 AAO 膜をシリコン基板上に形成した Al 薄膜上にトランスファーし、次に AAO をマスクとして、Ar イオンビームエッチングによりホールパターンをアルミニウム膜上に転写を行った。モ

ールド法ではパターン面積と密度の上昇とともにモールドの押しこむ力を強くする必要があった。そのため、高密度大面積へのパターン転写ではモールドが破損してしまうという問題点があったが、このパターン転写ではそのような問題はなく、大面積へのパターンの転写に成功した。

パターン転写後、陽極酸化電圧条件をふってA1薄膜を陽極酸化し、ホールピッチが $\sqrt{3}$ 分の1周期となる条件を探索した。図4に示すように、最初の陽極酸化電圧40Vの場合に対しては、26Vの電圧にて、ホールピッチが最もそろった $\sqrt{3}$ 分の1周期となることが明らかとなった。

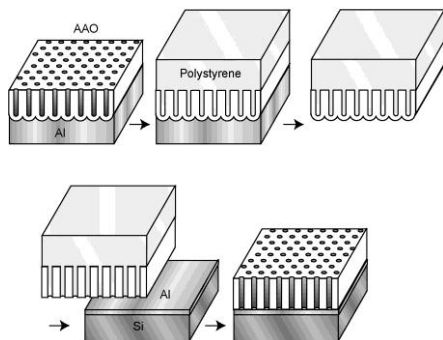


図3 陽極酸化アルミナナノホール配列パターンの転写実験模式図

さらに、図4に示すように、イオンビームエッチング時間がホールの規則性に与える影響をしらべた。エッチング時間が長くなることにより、 $\sqrt{3}$ 分の1周期のホールの規則性は失われ、マスクとして用いた100nm周期のホールパターンが支配的となるため、周期により最適なイオンビームエッチング深さがあることを明らかにした。

(2) ナノ磁性体の配列形成と保磁力評価

① 超微細 Co ナノワイヤ配列の形成と保持力評価

図5にそれぞれの陽極酸化電圧によるホール直径と密度を表したグラフを示す。

電圧 20V、10V、5V で作製した記録密度は 250Gbit/inch²、800Gbit/inch²、1.5Tbit/inch² となった。さらに AAO のホール平均直径はそれぞれ約 42nm、23nm、16nm であった。

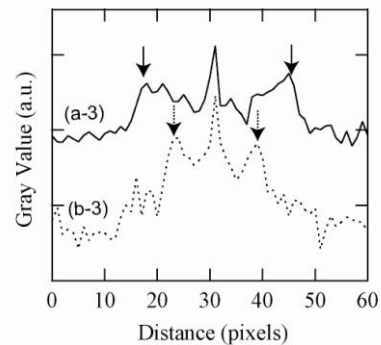
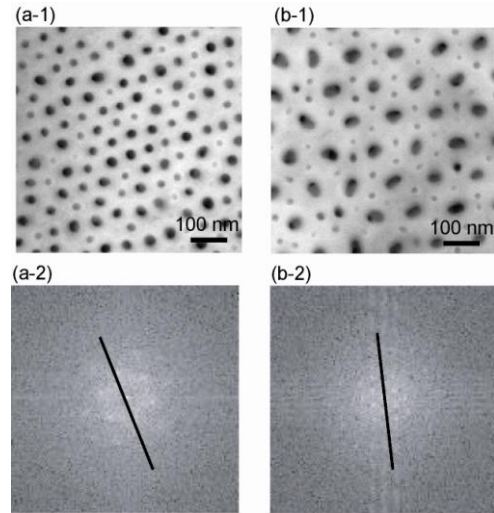


図4 $\sqrt{1/3}$ 周期アルミナナノホールのイオンビームエッチング時間依存性(エッチング時間(a)7.5分(b)10分)。(1)表面走査電子顕微鏡写真。(2)(1)のFFT処理画像。(3)(2)に示したライン上でのコントラストの強度分布. 図中に矢印で示したのは一次スポット。

図6にAAO(電圧5V,ホール径16nm)にCoをめっき後、面内方向と面直方向に磁場を印加し測定した磁化曲線を示す。面内、面直磁場内でのそれぞれの保磁力は約0.16kOe、2.0kOeであり、強い垂直磁気異方性が観測された。

図7には保磁力の直径依存性を示す。直径の減少とともに保磁力が増加することを確認した。これによりさらに陽極酸化電圧を減少させ、高密度かつ微細な磁性体ナノワイヤ配列を形成することで、より熱揺らぎに強い高保持力な磁気記録層が得られる可能性があることを明らかにした。

② FePt ナノワイヤ配列の形成

高保持力材料である FePt を AAO ナノホール中にパルスめっきを用いて埋め込み FePt ナノワイヤ配列を形成した。埋め込み時のパルスめっきの on/off 比を変えることでホール中に埋め込まれる FePt の均一性の制御を試みた。我々はパルスめっきの off 時間を on 時間より十分長くとることで、非常に均一性の高い FePt めっきが可能になることを明らかにした。また、ナノホール径が小さくなることで、均一にめっきするのが困難になることを確認した。これは低電圧で陽極酸化されることにより、ナノホールの径や配列が不均一になったためであると考えられる。具体的に、直径や配列が不均一になることで、ナノホール底部のバリア層の厚みが異なるため、

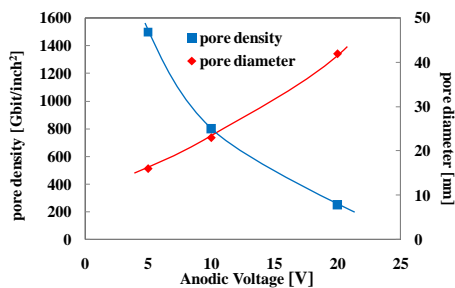


図 5. ナノホール密度と直径の陽極酸化電圧依存性

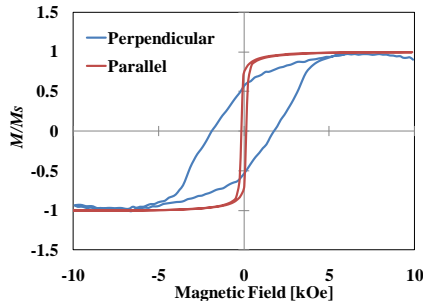


図 6. Co ナノワイヤ配列の磁化磁場依存性

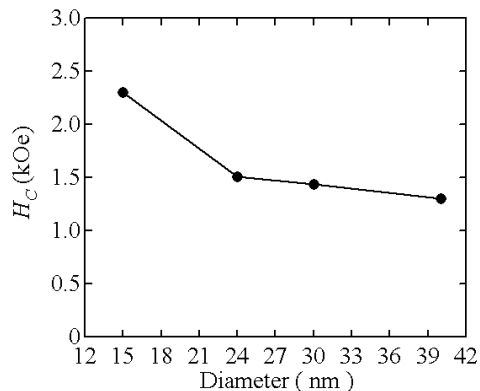


図 7 保持力の直径依存性(磁場印加垂直)

めっき時に電極となるホール底部の表面状態にばらつきが生じたため、もしくは直径が異なるため金属イオンのホール中への拡散速度にばらつきが生じたと考えられる。これらの問題はナノホール配列の規則性が向上することにより解決する。

(3)スピントロニクス素子の形成と評価

スピントロニクス素子に関しては、当初は AAO 内に形成した強磁性ナノワイヤの磁気伝導特性評価を行った。その多くは数%の異方性磁気抵抗効果を示すのみだったが、一部の素子で磁気抵抗比数千%と超巨大な磁気抵抗が観察された。しかし、そのような素子の断面を観察した結果、磁性体がナノホールに埋まっていない構造であることが判明した。この事実注目して、図 8 に示した絶縁層と強磁性層とを積層化した構造を持つ新たな素子を作成した。

n 型シリコン基板を用い、シリコン熱酸化膜 (50nm) を形成し、その上に強磁性体薄膜 (Co, 20nm)、続いて電極金属 (Ta/Au) を堆積して、図 8 のような 2 端子素子を形成した。本素子の上下に高電場 (20 MV/cm) を印加して、酸化膜部分に絶縁破壊を起こし、その後室温及び低温にて磁気伝導特性等を測定した。

絶縁破壊後の素子はほぼ線形の電流-電圧特性を示した。ある程度大きな一定電流下 (100nA 程度) で通電した後は抵抗値が安定化する傾向があり、その後には図 9 に示すような二値的な磁気抵抗 (磁気抵抗比約

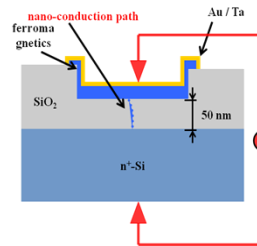


図 8. 本素子構造の断面概略図

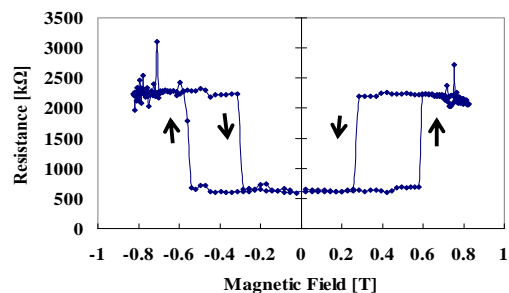


図 9. 本素子の室温磁気抵抗特性。

300%)のスイッチング現象が観察された。磁気抵抗は外部磁場の変化に対してヒステリシスを示しており、ナノ磁性体の磁化のスイッチングを反映していると思われる。しかし高磁場において高抵抗状態となっているため、通常のトンネル磁気抵抗とは異なる機構によると推測される。低抵抗状態では弱いトンネル型 I-V 特性であるが、高抵抗状態では明らかなトンネル型の I-V 特性となった (図 10 参照)。本結果は外部磁場によってナノ伝導経路に存在するナノギャップの間隔が変化した可能性を示している。

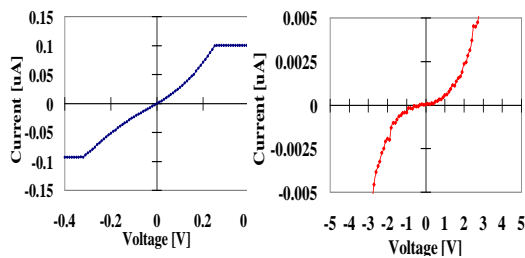


図 10 I-V 特性、(a) 低抵抗状態
(b) 高抵抗状態

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- [1] T.Shimizu, K.Aoki, Y. Tanaka, T. Terui and S.Shingubara, "Preparation of Ultra High Density Magnetic Nanowire Arrays beyond 1 Tera Bit / Inch² on Si Substrate Using AAO Template", *Jpn.J.Appl.Phys.*, to be published in June (2011). 査読あり.
- [2] Y.Shiotani, K.Shimomura, T. Shimizu, and S. Shingubara, "Large Magnetoresistance Switching Phenomena in Nanoconduction Path Formed with Dielectric Breakdown of SiO₂ Multilayered with Ferromagnetic Film", *Jpn.J. Appl.Phys.* to be published in June (2011). 査読あり.
- [3] S..Shingubara, S.Maruo, T.Yamashita, M.Nakao, and T.Shimizu, "Reduction of pitch of nanohole array by self-organizing anodic oxidation after nanoimprinting", *Micro- electronic Engineering*, **87**, 1451-1454 (2010). 査読あり.
- [4] Suzuki M, Fukutani T, Hirata T, Aoyagi S, Shingubara S, Tajiri H, Yoshikawa Y, and Nagahata T, "TRIAXIS MAGNETO-RESISTIVE (MR) SENSOR USING PERMALLOY PLATE OF DISTORTING MAGNETIC FIELD", *MEMS 2010: 23RD IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEMS, TECHNICAL DIGEST, Proc. of IEEE MICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEMS*, pp.671-674, (2010).

査読あり.

- [5] H.Mori, T.Korenaga, N.Hosomi, T.Terui, and S.Shingubara, "Filling of FePt in AAO Nanohole Array by DC Pulsed Electrodeposition", *ECS Transactions*, **16 (45)**, 65-71 (2009). 査読あり.
- [6] S. Shingubara, S. Yamanishi, Y. Shiotani, S. Aoyagi, N. Tagawa, S. Nakahara, K. Saitoh, S. Tamura and T. Yamaguchi, "Enormous Resistance Switching Phenomena Observed In Nickel-Aluminum-Oxide Nanocomposite", *Science and Technology Report of Kansai University*, (2009) pp.1-9. 査読なし.
〔学会発表〕(計 19 件)
- [1] T. Shimizu, Y. Shiotani, K. Shimomura and S. Shingubara, "Huge magnetoresistance switching in a ferromagnetic nano-conduction-path formed by dielectric breakdown", *MORIS* (2011.6.23).
- [2] T. Shimizu, Y. Shiotani, K. Shimomura and S. Shingubara, "Huge Resistance Switching Induced by Magnetic Field in a Ferro Magnetic Nano-Conduction Path (FNCP)", *IEEE INTERMAG* (2011.4.26)
- [3] Y.Ishida, S.Tanaka, T.Shimizu, and S.Shingubara, "Reduction of pitch of nanohole array by self-organizing anodic oxidation after pre-patterning with IBE on the surface of Al film", *ICMNE 2010* (2010.12.15).
- [4] Y.Shiotani, K.Shimomura, T.Shimizu and S. Shingubara, "Large magnetoresistance switching phenomena in a nano-conduction path formed with dielectric breakdown", *MNC2010* (2010.11.11).
- [5] K.Suzuki, Y.Shiotani, Y.Sumita, T.Shimizu, and S.Shingubara, "Change in magnetoresistance property depending on the state of Ni-oxide memory device", *MNC2010* (2010.11.11).
- [6] K.Aoki, Y.Tanaka, T. Terui, T.Shimizu and S.Shingubara, "Preparation of ultra high density magnetic nanowire arrays beyond 1 tera bit /inch² on Si substrate using AAO template", *MNC2010* (2010.11.10).
- [7] Y.Shiotani, K.Shimomura, T.Shimizu and S.Shingubara "Large magnetoresistance observed in a nano-conduction path formed with dielectric breakdown of SiO₂ connected with ferromagnetic layer", *ICAUMS 2010*, (2010.12.6).
- [8] S.Yamanishi, Y.Shiotani, K.Murakami, M.Takai, T.Shimizu, and S. Shingubara "Enormous Magnetoresistance Switching Observed in partially Ni-filled AAO on Si" *MNC 2009*, November (2009.11.9).
- [9] M. Yamanaka, K.Aoki, Y.Ishida, Y. Ohya, S. Tanaka, T.Shimizu, and S. Shingubara,

“Fabrication of Metal Nanowires Sandwiched with Gold for Self-Assembling of NW sensors”, MNC 2009, November (2009.11.9).

[10] S.Yamanishi, Y.Siotani, K.Murakami, T.Shimizu, and S.Shingubara: ”Enormous resistance switching phenomena observed in Nickel-Alumina oxide nanocomposite”, IEEE InterMag 2009, Sacramento, USA, (2009.5.6)

[11] S.Yamanishi, Y.Shiotani, K.Murakami, T.Shimizu, and S.Shingubara “Enormous Magneto-resistance Switching Observed in Ni-diffused Anodic Aluminum Oxide”, Inter. Conf. on Magnetism 2009, Karlsruhe, Germany, (2009.7.27).

[12] S. Maruo, T. Yamashita, M. Nakao, T.Shimizu and S. Shingubara “Reduction of the Pitch of the Nano-Hole Array by Self-Organizing Anodic Oxidation After Nano-Imprinting”, MNE 2009, Ghent, Belgium, (2009.9.29).

[13]青木和茂、前原誠、坂田智裕、新宮原正三、「陽極酸化アルミナを用いた Si 基板上の磁性体ナノワイヤの形成」、表面科学会講演会、(2009.10.15)

[14] 石田康晴、青木和茂、新宮原正三、大矢裕一、「AAO ナノホールをテンプレートとしたハイブリットナノワイヤの形成」、表面科学会講演会、(2009.10.15)

[15] S.Maruo, T.Yamashita, M.Nakao, T.Shimizu and S.Shingubara, “Realizing 1/3 pitch of the alumina nano-hole array by self-organizing anodic oxidation after nano-imprinting”, 2008 International Conference of MNC, (2008.10.18)

[16] H.Mori, T.Korenaga, N.Hosomi, T.Terui and S.Shingubara “ Filling of FePt in AAO Nanohole Array by DC Pulsed Electrodeposition”, ECS-PRIME 2008, Honolulu, USA, (2008.10.15).

[17] H.Oka, S.Yamanishi, S.Shingubara, and K.Akabane “Aspect Ratio Dependence of M-H Switching Characteristics of Oblong Ferromagnetic Film”, IUMRS 2008 (2008.10.10)

[18] 塩谷裕一、山西卓、村上勝久、清水智弘、新宮原正三 “Ni-アルミナ・ナノコンポジットにおける巨大磁気抵抗スイッチング現象”、磁気学会 2009 年度学術講演会、長崎市、(2009.9.14).

[19] 山西卓、河上茂太、新宮原正三、清水智弘、“Ni ナノワイヤの形成と磁気伝導特性評価”第 69 回応用物理学会学術講演会(2008.9.3)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称：陽極酸化アルミナの製造方法、陽極酸化アルミナ、および高密度構造体

発明者：新宮原正三、山下尊史、中尾正史

権利者：関西大学、情報通信研究機構

種類：特許

番号：2008-031052

出願年月日：2008 年 2 月 12 日

国内外の別：国内

名称：巨大磁気抵抗素子及びその作製法

発明者：新宮原正三、清水智弘、塩谷裕一

権利者：関西大学

種類：特許

出願番号：2010-251196

出願日：2010 年 11 月 09 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

新宮原 正三(SHINGUBARA SHOSO)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：10231367

(2)研究分担者

田中 秀吉(TANAKA SYUKICHI)

情報通信研究機構 (独)・主任研究員

研究者番号：40284608

(3)連携研究者

清水 智弘(SHIMIZU TOMOHIRO)

関西大学・システム理工学部・助教

研究者番号：80581165