

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月23日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21245048

研究課題名（和文） 微細細孔周期アルミナナノホールアレーの形成と高密度磁気記録媒体への応用

研究課題名（英文） Fabrication of anodic porous alumina with reduced hole interval and its application for the high-density magnetic recording media

研究代表者

益田 秀樹 (MASUDA HIDEKI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：90190363

研究成果の概要（和文）：細孔が規則配列したポーラスアルミナの微細化について検討を進めた結果、25nm未滿の細孔周期で規則配列を形成することができた。電気化学的手法を用いて細孔内に強磁性体のコバルトを充填した。ドライエッチングあるいは機械研磨により、試料表面に析出したコバルトを除去すると同時に試料表面を平坦化した。自動振動試料型磁力計を用いて磁気特性の向上をはかったところ、角型比(磁界が0の時の飽和磁化に対する残留磁化の比)が0.95の垂直磁気特性を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：We studied formation of highly ordered anodic porous alumina with fine interval. As a result, we found anodizing conditions for forming highly ordered porous alumina with interval less than 25 nm. Ferromagnetic Co was electrochemically deposited in nanoholes of the porous alumina. Then, surface of the sample was flattened by dry etching or mechanical polishing. It was confirmed by Vibrating Sample Magnetometer measurement that the sample shows high squareness ratio (~ 0.95) by control of the structure of Co/alumina nanocomposite.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	15,300,000	4,590,000	19,890,000
2010年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2011年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
総計	36,100,000	10,830,000	46,930,000

研究分野：電気化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：高密度磁気記録媒体・パターンドメディア・強磁性体

1. 研究開始当初の背景

ナノメータースケールの細孔がマトリクス中に規則配列したナノホールアレー材料は、ナノデバイス構築のための出発構造材料として、近年、重要度が増している。Alを酸性電解液中でアノード酸化することにより形成される陽極酸化ポーラスアルミナは、ナノホールアレー構造材料の代表的な素材であり、そのユニークな幾何学構造から様々な応用が検討されている。陽極酸化ポーラスアルミナの細孔配列の規則性は陽極酸化条件

に依存するが、適切な陽極酸化条件で作製することにより、細孔が長距離に渡って理想配列することが明らかとなって以降、ポーラスアルミナにもとづく応用研究が急速に活発化している。

アルミナホールアレーをマトリクスとする磁気記録媒体は70年代から80年代にかけて検討が行われ、一旦、研究が打ち切られた経緯がある。しかし、高規則性アルミナナノホールアレーの報告を契機に再び研究が活発化し、現在では、パターンド磁気記録媒体

作製の観点から研究が活発化している。中でも、記録密度の向上のために、微細な細孔周期において高い規則性を有するポーラスアルミナの形成が重要な課題となっている。申請者らは、これまでに、アルミナナノホールアレーに強磁性金属である Co を充填したパターンド磁気メディアの作製に関し検討を加え、周期 63nm 程度のコンポジット構造の形成を報告したほか、ガラス基板上に形成したコンポジット構造を用い信号の記録再生実験を行い、孤立 Co マグネットからの信号読み出しが可能なことを示している。

陽極酸化ポーラスアルミナにおいて、細孔周期と細孔径は陽極酸化電圧に比例して変化し、陽極酸化電圧を低下させることにより平均細孔周期、平均細孔径は減少するものの、それだけでは規則的な構造は発現しない。申請者は最近の研究で、微細な細孔が規則配列を形成する条件は、通常の陽極酸化条件に比較し、電解液組成、濃度等の電解条件において大きく隔たる事を確認している。

2. 研究の目的

本申請課題では、これまでの成果を進展させ、シングルナノメータスケールの規則細孔が高度に規則配列した陽極酸化ポーラスアルミナの形成と得られたホールアレー構造の高密度磁気記録媒体への応用に関し検討を行うことを目的とする。

磁気記録媒体では、高密度化にともない記録ビットが熱により不安定化する熱揺らぎが、記録密度の増大をはかる上で大きな問題となっている。これを解決するアプローチとして磁性体を非磁性体で分離し、磁氣的相互作用を減少させることで磁化の安定化をはかるいわゆるパターンド媒体に対する関心が高まっている。非磁性体であるアルミナホールアレーの細孔内に磁性体を充填したコンポジット構造は、垂直磁化特性と相俟って、高密度磁気記録媒体作製の為の有望な構造であるといえる。

3. 研究の方法

(1) 自己組織化プロセスによる微細細孔周期ポーラスアルミナ形成条件の探索

極微細孔を有する陽極酸化ポーラスアルミナの規則化構造を実現するためには、低化成電圧条件下でのアノード酸化により自己組織的に細孔が規則配列化する条件を探索にする必要がある。これまでの検討で、微細孔が形成される低化成電圧下での細孔配列の規則化は、通常用いられるアノード酸化条件に比較し、高濃度、高温下で起こることが明らかになっている。本申請課題では、このような知見をもとに、従来のアノード酸化条件の範囲を超えた、より広範囲な条件下でアノード酸化を実施し、微細孔が規則化する

条件の探索を行う。このほか、従来殆ど検討が行なわれてこなかった混合浴を用いた陽極酸化に関しても検討を加える。極限条件下での安定なアノード酸化を実現するため、電解液を試料に噴出させ、効率的な温度制御が可能な形式の電解槽を新たに導入し、陽極酸化条件の拡大をめざす。陽極酸化装置構築のため、恒温槽（新規導入備品）を用いる。また、低化成電圧領域における印加電圧を高精度に制御するため、電解系を従来の2電極系から参照電極を用いた3電極系に替え（既存定電位電源使用）、より精度の高い陽極酸化を試みる。

(2) アルミナナノホールアレーの高密度磁気記録媒体形成への応用

得られたホールアレーの細孔内に強磁性金属である Co を電気化学的に充填し、コンポジット構造の作製を行う。上記の手法において得られた微細周期アルミナナノホールアレーを順次パターンド媒体作製に用いる。Co 充填後表面平坦化処理を施し、磁気特性の評価によって Co/アルミナナノコンポジットの最適構造を探索する。

4. 研究成果

(1) 微細な細孔周期での高規則ポーラスアルミナの形成条件の検討

ポーラスアルミナを形成する際の化成電圧を下げて規則化条件を検討したところ、高濃度硫酸系水溶液中での 12V の陽極酸化により、細孔が 30nm 間隔で規則配列したポーラスアルミナが得られた。更に化成電圧を下げると細孔は微細なものとなったが、細孔配列は不規則であった。規則化成条件について詳細な検討を行った結果、電解液組成を最適化し、比較的高い電解液温度で短時間の陽極酸化を行うことで細孔配列が規則化することがわかった。化成電圧を 11V とした際には細孔周期 28nm、10V とした場合には細孔周期 25nm の高規則ポーラスアルミナが得られた(図 1)。

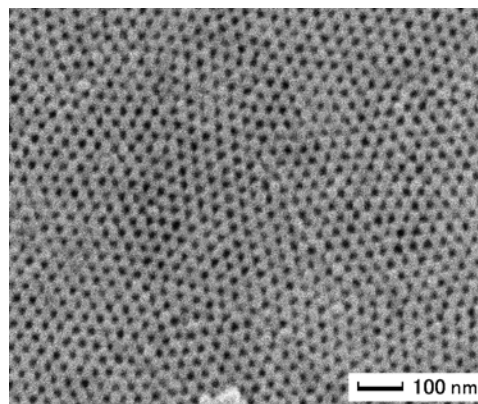


図 1 細孔周期 25nm の高規則ポーラスアルミナの SEM 像

また、更に条件を検討することにより、細孔が 23nm 周期で規則配列した陽極酸化ポーラスアルミナも得ることができた。

(2) アルミナナノホールアレーの高密度磁気記録媒体形成への応用

① アルミナ/Co コンポジットの形成と表面研磨手法の検討

高規則配列ポーラスアルミナをりん酸水溶液に浸漬して細孔サイズおよび細孔底部のバリエーション層の厚さを調整した後、硫酸コバルトを主成分とする電解液中での交流めっきにより、ポーラスアルミナの細孔底部から Co を析出させた。めっきの進行に従い、細孔内への Co の充填量が増加したが、部分的に表層に析出した部分で Co の還元析出が集中したため、表面が荒れた構造となった。そのため、イオンビームを用いたドライエッチングにより表層部を除去した。ドライエッチング条件の最適化により、全ての細孔でコバルトが研磨面まで密に充填され、表面が平滑な Co/アルミナナノコンポジットを得ることができた(図 2)。また、コンポジットの表面を機械的に研磨する手法について検討を行った結果、試料を専用の治具に固定し、回転研磨機の研磨面との平行を維持して研磨することにより、イオンビームよりも広い面積で均質な研磨面を得ることが可能となった。

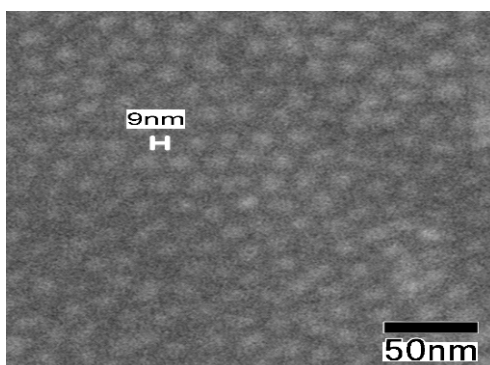


図 2 細孔周期 25nm の高規則ポーラスアルミナをもとに作製した Co/アルミナナノコンポジット (Co シリンダー径 9nm, シリンダー長 100nm)

② Co/アルミナナノコンポジットの磁気特性の評価

細孔周期 25nm の高規則ポーラスアルミナをもとに得られた Co/アルミナナノコンポジットの磁気特性について、自動振動試料型磁力計 (VSM) を用いて測定した。その結果、コンポジットを垂直方向 (Co シリンダーの長軸方向) に磁化させた際の残留磁化と保持力が、水平方向に磁化させた際よりも増大したことから、ナノコンポジットが垂直磁気記録媒体としての機能を有することが確認された。

磁気記録媒体に求められる磁気特性の重要なパラメーターに、飽和磁化に対する残留磁化の比 (角型比) がある。垂直磁気記録媒体では、垂直方向に磁化した際の角型比の高さが重要となる。高い角型比を示す Co/アルミナナノコンポジットの構造について検討を進めた結果、Co シリンダーの直径を縮小し、アルミナ壁の厚さを相対的に増大させた構造が優れた角型比を示すことがわかった。シリンダー径を減少させたナノコンポジット構造の作製により、最大で 0.95 の角型比を示す Co/アルミナナノコンポジットを得ることができた (図 3)。また、磁界に対する耐性を示す「保持力」の向上には、Co シリンダーのアスペクト比の増加が効果的であることがわかった。細孔周期 23nm の高規則ポーラスアルミナをもとに作製した、より微細な Co/アルミナナノコンポジットも明確な垂直磁気異方性を示すことが確認された。

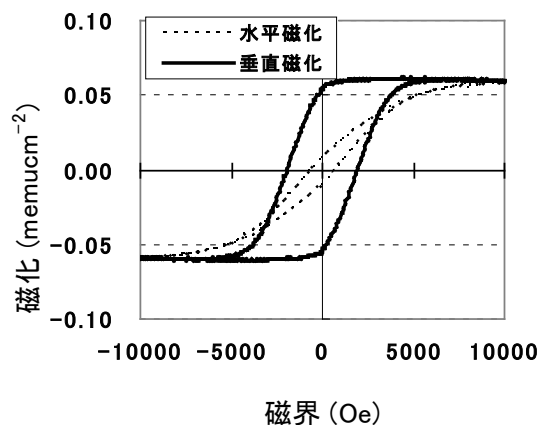


図 3 図 2 に示した 25nm 周期 Co/アルミナナノコンポジットの磁化特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

Hideki Masuda, Toshiaki Kondo, Kazuyuki Nishio, “Functional optical devices using highly ordered hole array architectures of anodic porous alumina”, Proc. of SPIE, 査読有り, 8204, 2011, 820414.

〔学会発表〕 (計 15 件)

- ① 益田秀樹, アノード酸化にもとづく規則ナノ構造の形成と機能的応用, 第 56 回ナノ・スピン工学研究会講演会, 2012 年 2 月 29 日, 宮城
- ② 小林祐貴, 西尾和之, 益田秀樹, 微細周

- 期陽極酸化ポーラスアルミナを用いたパターンド磁気記録媒体の作製, 第 31 回表面科学学術講演会, 2011 年 12 月 17 日, 東京
- ③ 益田秀樹, ポーラスアルミナにもとづく高スルーットナノ構造形成プロセス, 第 28 回金属アノード酸化皮膜の機能化部会, 2011 年 11 月 11 日, 兵庫
- ④ H. Masuda, K. Nishio, T. Yanagishita, T. Kondo, Fabrication of highly ordered anodic porous alumina and its application to functional nanodevices, International Symposium on Sustainable Urban Environment 2010, 2010. 12. 10, Tokyo, Japan.
- ⑤ 益田秀樹, アルミナナノホールアレーの構造制御と機能デバイスへの応用展開, 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2010 年 11 月 6 日, 豊橋
- ⑥ 小林祐貴, 山田直人, 伊藤健一, 西尾和之, 益田秀樹, アルミナナノホールアレーにもとづくパターンド磁気記録媒体の作製, 2010 年電気化学秋季大会, 2010 年 9 月 1 日, 神奈川.
- ⑦ 岡部都子, 水木一成, 柳下崇, 西尾和之, 益田秀樹, 背面冷却システムにもとづく陽極酸化ポーラスアルミナ化成条件の拡大, 2010 年電気化学秋季大会, 2010 年 9 月 1 日, 神奈川
- ⑧ 益田秀樹, 高規則性アルミナナノホールアレーの形成と機能化, 日本化学会第 4 回関東支部大会, 2010 年 8 月 31 日, 茨城.
- ⑨ H. Masuda, T. Yanagishita, T. Kondo, K. Nishio, Fabrication of metal and semiconductor nanostructures based on ordered nanohole array in anodic porous alumina, 217th ECS Meeting, 2010. 4. 28, Vancouver, Canada
- ⑩ 岡部都子, 水木一成, 柳下崇, 西尾和之, 益田秀樹, 背面冷却システムにもとづく Al の高電流陽極酸化の安定化, 電気化学会第 77 回大会, 2010. 3. 31, 富山
- ⑪ 柳下崇, 成山哲平, 西尾和之, 益田秀樹, ナノインプリントプロセスにもとづくアノード酸プロセスの制御, 電気化学会第 77 回大会, 2010. 3. 29, 富山
- ⑫ 山田直人, 西尾和之, 益田秀樹, 陽極参加ポーラスアルミナにもとづくパターンド磁気記録媒体の作製, 第 29 回表面科学会公演大会, 2009. 10. 29, 東京
- ⑬ 岡部都子, 水木一成, 柳下崇, 西尾和之, 益田秀樹, 背面冷却システムにもとづく陽極酸化挙動の検討, 2009 年電気化学会秋季大会, 2009. 9. 11, 東京
- ⑭ 柳下崇, 益田秀樹, アルミナナノホールアレーにもとづく微細加工プロセス, 『N G L 2009』 応用物理学会次世代リソグラフィ (NGL) 技術研究会, 2009. 7. 9, 東京.
- ⑮ Hideki MASUDA, Functional Surface Based on Ordered Alumina Nanohole Array, International Conference on materials for Advanced Technologies, 2009. 7. 1, Singapore.

〔図書〕 (計 1 件)

益田 秀樹, 西尾 和之, 柳下 崇 (分担), 講談社, 新・材料化学の最前線, 2010, 265

〔その他〕

ホームページ

<http://www.apchem.metro-u.ac.jp/labs/masuda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

益田 秀樹 (MASUDA HIDEKI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授
研究者番号: 90190363

(2) 研究分担者

近藤敏彰 (KONDO TOSHIKI)

(財) 神奈川科学技術アカデミー・重点研究室・研究員
研究者番号: 20513716

西尾和之 (NISHIO KAZUYUKI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授
研究者番号: 00315756

柳下 崇 (YANAGISHITA TAKASHI)

首都大学東京・都市環境学研究科・助教
研究者番号: 50392923