

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4035457号  
(P4035457)

(45) 発行日 平成20年1月23日(2008.1.23)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C 2 3 C 14/06 (2006.01)</b>	C 2 3 C 14/06 L
<b>C 2 3 C 14/34 (2006.01)</b>	C 2 3 C 14/34 N
<b>C 2 3 C 14/58 (2006.01)</b>	C 2 3 C 14/58 Z
<b>C 2 3 C 26/00 (2006.01)</b>	C 2 3 C 26/00 K
<b>B 8 2 B 3/00 (2006.01)</b>	B 8 2 B 3/00

請求項の数 8 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-68509 (P2003-68509)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成15年3月13日(2003.3.13)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2004-237429 (P2004-237429A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成16年8月26日(2004.8.26)	(74) 代理人	100069017
審査請求日	平成17年11月28日(2005.11.28)		弁理士 渡辺 徳廣
(31) 優先権主張番号	特願2002-96422 (P2002-96422)	(72) 発明者	安居 伸浩
(32) 優先日	平成14年3月29日(2002.3.29)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	福谷 和彦
(31) 優先権主張番号	特願2002-153687 (P2002-153687)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(32) 優先日	平成14年5月28日(2002.5.28)	(72) 発明者	田 透
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2002-363163 (P2002-363163)		
(32) 優先日	平成14年12月13日(2002.12.13)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能デバイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

機能デバイスの製造方法であって、基板を用意する工程、該基板上に分散して配置されている柱状構造体と、該柱状構造体を取り囲む領域とを含み構成される膜をスパッタリング法により形成する工程、前記膜から前記柱状構造体を除去して多孔質体を形成する工程、及び前記多孔質体に機能性材料を充填する工程を有し、且つ前記柱状構造体は多結晶アルミニウムであり、前記領域は非晶質  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) で構成され、且つ前記膜には、前記  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  が 30 atomic % 以上 60 atomic % 以下の割合で含まれるように該膜が形成されていることを特徴とする機能デバイスの製造方法。

【請求項2】

前記膜の膜厚が、300 nm 以上であることを特徴とする請求項1に記載の機能デバイスの製造方法。

【請求項3】

前記スパッタリング法が RF スパッタリング、あるいはマグネトロンスパッタリング法である請求項1あるいは2に記載の機能デバイスの製造方法。

【請求項4】

前記スパッタリング法は、アルゴンガス雰囲気、反応装置内の圧力を 0.2 Pa から 1 Pa の範囲にして行うことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の機能デバイスの製造方法。

【請求項5】

10

20

前記スパッタリング法は、基板温度を20以上300以下の範囲で行うことを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の機能デバイスの製造方法。

【請求項6】

前記基板が、絶縁性基板、半導体基板、金属基板、あるいはフレキシブル基板であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の機能デバイスの製造方法。

【請求項7】

前記柱状構造体の径は、1nm以上20nm以下である請求項1から6のいずれか1項に記載の機能デバイスの製造方法。

【請求項8】

前記機能性材料が、導電性材料、磁性材料、発光材料、半導体材料を含む請求項1乃至7のいずれか1項に記載の機能デバイスの製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、孔を有する構造体（多孔質体）に機能性材料を充填して形成される機能デバイスの製造方法に関し、具体的には電子デバイス、光デバイス、及び記録デバイスなどに関するものである。

【0002】

【背景技術】

近年、機能デバイスの構成部材として微細構造体への関心が高まっている。 20  
こうした微細構造体の作製手法としては、フォトリソグラフィーなどの微細パターン形成技術を代表される半導体加工技術によって直接的に微細構造体を作製する手法が挙げられる（例えば特許文献1参照）。

【0003】

また、上述の半導体加工技術とは別に、材料の自己組織化（self-organization）現象を利用する手法がある。即ち、自然に形成される規則的な構造をベースに、新規な微細構造体を実現しようというものである。

【0004】

【特許文献1】

特開平5-55545号公報（第3頁、第1図） 30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

この自己組織化現象あるいは自己形成化現象を利用する手法では、ミクロンオーダーは勿論、ナノオーダーの構造体を実現できる可能性があるため、多くの研究が行われているものの、その手法は十分に確立されているとはいえず、新規な微細構造体の提供やその製造方法の確立が求められているのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、新規な機能デバイスの製造方法を提供することを目的とする。 40

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る機能デバイスの製造方法は、基板を用意する工程、該基板上に分散して配置されている柱状構造体と、該柱状構造体を取り囲む領域とを含み構成される膜をスパッタリング法により形成する工程、前記膜から前記柱状構造体を除去して多孔質体を形成する工程、及び前記多孔質体に機能性材料を充填する工程を有し、且つ前記柱状構造体は多結晶アルミニウムであり、前記領域は非晶質 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ （ $0 < x < 1$ ）で構成され、且つ前記膜には、前記 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ が30atomic%以上60atomic%以下の割合で含まれるように該膜が形成されていることを特徴とする。

【0031】

**【発明の実施の形態】****(1) 柱状の部材を有する構造体、及びその製造方法**

まず、本発明に適用できる柱状の部材を有する構造体について図1を用いて説明する。

**【0032】**

同図において、1000は柱状の部材、1002は柱状の部材を取り囲む領域、1001はそれらを含む構造体であり、柱状の部材1000が領域1002に分散している様子が示されている。なお、1003は基板である。

**【0033】**

本発明においては柱状の部材を除去して、当該除去により形成される孔内に機能性材料を充填するため、構造体1002から柱状の部材1003を選択的に除去できることが重要である。ここで、選択的に除去とは、実質的に柱状の部材が除去可能であればよく、柱状の部材の除去に際し、それを取り囲む領域が部分的に除去されることも含み、更には柱状の部材が完全に除去されるのではなく部分的に残留する場合をも含むものである。

10

**【0034】**

図1における構造体1001は、第1の材料を含み構成される柱状の部材1000が、第2の材料を含み構成される領域1002に取り囲まれており、且つ該構造体には該第2の材料が、該第1の材料と第2の材料の全量に対して20atomic%以上70atomic%以下の割合で含まれていることが好ましい。発明者らの検討によると、上記割合の範囲であれば、実質的に柱状の部材がそれを取り囲むマトリックス領域に分散した構造体の実現が可能であった。なお、構造体が形成される下地の基板形状にもよるが、該基板形状が水平であれば柱状の部材は、当該基板に垂直な配置をとる。

20

**【0035】**

上記割合は、構造体を構成する前記第1の材料と第2の材料の全量に対する前記第2の材料の割合のことであり、好ましくは25atomic%以上65atomic%以下、より好ましくは30atomic%以上60atomic%以下である。上記割合は例えば誘導結合型プラズマ発光分析法で定量分析することにより得られる。

**【0036】**

なお、実質的に柱状形状が実現していればよく、例えば柱状の部材の成分として第2の材料が含まれていてもよいし、前記領域に第1の材料が含まれていてもよい。また、上記柱状の部材やその周囲の領域に酸素、アルゴンなどが少量含まれていてもよい。

30

**【0037】**

ここで第1の材料としては、AlやAuやAgやMgなどが挙げられる。第2の材料としては、Si、Ge、SiとGeの混合物（以降、 $Si_xGe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )と記載することがある。）、あるいはCなどが挙げられる。特に第2の材料としては、非晶質となり得る材料であることが望ましい。

**【0038】**

また、第1及び第2の材料としては、両者の成分系相平衡図において、共晶点を有する材料（いわゆる共晶系の材料）であることが好ましい。特に共晶点が300以上好ましくは400以上であるのがよい。

**【0039】**

なお、第1の材料と第2の材料として好ましい組み合わせとしては、第1の材料としてAlを用い、第2の材料としてSiを用いる形態、あるいは第1の材料としてAlを用い、第2の材料として $Si_xGe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )を用いる形態が挙げられる。

40

**【0040】**

前記柱状の部材は、少なくとも一部が多結晶であり、前記柱状の部材を取り囲む領域は、非晶質であることが望ましい。第2の材料としてSiやSiGeを用いた場合、当該領域は主として非晶質となる。前記柱状の部材の平面形状としては円形あるいは楕円形状である。

**【0041】**

前記構造体には、前記第2の材料を含み構成されるマトリックス中に複数の前記柱状の部

50

材が分散していることになる。柱状の部材の径（平面形状が円の場合は直径）は、主として前記構造体の組成（即ち、前記第2の材料の割合）に応じて制御可能であるが、その平均径は、0.5 nm以上50 nm以下、好ましくは1 nm以上20 nm以下、さらに好ましくは2 nm以上10 nm以下である。特に20 nm未満の径であることが好適である。ここで平均径とは、例えば、実際のSEM写真（約100 nm×100 nmの範囲）で観察される柱状の部分と、その写真から直接、あるいはコンピュータで画像処理して、導出される値である。もっとも、用いる材料や組成あるいは、構造体の用途によって最適な径や下記間隔は変動し得る。

#### 【0042】

また、複数の柱状の部材間の中心間距離は、2 nm以上30 nm以下、好ましくは5 nm以上20 nm以下、更に好ましくは5 nm以上15 nm以下である。勿論、中心間距離の下限として上記2Rは柱状構造体どうしが接触しない間隔は最低限備えている必要がある。なお、上記第2の材料（即ち、柱状の部材を取り囲む領域の構成材料）として、複数の元素の混合物（例えば、 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ）を用いれば、その混合比の割合によっても上記中心間距離の制御が可能となる。

#### 【0043】

また、前記構造体は、膜状の構造体であることが好ましく、かかる場合、前記柱状の部材は膜の面内方向に対して略垂直になるように前記第2の材料を含み構成されるマトリックス中に分散していることになる。膜状構造体の膜厚としては、特に限定されるものではないが、1 nm～100  $\mu\text{m}$ の範囲で適用できる。プロセス時間等を考慮してより現実的な膜厚としては、1 nm～1  $\mu\text{m}$ 程度である。特に300 nm以上の膜厚でも柱状構造が維持されていることが好ましい。また、柱状の部材は、厚さ方向（長さ方向）に対しては、実質的に分岐をもたない構造である。

#### 【0044】

柱状の部材の深さ方向の長さ、それを取り囲む領域の厚さとは実質的に等しくなるので、当該柱状の部材を除去して得られる多孔質体においては、柱状の孔の深さ方向の長さ、当該孔を取り囲む領域の厚さが実質的に等しくすることが可能である。

#### 【0045】

前記構造体は膜状の構造体であることが好ましく、基板上に当該構造体が設けられていてもよい。基板（図1における1003）としては、特に限定されるものではないが、絶縁物や表面に絶縁層を有する基板であったり、石英ガラスなどの絶縁性基板、シリコン基板、ガリウム砒素、あるいはインジウム燐などの半導体基板、アルミニウムなどの金属基板あるいは支持部材としての基板上に上記構造体が形成できるのであれば、フレキシブル基板（例えばポリイミド樹脂など）も用いることができる。また、カーボン基板や、SOI基板、P型、N型、高抵抗、低抵抗のシリコン基板も適用可能である。

#### 【0046】

このような構造体1002の製造方法に関して説明する。

説明に際して柱状の部材を構成する材料としてアルミニウムを、それを取り囲む領域を構成する材料としてシリコンを例にとり説明する。

#### 【0047】

本発明に係る構造体は非平衡状態で成膜する方法を利用して作製することができる。その代表例がスパッタリング法による成膜である。具体的には、図2に示すようにスパッタリング装置内にアルミニウムのターゲット基板2003上にシリコン片（シリコンチップ）2002を配置し、アルゴン雰囲気下でスパッタリングを行うと基板1003表面に、本発明に係る構造体が成膜される。成膜されて得られる構造体におけるシリコンの量（第2の材料）が構造体中のアルミニウムとシリコンの全量に対して、20 at. %以上70 at. %以下の割合で含まれていれば、実質的に柱状の部材がそれを取り囲むマトリックス領域に分散した構造体の実現されていた。なお、図2における2000は、Arプラズマである。

#### 【0048】

10

20

30

40

50

成膜方法としては、スパッタリング法が好ましいが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（E B 蒸着）、イオンプレーティング法をはじめとする非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。スパッタリング法で行う場合には、マグネトロンスパッタリング、RF スパッタリング、ECR スパッタリング、DC スパッタリング法を用いることができる。スパッタリング法で行う場合は、アルゴンガス雰囲気中で反応装置内の圧力を 0.2 から 1 Pa 程度にして成膜を行うのがよい。スパッタリングの際には、ターゲット原料として前記第 1 の材料と第 2 の材料をそれぞれ別途用意しても良いが、予め所望の割合で第 1 の材料と第 2 の材料が焼成されたターゲット材料を用いてもよい。なお、スパッタリング法で行う場合には、特に膜が成長する基板自体に、プラズマが接しない状態でスパッタリングを行うことが好ましい。

10

【0049】

また、基板上に形成される前記構造体は、基板温度を、300 以下、好適には 200 以上 200 以下にして形成され、特に 100 以上 150 以下で形成されることが好ましい。

【0050】

(2) 次に、本発明に適用できる構造体における第 1 の材料（第 1 の材料は、柱状の部材を構成する。）と第 2 の材料（第 2 の材料は、柱状の部材を取り囲む領域を構成する。）の割合について説明する。

【0051】

本発明に記載の多孔質体が提供できるようになったのは、本発明者らの鋭意努力により以下に説明する構造体が得られたからである。上記同様図 2 を用いて説明する。

20

【0052】

ガラス基板 1003 上に、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 55 atomic % 含んだアルミニウムシリコン混合膜（即ち、本発明に適用できる構造体）を約 200 nm 形成する。

【0053】

ターゲットには、図 2 に示すように、4 インチのアルミニウムターゲット上に 15 mm 角のシリコンチップ 13 を 8 枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量：50 sccm、放電圧力：0.7 Pa、投入電力：1 kW とした。また、基板温度は室温とした。

30

【0054】

なお、ここではターゲット 2003 として、アルミニウムターゲット上にシリコンチップ 13 を 8 枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜の組成が約 55 atomic % 近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムの粉末を焼結したターゲットを用いても良い。

【0055】

次に、このようにして得られたアルミニウムシリコン混合膜を ICP（誘導結合型プラズマ発光分析）にて、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量（atomic %）を分析した。その結果、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量は約 55 atomic % であった。なお、ここでは測定の前処理、基板として、カーボン基板上に堆積したアルミニウムシリコン混合膜を用いた。

40

【0056】

FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。シリコンに囲まれた円形のアルミニウムナノ構造体が二次元的に配列していた。アルミニウムナノ構造体部分の孔径は 3 nm であり、その平均中心間隔は 7 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、高さは 200 nm であり、それぞれのアルミニウムナノ構造体部分はお互いに独立していた。

50

## 【0057】

また、X線回折法でこの試料を観察した所、結晶性を示すシリコンのピークは確認できず、シリコンは非晶質であった。なお、アルミニウムの結晶性を示すピークが複数確認でき、少なくともアルミニウムの一部は多結晶であることが示された。

## 【0058】

従って、シリコンに周囲を囲まれた間隔2Rが7nm、径2rが3nm、高さLが200nmのアルミニウム細線を含んだアルミニウムシリコンナノ構造体を作製することができた。

## 【0059】

このように、アルミニウムシリコン混合膜をスパッタ法などの非平衡状態で物質を形成する成膜法で形成することで、基板表面上のシリコンマトリックス内に数nmスケールのアルミニウム量子ドットあるいはアルミニウム量子細線などのアルミニウムナノ構造体を有するアルミニウムシリコンナノ構造体を形成することを、本発明者らは見出した。

10

## 【0060】

(比較例)

また、比較試料Aとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して15atomic%含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200nm形成した。ターゲットには、4インチのアルミニウムターゲット上に15mm角のシリコンチップ13を2枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50sccm、放電圧力：0.7Pa、投入電力：1kWとした。また、基板温度は室温とした。

20

## 【0061】

FE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて、比較試料Aを観察した。基板真上方向から見た表面の形状は、アルミニウム部分は円形状にはなっておらず、アルミニウムが連続的に繋がった形状になっていた。即ち、アルミニウムの柱状構造体がシリコン領域内に均質に分散した微細構造体となっていなかった。さらに、その大きさは10nmを遥かに超えていた。また、断面をFE-SEMにて観察した所、アルミニウム部分の幅は15nmを超えていた。なお、このようにして得られたアルミニウムシリコン混合膜をICP(誘導結合型プラズマ発光分析)にて、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量(atomic%)を分析した。その結果、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量は約15atomic%であった。

30

## 【0062】

さらに、比較試料Bとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して75atomic%含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200nm形成した。ターゲットには、4インチのアルミニウムターゲット上に15mm角のシリコンチップ13を14枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50sccm、放電圧力：0.7Pa、投入電力：1kWとした。また、基板温度は室温とした。

## 【0063】

FE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて、比較試料Bを観察した。基板真上方向から見た試料表面には、アルミニウム部分を観察することができなかった。また、断面をFE-SEMにて観察しても、明確にアルミニウム部分を観察することができなかった。なお、このようにして得られたアルミニウムシリコン混合膜をICP(誘導結合型プラズマ発光分析)にて、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量(atomic%)を分析した。その結果、シリコンのアルミニウムとシリコンの全量に対する分量は約75atomic%であった。

40

## 【0064】

また、比較試料Aを作製した場合と、シリコンチップの枚数の条件のみを変え、アルミニウムシリコン混合体の全量に対するシリコンの割合が、20atomic%、35atomic%、50atomic%、60atomic%、70atomic%である試料を

50

作製した。アルミニウムの柱状構造体がシリコン領域内に分散した微細構造体となっている場合を○、なっていない場合を×としたものを以下に示す。なお、柱状構造体の均一性という点では、シリコンの割合が30以上60 atomic %であることが好ましい。また、シリコンの割合が65や70 atomic %の場合は、アルミニウムの結晶性が低く、アモルファス状態に近くなっていた。

【0065】

【表1】

表 1

シリコンの割合 (atomic %)	微細構造体
15 (比較試料A)	×
20	○
25	○
35	○
50	○
55	○
60	○
65	○
70	○
75 (比較試料B)	×

【0066】

このように、アルミニウムとシリコンの全量に対するシリコン含有量を、20 atomic %以上70 atomic %以下に調整することで、アルミニウムの柱状構造体がシリコン領域内に分散した構造体の実現できる。アルミニウムとシリコンの組成を変化させることで、柱状構造体の孔径の制御が可能であり、また、直線性に優れたアルミニウム細線の作製が可能になる。なお、構造の確認には、SEMの他にもTEM（透過型電子顕微鏡）等を利用するのがよい。

【0067】

さらに、比較試料Cとして、ガラス基板上に、スパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して55 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200 nm形成した。ターゲットには、4インチのアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップ13を8枚おいたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50 sccm、放電圧力：0.7 Pa、投入電力：1 kWとした。また、基板温度は350℃とした。

## 【0068】

FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、比較試料Cを観察した。基板真上方向から見た試料表面には、大きなアルミニウムの塊が確認できた。また、エックス線回折測定により、シリコンが結晶化していることが確認された。つまり、柱状構造を有するアルミニウムナノ構造体を確認することができず、シリコン領域も非晶質ではなく結晶化していた。即ち、基板温度が高すぎると、より安定な状態に変化してしまうため、このようなアルミニウムナノ構造体を形成する膜成長ができていないと思われる。

## 【0069】

なお、柱状の部材が分散した構造体を得る為に、ターゲットの組成をAl:Si = 55:45などに設定することも好ましい形態である。

10

第1の材料としてアルミニウムを、第2の材料としてシリコンを用いた場合を説明したが、第1あるいは第2の材料として適用できる既述の材料を用いた場合も同様であった。

## 【0070】

上述の構造体から柱状の部材を選択的に除去することにより多孔質体が形成される。当該除去は、エッチングや陽極酸化などにより行うことができる。細孔形成後、あるいは細孔形成と同時に、酸化処理を行なってもよい。なお、第1の材料として例えばアルミニウムを用いた場合は、得られる多孔質体に含まれる第1の材料（例えばアルミニウム）の含有量は酸素を除くすべての元素に対して、0.01~20 atomic %の範囲であり、好ましくは0.1~10 atomic %の範囲である。

## 【0071】

20

（3）多孔質体への機能性材料の充填

（第1の実施形態：機能デバイス）

上述した構造体1001から柱状の部材1000を除去することにより多孔質体が形成される。本発明においては、柱状の部材を構成する第1の材料と、その周りの領域を構成する第2の材料とを、除去の際の選択比が十分に取れるような材料の組み合わせで実現できているため、上記多孔質体が得られる。除去方法としては、ウェットエッチングやドライエッチング、あるいは陽極酸化処理などが該当する。好適な材料の組み合わせとしては、例えば第1の材料としてアルミニウム、第2の材料としてシリコン（あるいはシリコンとゲルマニウムの混合体）などである。ウェットエッチング場合は、リン酸、塩酸、硫酸などの酸が好適である。選択比が取れるのであれば、アルカリ等を用いることも可能である。

30

## 【0072】

なお、多孔質体を形成する前記領域1002を、前記構造体から前記柱状の部材1000を除去する前、除去の途中、あるいは除去した後に、酸化処理したり窒化処理することも必要に応じて行うことができる。また、細孔を形成後、当該細孔を拡大する処理を行うこともできる。これにより、細孔径の制御が可能となる。

## 【0073】

柱状の部材が除去された部分が孔となっている多孔質体の当該孔の部分に機能性材料を充填する。ここで、機能性材料とは、導電性材料、磁性材料、発光材料、半導体材料、絶縁性材料など、どのような機能デバイスを形成したいかにより種々選択できる。なお、本発明において、多孔質体の孔内へ充填するとは、孔を所望の材料で完全に埋め尽くすことは勿論、必要に応じて孔の深さ方向全部ではなく、所望の深さまで充填したり、孔の内壁表面を主として上記機能性材料で被覆することも含むものである。なお、多孔質体上面にマスクなどのパターン形成部材を配置して、複数の細孔の内、充填する部分と充填しない部分に領域分けすることも可能である。

40

## 【0074】

上述した構造体1001から多孔質体を形成する前には、当該多孔質体の孔の部分は、柱状の部材1000で充填されていることになるが、多孔質体形成後に充填される機能性材料としては、上記柱状の部材の構成材料と異なるものであることが望ましい。

多孔質体への機能性材料の充填方法としては、蒸着法やCVD法やスパッタリング法、電着法やメッキ法などがある。

50



## 【 0 0 7 5 】

こうして、種々の機能性材料を充填することにより機能デバイスが実現される。機能材料として磁気記録材料を適用すれば記録デバイスが実現され、メタルなどの導電性材料を適用すれば、電極などの導電部材としては勿論、量子ドット、量子細線、量子細線トランジスタ、単電子トランジスタ、あるいは単電子メモリなどの電子デバイスが実現され、発光材料を充填すれば発光デバイスが実現される。勿論、充填する際に複数種類の材料を充填することも可能である。なお、サイズに関しては種々のデバイスに応じてその好適な値は定まるが、上述した多孔質体の細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下であり、細孔同士の平均間隔が 3 0 n m 以下であることも好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

以下、上述の構造体 1 0 0 1 から当該柱状の部材を除去して得られる多孔質体に機能性材料を充填する場合 ( A )、除去後 (あるいは除去中) に酸化処理して得られる多孔質体に機能性材料を充填する場合 ( B )、除去工程を陽極酸化によって行い、そこで得られる多孔質体に機能性材料を充填する場合 ( C ) に分けて説明しておく。

## 【 0 0 7 7 】

( A ) 上述した構造体から柱状の部材をエッチングして除去して得られる多孔質体は、ナノオーダーの細孔を有することになる。このようなナノホール内に金属や半導体等を充填する技術や、ナノホールのレプリカ技術を用いることより、着色、磁気記録媒体、E L 発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサ、さらには、量子細線、M I M 素子などの量子効果デバイスを含むさまざまデバイスの提供が可能となる。

## 【 0 0 7 8 】

なお、微小細孔を、基板に垂直に、かつ、非常に高密度に作製した構造は、量子効果を利用したデバイスへの応用、あるいは超高密度記録媒体を作製する為には重要である。例えば、孔径が 1 0 n m 以下のナノホールを間隔 1 5 n m 以下で形成し、その中に金属や半導体などの電気伝導材料を形成することで単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適應できる。

## 【 0 0 7 9 】

また、本実施形態に係る発明のシリコンナノ構造体の細孔に、伝導性材料を充填することで、量子効果を利用した単電子メモリ、単電子トランジスタなどとして応用することができる。さらには、磁性体を充填することで磁気記録媒体 (ここでいう磁気記録媒体には、長手記録方式あるいは垂直方式で用いられる記録媒体はもとより、磁気記録のみならず、光磁気記録媒体としての利用も考えられる。以降も同様である。 ) としても応用することができる。例えば、本発明のシリコンナノ構造体は、それ自体発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として使用可能である。

## 【 0 0 8 0 】

以下、図 1 9 を用いて、単電子メモリの模式図を示す。上述した構造体 1 0 0 1 から柱状の部材を除去し、当該箇所導電性材料、例えばアルミニウムや金や白金や銅を充填した場合である。

## 【 0 0 8 1 】

2 1 9 1 は基板、2 1 9 2 は絶縁体 (例えば酸化シリコン)、2 1 9 3 は柱状の導電性材料が例えばシリコン中に分散した構造体、2 1 9 4 はドレイン領域、2 1 9 5 はゲート絶縁領域、2 1 9 6 はゲート電極、2 1 9 7 はソース領域である。

## 【 0 0 8 2 】

図 1 9 のようにアルミニウムを量子ドットとすることで、量子ドットに蓄積された電荷の影響によりチャネル部分の電気的特性を制御することができる。また、量子ドットには長い時間電荷を蓄積できるので、電源も切っては情報が消えない不揮発性メモリを形成できる。なお、柱状の部材が分散した構造体得られるのであれば、他の材料を利用することもできる。

このように量子効果を利用した単電子メモリ、あるいは同様な原理を用いて、単電子トランジスタなどとしても利用することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 3 】

( B ) つぎに、多孔質体が酸化処理（勿論、窒化処理等により絶縁性化してもよい。）されている場合に、機能性材料を充填し、機能デバイスを作製する場合について説明する。

## 【 0 0 8 4 】

多孔質体有するナノホール内に金属や半導体等を充填する技術や、ナノホールのレプリカ技術を用いることより、着色、磁気記録媒体、E L 発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサ、さらには、量子細線、M I M 素子などの量子効果デバイスの提供が可能となる。

## 【 0 0 8 5 】

例えば、直径が 1 0 n m 以下のナノホールを間隔 1 5 n m 以下で形成し、その中に金属や半導体などの電気伝導材料を形成することで単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適應できる。さらに、磁性体金属を充填することで、超高密度記録媒体としても應用できる。

10

## 【 0 0 8 6 】

細孔の平均孔径が 1 0 n m 以下、好ましくは 1 ~ 9 n m であり、かつ、平均間隔が 1 5 n m 以下、好ましくは 3 ~ 1 0 n m であることにより、量子効果が室温等でも十分に観測可能になり、ナノ構造体のデバイスへの應用範囲をより拡大させることができる。また、ナノ構造体を構成する材料がシリコン酸化物とすることで、細孔内に電気伝導材料あるいは半導体材料を充填した場合、お互いが電氣的に絶縁され、トンネル電流の観測やクーロンブロケード、バンドギャップの拡大、エネルギー準位の離散化などの量子効果が期待でき、ナノ構造体のデバイスへの應用範囲をより拡大させることができる。

20

## 【 0 0 8 7 】

また、本実施形態に係る発明のシリコン酸化物ナノ構造体は、細孔下部に絶縁体などの膜が形成されないため、基板と細孔が直接つながることが可能である。また、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体の細孔に、伝導性材料を充填することで、量子効果を利用した単電子メモリ、単電子トランジスタなどとして應用することができる。また、磁性体を充填することで高密度記録媒体としても使用できる。

## 【 0 0 8 8 】

また、本発明は、シリコン酸化物中の細孔をさまざまな形態で應用することを可能とするものであり、その應用範囲を著しく広げるものである。例えば、本発明のシリコン酸化物ナノ構造体は、それ自体発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として使用可能である。

30

## 【 0 0 8 9 】

( C ) 上述した構造体から柱状の部材を除去するに際して、陽極酸化処理により多孔質体を形成した場合に、当該多孔質体内へ機能性材料を充填することに関して説明する。

## 【 0 0 9 0 】

陽極酸化により得られる多孔質体のナノホール内に金属や半導体等を充填する技術や、ナノホールのレプリカ技術を用いることより、着色、磁気記録媒体、E L 発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサ、さらには、量子細線、M I M 素子などの量子効果デバイスの提供が可能となる。

40

## 【 0 0 9 1 】

例えば、直径が 1 0 n m 以下のナノホールを間隔 1 5 n m 以下で形成し、その中に金属や半導体などの電気伝導材料を形成することで単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適應できる。さらに、磁性体金属を充填することで、超高密度記録媒体としても應用できる。

## 【 0 0 9 2 】

また、本実施形態に係る発明のシリコン酸化物ナノ構造体の細孔に、伝導性材料を充填することで、量子効果を利用した単電子メモリ、単電子トランジスタなどとして應用することができる。さらに、磁性体材料を充填することで高密度記録媒体としても應用することができる。また、本実施形態に係る発明は、シリコン酸化物中の細孔をさまざまな形態で

50

応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。

【0093】

なお、多孔質体を形成するために用いられる構造体、即ち柱状の部材を有する構造体の材料としては、既述のものを用いることができる。

【0094】

柱状の部材を構成する第1の材料としては、AlやAuなどが挙げられる。当該柱状の部材を取り囲む領域を構成する第2の材料としては、Si、Ge、SiとGeの混合物（以降、 $Si_x Ge_{1-x}$ （ $0 < x < 1$ ）と記載することがある。）、あるいはCなどが挙げられる。特に第2の材料としては、非晶質となり得る材料であることが望ましい。なお、後述の実施例では、主としてAlとSiを用いた場合について説明しているが、本発明はこれらの材料に限定されるものではない。

10

【0095】

（第2の実施形態：配向下地 + AlSiやAlSiGeなど）

以下では、機能デバイスとして磁気記録デバイス（具体的には、磁気記録媒体）や、磁気記録再生装置、さらには該磁気記録再生装置を用いた情報処理装置について説明する。

【0096】

まず、磁気記録デバイスに関して簡単に説明しておく。

近年の情報処理の飛躍的な増大に伴って、磁気ディスク装置などの情報記録技術も大幅な大容量化が求められている。特にハードディスクにおいては現在単位面積当たりの記録情報量が年率60%を超える勢いで増加している。今後も情報記録量の増大が望まれており、また携帯用などの記録装置としても小型化、高密度化が望まれている。

20

【0097】

従来利用されてきたハードディスク用磁気記録媒体は水平磁気記録方式であり、磁化はディスク表面に平行に記録されている。この水平磁気記録方式では高密度化に伴い磁区内の反磁界を抑え、且つ磁化状態を検出させるため媒体上方に磁界を出すために磁気記録層を薄くしていく必要がある。そのため磁性微粒子1つ当たりの体積が極度に小さくなり、超常磁性効果が発生しやすい傾向にある。すなわち磁化方向を安定させているエネルギーが熱エネルギーより小さくなり、記録された磁化が時間とともに変化し、記録を消してしまうことが起こる。このため近年では水平磁気記録に代わって記録層の膜厚を大きくとれる垂直磁気記録方式へ移行する研究が盛んに行われている。

30

【0098】

垂直磁気記録用の媒体としては、単層の磁気記録層を用いるタイプと高透磁率な軟磁性層を裏打ち層としてその上に硬磁性な記録層を用いる2層タイプが提案されている。後者の場合は、垂直磁気ヘッドからの磁界を記録層へ集中させ、磁界を軟磁性層に水平に通してヘッド側へ戻す磁気回路を構成するものである。

【0099】

図13の従来型垂直磁気記録媒体の説明図を用いて、以下に詳しく説明する。基板5541としてはガラスやアルミニウムその他、カーボン基板やプラスチック基板、Si基板などが使用可能であり、アルミ基板の場合は硬度を確保するため図13(a)に示すようにNiP層5542をめっき法などにより下地層として作製しておくことが多い。裏打ち層5543としては高透磁率なNiFe合金（パーマロイ）などが数 $\mu\text{m}$ ～数10 $\mu\text{m}$ の厚みで用いられる。記録層5544としては一般にCo-Cr合金が用いられており、スパッタリング法で作製すると、図13(b)に示す様に、Co組成が多いコア部5546とその周りのCr組成が比較的多いシェル部5547に分離された状態で成長する。コア部5546は円柱に近い形状であり六方稠密格子構造（以下、hcp構造という）を有する硬磁性となり、記録部分となる。シェル部5547はCr組成が多く軟磁性、もしくは非磁性的な特性になり隣接するコア部同士の相互作用を弱める役割も果たす。コア部5546ではc軸が基板面に垂直方向を向いており、結晶磁気異方性の作用により磁化は基板面に垂直方向を向くようになる。上記記録層5544にはCo-Cr以外にTa、Pt、Rh、Pd、Ti、Nb、Hfなどを添加することが行われている。

40

50

## 【0100】

今後さらなる高記録密度化に対しては、Co-Cr系ではコア部分5546の微細化が困難であることが予想される。また、微細化に伴い超常磁性効果が顕著になることから、近年注目されているCoPt, FePt, FePdのL<sub>1</sub><sub>0</sub>規則合金が今後有力な材料であると考えられている。特に、前記規則合金を微粒子化して、それらを非磁性母体中に分散させた膜（グラニューラ膜）にし、Co-Cr系の磁性粒子の微細化に伴う超常磁性効果に耐えうる媒体も提案されている（特開2001-273622号公報）。

## 【0101】

しかし、規則合金の配向までは完全に制御されておらず、垂直磁気記録媒体としては、配向性の制御が必要となっている。

10

また、図13には示されていないが、記録層5544と裏打ち層5543の間に、記録層の結晶性を高める目的で下地層の成膜を行ったり、記録層5544と裏打ち層5543の磁氣的結合を若干弱める為に酸化物などの下地層を成膜することが行われている（特開平7-73429号公報参照）。

また、記録媒体の表面には保護層45を薄く成膜しておくことが一般的であり、材料としてはカーボンの他カーバイト、窒化物などが検討されている。

## 【0102】

上記従来のスパッタリングにより成膜されたCoCr系記録層では磁性微粒子の直径が十数nmと大きく、形状にばらつきが多かった。また、L<sub>1</sub><sub>0</sub>規則構造を有するグラニューラ膜では、磁性粒子の配向性の制御が困難であり、また体積、大きさを均一に保つことも困難であった。L<sub>1</sub><sub>0</sub>規則構造を有するMPt（M=Co, Fe, Ni）微結晶のサイズ、あるいは各微粒子のバラツキはそのまま微粒子の保持力のバラツキに反映され、記録媒体としての特性を悪くする。勿論、微結晶の結晶軸の方位のバラツキも特性を悪くする原因となっている。

20

## 【0103】

本実施形態2に係る発明は、このような問題点に鑑みてなされたものである。

具体的には、本実施形態2に係る磁気記録媒体に関する発明は、基板上に下地層及び記録層を有する磁気記録媒体であって、該記録層は磁性材料を含み構成される柱状の部材と、該柱状の部材を取り囲む酸化シリコン（あるいはSiGe酸化物）を成分とする領域を備え、該下地層は該基板の面内方向に正方状の結晶配列を有し、且つ該柱状の部材は該基板の垂直方向にc軸配向したL<sub>1</sub><sub>0</sub>規則構造からなる硬磁性体部分を含むものである。

30

## 【0104】

上記領域は、必要に応じて酸化物にしておけばよく、非酸化物であってもよい。なお、多孔質体全体ではなく、細孔壁の壁面が選択的に酸化物となってもよい。

## 【0105】

以下に、本実施形態に係る発明の垂直磁気記録媒体の構成について説明する。特に、本実施形態に係る発明は、記録層の部分に、図1に示した構造体1001を利用した点に特徴がある。

## 【0106】

ここでいう構造体とは、第1の材料を含み構成される柱状の部材1000が、第2の材料を含み構成される領域1002に取り囲まれており、且つ該構造体から該柱状の部材が選択的に除去可能なものである。特に、該第2の材料が、該第1の材料と第2の材料の全量に対して20atomic%以上70atomic%以下の割合で含まれていることが望ましい。なお、以下では、第1の材料としてアルミニウムを、第2の材料としてシリコン（あるいはシリコンとゲルマニウムの混合物）を用いた場合に説明するが、上記構造体から既述のように柱状の部材が選択的に除去できるのであれば、材料の選択や各材料の混合比は適宜設定可能である。

40

## 【0107】

< 磁気記録媒体の構成 >

本発明の垂直磁気記録媒体を図面に基づいて説明する。図3は本発明の磁気記録媒体の実

50

施態様の一例を示す模式図である。さらに、図4は本発明の垂直磁気記録媒体における記録層の実施態様の一例を示す模式図である。

【0108】

図3において、3010は基板、3011は下地層A、3012は軟磁性層、3013は下地層B、3014は記録層、3015は保護層、3016は潤滑層である。また、図4において、4020は非磁性体部分、4021は柱状構造物部分、4022は柱状構造物の直径、4023は柱状構造物の間隔、4024は細孔である。図4の下地層405は、図3の下地層A3011、軟磁性層3012、下地層B3013をまとめて示したものである。

【0109】

本発明では、基板3010の上には順に下地層A3011、軟磁性層3012、下地層B3013、記録層3014、保護層3015、そして潤滑層3016が配置されている。

【0110】

特に記録層3014においては、非磁性体部分4020と柱状構造物部分（柱状の部材）4021からなる。それら柱状構造物の直径4022は、第2の材料としてシリコンを選択した場合には、例えば1～9nmの範囲であり、柱状構造物の間隔4023が、例えば3～10nmの範囲の値で配置される。

【0111】

なお、第2の材料としてシリコンとゲルマニウムの混合物を用いる場合は、例えば柱状構造物の直径22は、1～15nmの範囲であり、柱状構造物の間隔23は、例えば3～20nmの範囲の値である。

【0112】

本発明において、記録層4014の形成方法は、下地層上に基板垂直方向に立ったアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と、該柱状アルミニウム部分の側面を囲むように配置されるシリコン（あるいはSiGe）を成分とするシリコン部分（あるいはSiGe部分）を有する構造体を形成し、該構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコン（あるいはSiGe）を成分とするシリコン部分（あるいはSiGe部分）を酸化して酸化シリコン（あるいはSiGe酸化物）とした後、該細孔中に硬磁性体部分を含む柱状構造物を充填して記録層を形成する。

【0113】

本発明に用いるアルミニウムシリコン構造体について、図5を用いて説明する。なお、以下では第2の材料としてシリコンを選択した場合を例にとり説明するが、シリコンの代わりにSiGeを用いることもできる。

【0114】

アルミニウムシリコン構造体5034は、柱状アルミニウム部分5031が基板垂直方向に真直ぐ立っており、その円柱の側面を囲むようにシリコン部分5030が配置された構造を有することが特徴である。なお、アルミニウム部分にはシリコンが、シリコン部分にはアルミニウムが僅かに混入している。また、この構造体を形成するには、アルミニウムとシリコンの非平衡状態における同時成膜を行うことが好ましい。また、柱状アルミニウム部分5031は基板垂直方向に真直ぐ立っており、リン酸等のシリコンが溶解せず、柱状アルミニウム部分5031が溶解するような酸やアルカリに浸漬することで柱状アルミニウム部分5031を主として選択的に溶解、除去できることが特徴である。

【0115】

また、このアルミニウムシリコン構造体を硫酸等の水溶液中で陽極酸化することでも柱状アルミニウム部分31を除去することが可能である。このとき、シリコン部分5030は陽極酸化中に酸化され、 $(Al_x Si_{1-x})_y O_{1-y}$ となる。そこで、xの範囲は $x = 0.01 \sim 0.2$ の範囲に入ることが好ましい。また、陽極酸化の終了は、下地層へ細孔が到達した時点から30～60secの間に終了することが好ましい。または、陽極酸化の電流値が極小値に達した時点まで陽極酸化を行っても良い。

【0116】

なお、第2の材料としてSiGeを用いた場合には、SiGe部分5030は陽極酸化中に酸化され、 $(Al_p(Si_qGe_{1-q})_{1-p})_rO_{1-r}$ となる。そこで、pの範囲は $0 < p \leq 0.2$ 、qの範囲は $0 < q < 1$ の範囲に入ることが好ましい。また、好ましくは、 $0 < p \leq 0.1$ である。また、qの範囲は $0 \leq q \leq 1$ とすることも可能である。また、酸化状態は $0.334 \leq r \leq 0.9$ の範囲であり、好ましくは、 $0.334 \leq r \leq 0.5$ の範囲である。

#### 【0117】

このアルミニウムシリコン構造体は、組成にも依存するが柱状アルミニウムの直径5032の範囲が1nm~9nmで、柱状アルミニウムの間隔5033の範囲が3nm~10nmであるのがよい。なお、Al-SiGeの構造体の場合は、組成にも依存するが柱状Alの直径5032の範囲が1nm~15nmで、柱状Alの間隔5033の範囲が3nm~20nmであることを特徴とする。

10

#### 【0118】

本実施形態に係る発明では、図4の柱状構造物部分4021をL1<sub>0</sub>。規則構造を有するMPT(M=Co, Fe, Ni)を主成分とする硬磁性体とすることにより、高密度記録や十分な信号検出がより好適に行える。柱状構造物の直径4022としては1~9nmの範囲(第2の材料にSiGeを用いる場合は、1~15nmの範囲)、柱状構造物の間隔4023は3~10nmの範囲(第2の材料にSiGeを用いる場合は、3~20nmの範囲)が好適であり、その円柱のアスペクト比は2~10程度であることが望ましい。特に好ましくは、柱状構造物の直径4022は3~7nm(第2の材料にSiGeを用いる場合は、5~10nm)で、柱状構造物の間隔4023は4~8nmの範囲(第2の材料にSiGeを用いる場合は、7~12nm)である。

20

#### 【0119】

細孔(ナノホール)4024の断面形状は、円形であることが好ましく、各々の断面が均一であることが好ましい。また、柱状構造物は、下地層に対して直線的で、かつ垂直に立っていることが望ましい。

#### 【0120】

また、非磁性体部分4020は、 $(Al_xSi_{1-x})_yO_{1-y}$ からなるが、このときのxの範囲は、 $x = 0.01 \sim 0.2$ であることが好ましい。なお、第2の材料にSiGeを用いる場合は、非磁性体部分は、 $(Al_x(Si_yGe_{1-y})_{1-x})_zO_{1-z}$ からなるが、このときのxの範囲は $0 < x \leq 0.2$ でyの範囲は $0 < y < 1$ であることが好ましい。また、好ましくは、 $0 < x \leq 0.1$ である。また、yの範囲は $0 \leq y \leq 1$ とすることも可能である。また、酸化状態は $0.334 \leq z \leq 0.9$ の範囲であり、好ましくは、 $0.334 \leq z \leq 0.5$ の範囲である。

30

#### 【0121】

また、細孔中に充填物を埋め込むには真空蒸着法やCVD法やスパッタリング法なども利用可能であるが、アスペクト比が大きな細孔へ埋め込むには電着法が好ましい。電着法で積層膜を作製するには電着途中で電着液を変える方法以外にも、電解電位の異なるイオンを含む溶液中でパルス電着する方法が可能である。すなわち電解電位の大きいCoイオンが含まれる電着溶液にPtやCuやNiなど電解電位の小さいイオンを小さい比率で加えておき、電解電位の小さいイオンのみを低電圧で析出させた後、高電圧で濃度の濃いCoを析出させることが可能である。L1<sub>0</sub>規則構造を有するMPT(M=Co, Fe, Ni)の形成においてもパルス電着で積層膜を成膜後、熱処理してもよい。

40

#### 【0122】

また、記録層4014の下部に位置する下地層B3013としては各種の金属が利用可能であるが、細孔中に電着法により積層膜を作製するには電着制御性の観点からfcc構造であるPt, Pd, Cu, Ir, Rhやその他の貴金属とそれらの合金で基板垂直方向に(001)配向していることが好ましい。また、この配向をとる範囲内であれば、主な成分以外に、W, Nb, Ti, Si, Oなどを一種類以上含んでも良い。さらに、L1<sub>0</sub>、L1<sub>1</sub>またはL1<sub>2</sub>の各規則構造のいずれかを有し、基板面内方向に正方状に結晶配列し

50

た膜を下地層 B 3 0 1 3 としても良い。具体的には、M P t ( M = C o , F e , N i )、F e P d、T i A l、C u A u を主成分とする L 1<sub>0</sub> 規則構造、または C u P t を主成分とする L 1<sub>1</sub> 規則構造、または C u<sub>3</sub> A u、A l<sub>3</sub> T i、F e P d<sub>3</sub>、N i<sub>3</sub> X ( X = F e , M n , A l )、P t<sub>3</sub> X ( X = C o , F e , M n , A g , A l )、P t X<sub>3</sub> ( X = A g , A u , F e , M n , N i ) を主成分とする L 1<sub>2</sub> 規則構造等から選択してもよい。さらに、これら下地層 B 3 0 1 3 の配向制御のために ( 0 0 1 ) 配向した M g O を挿入することが好ましい。

#### 【 0 1 2 3 】

ここでの基板の面内方向に正方状に結晶配列した膜(層)というのは、f c c 構造では基板垂直方向に ( 0 0 1 ) 配向した膜(層)であり、L 1<sub>0</sub>、L 1<sub>2</sub> 規則構造では基板垂直方向が { 0 0 1 } 面で構成されている膜(層)、つまり c 軸が立っている膜(層)であり、L 1<sub>1</sub> 規則構造では、基板垂直方向が { 0 0 1 } 面で構成されている膜(層)である場合を指す。

10

#### 【 0 1 2 4 】

なお、本発明において、L 1<sub>0</sub> 規則構造とは図 1 0 ( a ) に示す構造である。L 1<sub>1</sub> 規則構造とは図 1 0 ( b ) に示す構造である。L 1<sub>2</sub> 規則構造とは図 1 0 ( c ) に示す構造である。

また、本明細書中記載の f c c とは面心立方 ( f a c e c e n t e r e d c u b i c ) の略である。

#### 【 0 1 2 5 】

20

また、上記の記録層 3 0 1 4 における柱状構造物部分 4 0 2 1 の構成としては、上部から下地層 B 3 0 1 3 との接点にかけて、例えば図 6 および図 7 に示す様に、硬磁性体 ( L 1<sub>0</sub> 規則構造 ) 6 0 5 1 ( 図 6 ( a ) )、または硬磁性体 ( L 1<sub>0</sub> 規則構造 ) 6 0 5 1 / 非磁性体 6 0 5 4 ( 図 6 ( b ) )、または硬磁性体 ( L 1<sub>0</sub> 規則構造 ) 6 0 5 1 / 軟磁性体 6 0 5 5 ( 図 6 ( c ) )、または硬磁性体 ( L 1<sub>0</sub> 規則構造 ) 6 0 5 1 / 軟磁性体 6 0 5 5 / 非磁性体 6 0 5 4 ( 図 6 ( e ) )、または硬磁性体 ( L 1<sub>0</sub> 規則構造 ) 6 0 5 1 / 非磁性体 6 0 5 4 / 軟磁性体 6 0 5 5 ( 図 6 ( d ) ) という形態をとることが可能である。

#### 【 0 1 2 6 】

ここで、硬磁性体 ( L 1<sub>0</sub> 規則構造 ) は基板垂直方向に c 軸配向しており、非磁性体及び軟磁性体は基板垂直方向に ( 0 0 1 ) 配向した f c c 構造をもつことを特徴とする。また、硬磁性体 ( L 1<sub>0</sub> 規則構造 ) 部分は、M P t ( M = C o , F e , N i ) を主成分とし、A g , P d , I r , R h , C u , C r , P , B のうち一種以上を含んでも良い。また、非磁性体部分は、f c c 構造で貴金属と C u のいずれかを主成分とし、基板垂直方向に ( 0 0 1 ) 配向していることが好ましい。また、主成分の貴金属と C u 以外に、W , N b , T i , S i , O などを経一種以上含んでも良い。

30

#### 【 0 1 2 7 】

また、軟磁性体部分は、N i<sub>z</sub> F e<sub>1-z</sub> を主成分とし、Z の範囲は 0 . 6 5 から 0 . 9 1 であることが好ましく、さらに一部 A g , P d , I r , R h , C u , C r , P , B などを含んでも良い。非磁性体部分は、A l , S i , G e のうち一つまたは複数の酸化物、窒化物、またシリコン、カーボンなどが好ましい。

40

#### 【 0 1 2 8 】

さらに、上記の硬磁性体 ( L 1<sub>0</sub> 規則構造 )、非磁性体、軟磁性体以外にも L 1<sub>2</sub> 規則構造部分が存在することも可能である。例えば、柱状構造物の構成が上から L 1<sub>2</sub> 規則構造 ( F e<sub>3</sub> P t ) / L 1<sub>0</sub> 規則構造 ( F e P t ) ( 図 7 ( f ) ) や L 1<sub>0</sub> 規則構造 ( F e P t ) / L 1<sub>2</sub> 規則構造 ( F e P t<sub>3</sub> ) ( 図 7 ( g ) ) のような場合が可能である。このとき、各構造間の境界は明瞭であっても良いし、順次変化していても良い。特にアニールによる相互拡散の影響の結果で出現する可能性が高く、この場合には規則相間の境界は不明瞭になると考えられる。

#### 【 0 1 2 9 】

さらに、上記柱状構造物部分は、エピタキシャルに成長させたものが好ましいが、これは

50

、下地層 B 1 3 の f c c 構造、または L 1<sub>0</sub> 規則構造、L 1<sub>1</sub> 規則構造または L 1<sub>2</sub> 規則構造の基板面内方向に正方状に結晶配列した面に影響を受けて、柱状構造物部分がある結晶方位を保ったまま成長することを意味している。これは、単結晶でない場合、さらに下地層 B 1 3 との格子不整合の場合等を否定するものではない。さらに、熱処理により高度に基板垂直方向に L 1<sub>0</sub> 規則構造の c 軸を配向させることも可能である。このとき、下地層 B 3 0 1 3 と柱状構造物部分 4 0 2 1 は一部相互拡散を生じておかまわぬ。

#### 【0130】

上記の基板 3 0 1 0 としては、ガラス、アルミニウム、カーボン、プラスチック、Si などを基板として使用することが好ましい。また、アルミニウム基板の場合は硬度を確保するために Ni P 膜をメッキ法などにより下地層として形成しておくことが望ましい。

10

#### 【0131】

また、基板 3 0 1 0 と下地層 B 3 0 1 3 の間に軟磁性層 3 0 1 2 を裏打ち層として形成することが有効であるが、そのとき軟磁性層 3 0 1 2 の形成に必要であれば下地層 A 3 0 1 1 を挿入しておくことが好ましい。また、その裏打ち層としては、Ni<sub>z</sub> Fe<sub>1-z</sub> を主成分とする膜が使用可能であり、Z の範囲は 0 . 6 5 から 0 . 9 1 であることが望ましく、さらに一部 Ag , Pd , Ir , Rh , Cu , Cr , P , B などを含んでも良い。また、このとき下から Mg O 層、下地層 A 3 0 1 1、軟磁性層 3 0 1 2、下地層 B 3 0 1 3 という順番、または軟磁性層 3 0 1 2、Mg O 層、下地層 B 3 0 1 3 という順番でもよく、軟磁性層は Ni<sub>z</sub> Fe<sub>1-z</sub> の場合 ( 0 0 1 ) 配向していることが好ましいが、その他の軟磁性体も採用可能であるためアモルファスなど他の状態であってもよい。

20

#### 【0132】

また、磁気記録媒体の上部表面は、ダイヤモンドスラリー等を用いた精密研磨されており、その Rms ( 2 乗平均の平方根 ) は 1 nm 以下である。さらに表面には保護層 3 0 1 5 を形成することが好ましく、ヘッドとの摩擦に対して耐磨耗性を持たせるために、カーボンの他カーバイト、窒化物等の高硬度の非磁性材料を用いることが有効である。

#### 【0133】

また、潤滑層は P F P E ( パーフルオロポリエーテル ) を塗布することが好ましい。

#### 【0134】

なお、多孔質体の形成は、上述の構造体の陽極酸化ではなく、エッチングにより行うこともできる。また、多孔質は必要に応じて酸化物であればよく、非酸化物であってもよい。例えば、多孔質体がアモルファスシリコンであったり、細孔壁が選択的に酸化物となっている構成も可能である。

30

#### 【0135】

< 垂直磁気記録媒体の製造方法 >

以下、本実施形態に係る発明の垂直磁気記録媒体の製造方法について詳細に説明する。

なお、柱状の部材とそれを取り囲む領域を有する構造体 ( 図 1 の 1 0 0 1 ) において、当該領域を構成する第 2 の材料としてシリコンを選択する場合について説明するが、他の材料、例えば Si Ge を選択した場合も同様に適用できる。

#### 【0136】

図 1 1 は、本発明の垂直磁気記録媒体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図 1 1 において、本実施形態に係る垂直磁気記録媒体の製造方法は、基板上に、該基板垂直方向に立っている柱状構造物が充填された細孔と、該細孔を有する酸化シリコンを成分とする層を有する記録層を有する垂直磁気記録媒体の製造方法に係るものであり、下記の ( a ) 工程 ~ ( d ) 工程を有することを特徴とする。

40

#### 【0137】

( a ) 工程：基板上に下地層を形成する。

基板上に、基板面に対して平行に正方状の結晶配列を有する下地層を形成する。

( b ) 工程：次に、非平衡状態でのアルミニウムとシリコンの同時堆積の過程により、前記基板にアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と該柱状アルミニウム部分の周囲を取り囲むように配置されるシリコンを成分とするシリコン部分を有するアルミニウム

50



シリコン構造体を形成する。

【0138】

(c) 工程：該アルミニウムシリコン構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分の酸化を行う。

(d) 工程：該細孔中にM P t (M = Co, Fe, Ni) を主成分とする部分を電着により形成した後、アニールを行い、基板垂直方向にc軸配向したL 1。規則構造からなる硬磁性体部分を含む柱状構造物を充填して記録層を形成する。

(e) 工程：該記録層上に、保護層および潤滑層を順次形成する。

【0139】

次に、上記の各工程について、順に追って説明する。

10

(a) 工程：下地層形成工程

基板上に、基板面に対して平行に正方状の結晶配列を有する下地層を形成する。

下地層を形成する方法は、スパッタリング法、真空蒸着法、分子線成長法などにより行うことができる。下地層は、1層または2層でもよい。また、図1における様に、基板上に下地層A 1 1と下地層B 1 3の2層を軟磁性層1 2を介して設けたものでもよい。

【0140】

(b) 工程：アルミニウムシリコン構造体の形成工程

次に、非平衡状態でアルミニウムとシリコンの同時堆積の過程により、前記基板にアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と該柱状アルミニウム部分の周囲を取り囲むようにシリコンを成分とするシリコン部分を有するアルミニウムシリコン構造体を形成する。

20

【0141】

本発明は、特にアルミニウムシリコン構造体を形成する工程に特徴を有し、この工程について以下に説明する。

アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板の下地層上にアルミニウムシリコン構造体を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を示す。

【0142】

図1 1に示す様に、下地層5を形成した基板1 0上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン構造体6を形成する。アルミニウムシリコン構造体6は、アルミニウムを成分とする組成からなる柱状アルミニウム部分7と、その周囲のシリコンを成分とするシリコン部分8から構成される。

30

【0143】

図2を再度用いて、非平衡状態で成膜する方法として、スパッタリング法を用いてアルミニウムシリコン構造体を成膜する方法について説明する。なお、図2において、1 0 0 3が基板、2 0 0 3がスパッタリングターゲットである。スパッタリング法を用いる場合は、アルミニウムとシリコンの割合を簡単に変化させることができる。

【0144】

図2に示したように、基板1 0 0 3上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン構造体を形成する。

40

【0145】

原料としてのシリコン及びアルミニウムは、図2のようにアルミニウムのターゲット2 0 0 3上にシリコンチップ2 0 0 2を配することで達成される(なお、第2の材料にSiGeを用いる場合は、例えば、Si片とGeの片を適量配置するのである)。シリコンチップは、図2では、複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1つであっても良い。但し、均一なアルミニウムを含む柱状構造体をシリコン領域内に均一に分散させるには、基板1 0 0 3に対象に配置しておくのがよい。

【0146】

また、所定量のアルミニウムとシリコンとの粉末を焼成して作製したアルミニウムシリコ

50

ン焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。

また、アルミニウムターゲットとシリコンターゲットを別々に用意し、同時に両方のターゲットをスパッタリングする方法を用いても良い。

#### 【0147】

形成される膜中のシリコンの量は、アルミニウムとシリコンの全量に対して20～70 atomic %であり、好ましくは25～65 atomic %、さらに好ましくは30～60 atomic %である。シリコン量が斯かる範囲内であれば、シリコン領域内にアルミニウムの柱状構造体が分散したアルミニウムシリコン構造体を得ることができる。(なお、第2の材料としてSiGeを選択した場合には、形成される膜中のSiGeの量は、AlとSiGeの全量に対して20～70 atomic %であり、好ましくは25～65 atomic %、さらに好ましくは30～60 atomic %である。SiGe量がかかる範囲内であれば、SiGe領域内にAlの柱状構造体が分散したAl-SiGe構造体を得ることができる。また、ここでSiGeの組成比はいくつでも良く、組成の違いは、柱状Alの直径や間隔の違いとして反映される。)

10

#### 【0148】

上記のアルミニウムとシリコンの割合を示すatomic %とは、シリコンとアルミニウムの原子の数の割合を示し、atom %あるいはat %とも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法でアルミニウムシリコン構造体中のシリコンとアルミニウムの量を定量分析したときの値である。

#### 【0149】

なお、上記割合においては、atomic %を単位として用いているが、wt %を単位として用いる場合は、シリコンが20 atomic %以上70 atomic %以下の場合は、20.65 wt %以上70.84 wt %以下となる。atomic %からwt %への換算は、アルミニウムの原子量を26.982、シリコンの原子量を28.086としてアルミニウムとシリコンの重量比を求め、(重量比)×(atomic %)の値からwt %に換算することができる。

20

また、基板温度としては、例えば200 以下である。

#### 【0150】

なお、このような方法でアルミニウムシリコン構造体を形成すると、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムが数nmレベルの柱状構造体を形成し、自己組織的に分離する。そのときのアルミニウムはほぼ円柱状形状であり、その孔径は例えば1～9 nmであり、間隔は例えば3～10 nmである。(なお、第2の材料としてSiGeを選択した場合には、その孔径は1～15 nmであり、間隔は3～20 nmである。)

30

アルミニウムシリコン構造体のシリコンの量は、例えばアルミニウムターゲット上に置くシリコンチップの量を変えることで制御できる。

#### 【0151】

非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、アルゴンガスを流したときの反応装置内の圧力は、0.2～1 Pa程度がよい。しかし、特に、これに限定されるものではなく、アルゴンプラズマが安定に形成される圧力であればよい。

40

#### 【0152】

非平衡状態で物質を形成する成膜法は、スパッタ法が好ましいが抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着(EB蒸着)をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。

#### 【0153】

また、成膜する方法としては、シリコンとアルミニウムを同時に形成する同時成膜プロセスを用いても良いし、シリコンとアルミニウムを数原子層づつ積層する積層成膜プロセスを用いてもよい。

#### 【0154】

上記の様にして成膜されたアルミニウムシリコン構造体1001は、アルミニウムを主成

50

分とする組成からなる柱状アルミニウム部分 1 0 0 0 と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン部分 1 0 0 2 を備える。

【 0 1 5 5 】

アルミニウムを含有する柱状アルミニウム部分 7 の組成は、アルミニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、シリコン、酸素、アルゴンなどの他の元素を含有していてもよい。なお、主成分とは、柱状構造体部の成分構成比においてアルミニウムの割合が 8 0 a t o m i c % 以上、好ましくは 9 0 a t o m i c % 以上が望ましい。

【 0 1 5 6 】

また、柱状アルミニウム部分の周囲を取り囲んでいるシリコン部分 8 の組成は、シリコンを成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、アルミニウム、酸素、アルゴンなどの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分とは、シリコン部分の成分構成比においてシリコンの割合が 8 0 a t o m i c % 以上、好ましくは 8 0 ~ 9 8 a t o m i c % 、さらに好ましくは 9 3 ~ 9 8 a t o m i c % が望ましい。(なお、第 2 の材料として、S i G e を選択した場合には、柱状 A l 部分の周囲を取り囲んでいる S i G e 部分の組成は、S i G e を成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、A l , O , A r などの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分としては、S i G e 部分の成分構成比において S i G e の割合が 8 0 a t o m i c % 以上、好ましくは 8 5 ~ 9 9 a t o m i c % の範囲が好ましい。)

【 0 1 5 7 】

上記の様に、基板上にアルミニウムとシリコンを同時にスパッタすることで、基板垂直方向に立った無数の柱状アルミニウム部分とその側面を取り囲むように配置されるシリコン部分からなるアルミニウムシリコン構造体が形成される。好ましくは、このときの柱状アルミニウムの直径は 1 ~ 9 n m であり、その柱状アルミニウム間の間隔は 3 ~ 1 0 n m である。これらの直径と間隔はアルミニウムとシリコンとの組成比から決定される。

【 0 1 5 8 】

上記の構造体の柱状アルミニウム部分 7 の周囲を取り囲んでいるシリコン部分 8 は、硬磁性体の柱状構造物部分 2 1 の周囲を取り囲む非磁性材料からなる非磁性体部分 2 0 となる。シリコン部分 8 は、 $Al_x Si_{1-x}$  の組成からなるのが好ましい。 $x = 0.01 \sim 0.2$ 、好ましくは  $0.02 \sim 0.07$  を示す。(なお、第 2 の材料として S i G e を選択した場合には、柱状 A l の直径は 1 ~ 1 5 n m であり、その柱状 A l 間の間隔は 3 ~ 2 0 n m である。これらの直径と間隔は A l と S i と G e との組成比から決定される。)

【 0 1 5 9 】

上記の構造体の柱状 A l 部分 7 の周囲を取り囲んでいる S i G e 部分 8 は、酸化された後硬磁性体の柱状構造物部分 2 1 の周囲を取り囲む非磁性材料からなる非磁性体部分 2 0 となる。酸化前の S i G e 部分 8 は、 $Al_x (Si_y Ge_{1-y})_{1-x}$  の組成からなるのが好ましく、 $x$  の範囲は  $0 < x \leq 0.2$  で、好ましくは、 $0 < x \leq 0.1$  である。また  $y$  の範囲は  $0 < y < 1$  であるが、 $0 \leq y \leq 1$  とすることも可能である。)

【 0 1 6 0 】

( c ) 工程：該構造体に細孔を形成し、シリコン部分を酸化する工程

次に、前記アルミニウムシリコン構造体の柱状アルミニウム部分を除去して細孔を形成し、シリコンを成分とするシリコン部分の酸化を行う。

この工程は次の 2 つの方法により行なうことができる。

【 0 1 6 1 】

第一は酸溶液中における陽極酸化によりアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分のみをエッチングして細孔を形成する工程である。硫酸などの溶液中での陽極酸化により、柱状アルミニウム部分を溶出させ、微細な細孔を形成する。この場合には、シリコン部分は陽極酸化で酸化され、 $(Al_x Si_{1-x})O_y$  ( $x = 0.01 \sim 0.2$ ) となる。(なお、第 2 の材料として S i G e を選択した場合には、S i G e 部分は陽極酸化で酸化され、 $(Al_x (Si_y Ge_{1-y})_{1-x})_z O_{1-z}$  で  $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y < 1$  となる。また、好ましくは、 $0 < x \leq 0.1$  であり、 $y$  の範囲は  $0 \leq y \leq 1$  とすることも可能

10

20

30

40

50

である。)

【0162】

第二は、酸溶液中に浸漬してアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分を選択的にエッチングして細孔を形成する工程である。リン酸のようにシリコンを溶かさずアルミニウムのみを溶かす溶液に浸漬することでアルミニウムを除去し、微細な細孔を形成することが可能である。この場合には、シリコン部分の酸化は、別工程で酸化雰囲気中でのアニールを行って酸化シリコンを生成する。

【0163】

(d)工程：該細孔中に硬磁性体部分を含む柱状構造物を充填し、記録層を形成する工程次に、前記細孔中にM P t (M = C o , F e , N i ) を主成分とする部分を電着により形成した後、アニールを行い、基板垂直方向にc軸配向したL 1。規則構造からなる硬磁性体部分を含む柱状構造物を充填して記録層を形成する。

10

【0164】

アニールは、規則合金化のために行う。アニールの方法は、相互拡散を押さえるためR T A ( R a p i d T h e r m a l A n n e a l i n g ) により行うことが好ましい。

【0165】

この工程では、細孔中に柱状構造物のM P t (M = C o , F e , N i ) を主成分とする部分を電着する工程の前または後に、基板面に対して平行に正方状の結晶配列を有するf c c構造、L 1。またはL 1<sub>2</sub>規則構造のいずれかの構造からなる部分を電着する工程を行ってもよい。

20

【0166】

また、電着法で充填した場合、細孔の上部に溢れ出した磁性体は、ダイヤモンドスラリー、コロイダルシリカ等を用いた精密研磨を施し、そのR m s ( 2乗平均の平方根 ) は1 n m以下にすることが好ましい。

以上の工程を行うことにより、前述した記録層を形成することができる。

【0167】

(e)工程：該記録層上に、保護層および潤滑層を順次形成する工程

保護層はプラズマC V D法により形成することが好ましい。また、潤滑層はスピンコート、または浸漬して引き上げる方法により形成することが好ましい。

【0168】

本発明の磁気記録媒体は垂直磁気記録媒体として有効であり、磁気記録再生装置として用いるには、図8に示すように、上記磁気記録媒体8061以外に読み取り書き込み磁気ヘッド8063、モーターなどの駆動制御装置、信号処理回路、防塵ケース等を組み込むことが必要である。しかし、磁気記録再生装置において、磁気記録媒体の駆動は回転のみ、磁気ヘッドの駆動は円周上のスライドのみに限定されるものではない。なお、8062は磁気記録媒体駆動部、8065は信号処理部、8064は磁気ヘッド駆動部である。

30

【0169】

また、前記磁気記録再生装置を情報処理装置として用いるには、図9に示す様に、磁気記録再生装置9072以外にメモリ部9074と演算部9073と電源9075と外部入出力部9076とそれらを接続する配線9077を格納容器9071に納めた情報処理装置を形成することが必要である。情報処理装置において、配線は有線、無線のどちらでも可能である。

40

【0170】

(第3の実施形態：軟磁性層にA l S iを適用)

本実施形態においては、機能デバイスとして磁気記録デバイス(具体的には、磁気記録媒体)や、磁気記録再生装置、さらには該磁気記録再生装置を用いた情報処理装置について説明する。特に、高密度記録に適した2層垂直磁気記録媒体の軟磁性層に関する発明を説明する。

【0171】

近年の情報処理の飛躍的な増大に伴って、磁気ディスク装置などの情報記録技術も大幅な

50

大容量化が求められている。特にハードディスクにおいては現在単位面積当たりの記録情報量が年率60%を超える勢いで増加している。今後も情報記録量の増大が望まれており、また携帯用などの記録装置としても小型化、高密度化が望まれている。

#### 【0172】

従来利用されてきたハードディスク用磁気記録媒体は長手方向磁気記録方式であり、磁化はディスク表面に平行に記録されている。この長手方向磁気記録方式では高密度化に伴い磁区内の反磁界を抑え、且つ磁化状態の検出に媒体上方に磁界を出すために磁気記録層を薄くしていく必要がある。そのため磁性微粒子1つ当たりの体積が極度に小さくなり、超常磁性効果が発生しやすい傾向にある。すなわち、磁化方向を安定させているエネルギーが熱エネルギーより小さくなり、記録された磁化が時間とともに変化し、記録を消してしまうことが起こる。このため近年では長手方向磁気記録に代わって記録層の膜厚を大きくとれる垂直磁気記録方式へ移行する研究が盛んに行われている。

10

#### 【0173】

垂直磁気記録方式では、基板垂直方向への膜厚の制限が弱まり、記録領域の縮小に伴う体積の減少が格段に抑制できることが強みである。現在、垂直磁気記録媒体は、単層の磁気記録層を用いるタイプと高透磁率な軟磁性層を裏打ち層としてその上に硬磁性な記録層を用いる2層タイプが提案されている。後者の場合は垂直磁気ヘッドからの磁界を記録層へ集中させ、磁界を軟磁性層に水平に通してヘッド側へ戻す磁気回路を構成するものである。この裏打ち層を用いた2層タイプ(特開平52-78403号公報)では記録再生特性を向上させる効果を示すことが知られている。

20

#### 【0174】

しかし、裏打ち層である軟磁性層を用いた2層垂直磁気記録媒体では、記録再生において、スパイク状のノイズが観測され、バルクハウゼンノイズと呼ばれている。これは、軟磁性層中に存在する磁壁の状態変化が問題であると考えられており、この磁壁の安定化がノイズを無くすためには必須である。

#### 【0175】

そこで、磁壁の移動を抑える目的でバイアス磁界を印加する方法、また図14に示されるようなグラニュラー膜にすることで磁壁の存在をなくす(特開2001-101644号公報)等の対策が講じられている。特に、磁壁を無くすために軟磁性粒子部分1531と非磁性体部分1530からなるグラニュラー膜にすることは有効であるが、軟磁性粒子部分1531の形状、大きさの分布制御やグラニュラー膜中の粒子密度の制御が非常に難しい。つまり、軟磁性粒子の直径1532と軟磁性粒子の間隔1533を均一化することが望まれる。即ち、上記従来技術においては、グラニュラー膜中の軟磁性粒子の形状、大きさの分布、粒子密度の分布が問題となって、平均透磁率を一様にすることが困難であった。

30

#### 【0176】

本発明者らは、非磁性母材中に軟磁性材料を分散させるときの形状としては、基板に垂直方向に立った柱状構造が好ましいことを見出した。この場合、基板に垂直方向には膜厚と同じ高さの柱状軟磁性体が存在し、その高さ揺らぎは極度に抑えることが可能である。また、面内方向においても、柱状軟磁性体における直径の揺らぎの小さなものが作製可能である。

40

#### 【0177】

即ち、本実施形態においては、軟磁性層を構成する部材として、図1により示した構造体1001を適用する。

以下、具体的に本実施形態に係る発明について説明する。

#### 【0178】

第3の実施形態に係る発明は、基板上に軟磁性層と記録層を有する磁気記録媒体であって、該軟磁性層が柱状の軟磁性体と該軟磁性体を取り囲む非磁性体領域を含み構成されていることを特徴とする。ここで、軟磁性体は、前記基板に対して垂直方向に立っていることが好ましい。

50

## 【0179】

本実施形態に係る磁気記録媒体に関する発明を図面に基づいて説明する。

図3において、3010は基板、3011は下地層A、3012は軟磁性層、3013は下地層B、3014は記録層、3015は保護層、3016は潤滑層である。また、図15において、1620は非磁性領域、1621は柱状軟磁性体、1622は柱状軟磁性体の直径、1623は柱状軟磁性体の間隔である。

## 【0180】

基板3010の上に、順に下地層A3011、軟磁性層3012、下地層B3013、記録層3014、保護層3015および潤滑層3016が配置されており、特に軟磁性層3012においては、図15に示すように、非磁性領域1620と柱状軟磁性体1621からなり、それら柱状磁性体の直径1622が1～9nmの範囲のいずれかで、柱状軟磁性体の間隔1623が3～10nmの範囲のいずれかの値で配置されている。なお、これらの数値は、図1における構造体1001の第1の材料としてアルミニウム、第2の材料としてシリコンを適用した場合（アルミニウムシリコン混合体）の値である。本実施形態において、軟磁性層を構成する部材として、このアルミニウムシリコン混合体を利用する場合について説明するが、シリコンに代えてSiGeを適用できることは勿論である。

## 【0181】

上記の下地層A3011は、基板3010と軟磁性層3012との間に設けられた単層または2層以上の非磁性導電膜からなり、軟磁性層3012における柱状軟磁性体1621の形成において、電着法で作製する場合には電極となり、かつ配向性を制御するための役割も担うことが好ましい。特に、Pt、Pd、Cu、Agなどを成分とした金属膜を用いることが好ましい。また、単層膜に限らず、目的により複数の膜を用いることも可能である。

## 【0182】

上記の下地層B3013は、軟磁性層3012と記録層3014との間に設けられた単層または2層以上の非磁性導電膜からなり、記録層3014における配向性を制御するための役割を担うことが好ましい。特に、Pt、Pd、Cu、Agなどを成分とした金属膜を用いることが好ましい。特に、これらの(111)面、(001)面のように配向性を持たせておくことが好ましい。従って、前もってMgOのような金属膜の配向性も制御する層を追加し、複数の膜を下地層として用いることも可能である。

## 【0183】

上記の基板3010は、表面が平坦なものであればどのようなものでも使用可能であるが、特にガラス、アルミニウム、カーボン、プラスチック、MgO、Siなどを基板として使用するのが好ましい。アルミニウム基板の場合は硬度を確保するためにNiP膜をメッキ法などにより下地層として形成しておくことが望ましい。

## 【0184】

上記の軟磁性層3012において、非磁性領域1620はシリコン、またはその酸化物、窒化物などが用いられる。特に、酸素雰囲気中やアンモニア雰囲気中でのアニールによる形成法を用いてもよいが、硫酸、蔞酸、リン酸溶液中などにおける陽極酸化での酸化によってシリコンを酸化しても良い。即ち、柱状のアルミニウムがシリコンの領域に分散した構造体を用意し、当該アルミニウム部分を除去等して当該アルミニウム部分と軟磁性材料とを置換するのである。

## 【0185】

1621の柱状軟磁性体は、CoFe、NiFeなどからなるのが好ましい。また、非磁性領域1620のシリコン部分は、 $Al_x Si_{1-x}$  ( $x = 0.01 \sim 0.2$ )であることが好ましい。また、これらの酸化物であることも好ましく、 $(Al_x Si_{1-x})_y O_{1-y}$  ( $x = 0.01 \sim 0.2$ )で、yの値は特に限定するものではない。

## 【0186】

上記の記録層3014は、 $Co_{50}Pt_{50}$ 、 $Fe_{50}Pt_{50}$ 、または $(CoFe)_{50}Pt_{50}$ を主成分とするL1<sub>0</sub>規則構造を有し、1～9nm程度の直径の円柱形状からなり、かつ各

10

20

30

40

50

々は非磁性材料 3 ~ 10 nm の間隔で分離された構造からなるのが好ましい。また、記録層として、 $M_x Pt_{1-x}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) の少なくとも 1 つを含み構成されていてもよい。なお、 $x$  の範囲としては、0.3 から 0.7、より好適には 0.4 から 0.6 である。

#### 【0187】

上記の保護層 3015 は、カーボン膜など、特に DLC (ダイヤモンドライクカーボン) からなるのが好ましい。

上記の潤滑層 3016 は、ハードディスクに塗布される市販品、またはその類似物などからなるのが好ましい。

#### 【0188】

< 垂直磁気記録媒体の製造方法 >

以下、本発明の垂直磁気記録媒体の製造方法について詳細に説明する。

図 16 は、本実施形態に係る発明の垂直磁気記録媒体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図 16 において、本発明の垂直磁気記録媒体の製造方法は、下記の (a) 工程 ~ (d) 工程を有することを特徴とする。

#### 【0189】

(a) 工程：基板上に下地層 A を形成する。

(b) 工程：次に、非平衡状態でのアルミニウムとシリコンの同時堆積の過程により、前記基板にアルミニウムを主成分とする柱状構造部分と該柱状構造部分の周囲を取り囲むようにシリコンを主成分とする非磁性領域を形成する。

#### 【0190】

(c) 工程：該アルミニウムを主成分とする柱状構造部分を柱状軟磁性体に置換する工程からなる。酸溶液中に浸漬してアルミニウムを主成分とする柱状構造部分のみをエッチングして微細柱状空孔を形成するか、あるいは酸溶液中における陽極酸化によりアルミニウムを主成分とする柱状構造部分のみをエッチングして微細柱状空孔を形成し、該微細柱状空孔に軟磁性体を充填して軟磁性層を形成する。

(d) 工程：該軟磁性層上に、下地層 B、記録層、保護層および潤滑層を順次形成する。

#### 【0191】

次に、上記の各工程について、順に追って説明する。

(a) 工程：下地層成膜工程

基板上に下地層 A を形成する。下地層 A の成膜は、Pt, Pd, Cu, Agなどを成分とした金属膜をスパッタリング法により、形成することが好ましい。また、単層膜または複数の膜を用いることもができる。ただし、成膜方法については、平坦に成膜可能であれば手段は選ぶ必要が無く、スパッタリング法に限定するものではない。

#### 【0192】

(b) 工程：アルミニウムシリコン層形成工程

次に、非平衡状態でのアルミニウムとシリコンの同時堆積の過程により、前記基板にアルミニウムを主成分とする柱状構造部分と該柱状構造部分の周囲を取り囲むようにシリコンを主成分とするシリコン領域 (非磁性領域) を有するアルミニウムシリコン層を形成する。

#### 【0193】

本発明は、特にアルミニウムシリコン層を形成する工程に特徴を有するので、この工程について以下に説明する。

アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板の下地層 A 上にアルミニウムシリコン層を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を示す。

#### 【0194】

図 12 に示す様に、基板 3010 上に形成した下地層 A 3011 の上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン層 1835 を形成する。アルミニウムシリコン層 1835 は、アルミニウムを主成分とす

10

20

30

40

50

る組成からなるアルミニウム柱状構造体 1 8 3 7 と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン領域 1 8 3 8 から構成される。

【 0 1 9 5 】

図 2 を用いて、非平衡状態で成膜する方法として、スパッタリング法を用いてアルミニウムシリコン層を成膜する方法について説明する。なお、図 2 において、1 0 0 3 が基板、2 0 0 3 がスパッタリングターゲットである。スパッタリング法を用いる場合は、アルミニウムとシリコンの割合を簡単に変化させることができる。図 2 に示したように、基板 1 0 0 3 上に、（必要に応じて下地層を介して）非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン層を形成する。

【 0 1 9 6 】

原料としてのシリコン及びアルミニウムは、図 2 のようにアルミニウムのターゲット 2 0 0 3 上にシリコンチップ 2 0 0 2 を配することで達成される。シリコンチップは、図 2 では、複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1 つであっても良い。但し、均一なアルミニウムを含む柱状構造体をシリコン領域内に均一に分散させるには、基板 1 0 0 3 に対象に配置しておくのがよい。

【 0 1 9 7 】

また、所定量のアルミニウムとシリコンとの粉末を焼成して作製したアルミニウムシリコン焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。

また、アルミニウムターゲットとシリコンターゲットを別々に用意し、同時に両方のターゲットをスパッタリングする方法を用いても良い。

【 0 1 9 8 】

形成される膜中のシリコンの量は、アルミニウムとシリコンの全量に対して 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % であり、好ましくは 2 5 ~ 6 5 a t o m i c % 、さらに好ましくは 3 0 ~ 6 0 a t o m i c % である。シリコン量が斯かる範囲内であれば、シリコン領域内にアルミニウムの柱状構造体が分散したアルミニウムシリコン層が得られる。

また、基板温度としては、2 0 0 以下であり、好ましくは 1 0 0 以下であるのがよい。

【 0 1 9 9 】

なお、このような方法でアルミニウムシリコン層を形成すると、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムが数 n m レベルの円柱状構造を形成し、自己組織的にシリコンと分離する。そのときの円柱状形状アルミニウムの直径は 1 ~ 1 0 n m であり、間隔は 3 ~ 1 5 n m である。

【 0 2 0 0 】

アルミニウムシリコン層のシリコンの量は、例えばアルミニウムターゲット上に置くシリコンチップの量を変えることで制御できる。

非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、アルゴンガスを流したときの反応装置内の圧力は、0 . 2 ~ 1 P a 程度がよい。しかし、これに限定されるものではなく、アルゴンプラズマが安定に形成される圧力であればよい。

【 0 2 0 1 】

非平衡状態で物質を形成する成膜法は、スパッタ法が好ましいが抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（E B 蒸着）をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。

【 0 2 0 2 】

また、成膜する方法としては、シリコンとアルミニウムを同時に形成する同時成膜プロセスを用いても良いし、シリコンとアルミニウムを数原子層づつ積層する積層成膜プロセスを用いてもよい。

【 0 2 0 3 】

上記の様に成膜されたアルミニウムシリコン層 1 8 3 5 は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウム柱状構造体 1 8 3 7 と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン領域 1 8 3 8 を備える。

10

20

30

40

50



## 【0204】

アルミニウムを含有する柱状構造体部1837の組成は、アルミニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、シリコン、酸素、アルゴンなどの他の元素を含有していてもよい。なお、主成分とは、柱状構造体部の成分構成比においてアルミニウムの割合が80 atomic %以上、好ましくは90 atomic %以上が望ましい。この場合、酸に容易に溶解する成分構成比になっていることが重要である。

## 【0205】

また、アルミニウム柱状構造体の周囲を取り囲んでいるシリコン領域1838の組成は、シリコンを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、アルミニウム、酸素、アルゴンなどの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分とは、シリコン領域の成分構成比においてシリコンの割合が80 atomic %以上、好ましくは80～98 atomic %、さらに好ましくは93～98 atomic %が望ましい。

10

## 【0206】

上記の様に、基板上にアルミニウムとシリコンを同時にスパッタリングすることで、基板垂直方向に立った無数の柱状アルミニウムとその側面を取り囲むように配置されるシリコンからなるアルミニウムシリコン層が形成される。好ましくは、このときの柱状アルミニウムの直径は1～9 nmであり、その柱状アルミニウム間の間隔は3～10 nmである。これらの直径と間隔はアルミニウムとシリコンとの組成比から決定される。

## 【0207】

上記のアルミニウム柱状構造体の周囲を取り囲んでいるシリコン領域1838は、柱状軟磁性体の周囲を取り囲む非磁性材料からなる非磁性領域となる。シリコン領域1838、すなわち非磁性領域は、 $Al_x Si_{1-x}$ の組成からなるのが好ましい。 $x = 0.01 \sim 0.2$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.07$ を示す。勿論、実質的にAlが当該シリコン領域に含まれていないことも好ましい。

20

## 【0208】

(c)工程：柱状構造部分を柱状軟磁性体に置換する工程

次に、前記アルミニウムを主成分とする柱状構造部分を柱状軟磁性体に置換する工程を行う。この工程は次の2つの方法により行なうことができる。

## 【0209】

第一は、酸溶液中に浸漬してアルミニウムを主成分とする柱状構造部分のみをエッチングして微細柱状空孔を形成する工程である。リン酸のようにシリコンを溶かさずアルミニウムのみを溶かす溶液に浸漬することでアルミニウムを除去し、微細な空孔を形成することが可能である。

30

## 【0210】

第二は酸溶液中における陽極酸化によりアルミニウムを主成分とする柱状構造部分のみをエッチングして微細柱状空孔を形成する工程である。硫酸などの溶液中での陽極酸化により、アルミニウム部分を溶出させ、微細な空孔を形成する。この場合には、シリコン部分の酸化も達成される。この場合、陽極酸化溶液の温度は何でもよく、10～30が好ましい。また、濃度においても限定がなく、 $0.3 \text{ mol/l} \sim 7 \text{ mol/l}$ まで使用可能である。さらに、陽極酸化電圧に関しては、10 V以下であることが好ましいが、特に下地層A11との密着性が弱い時には、2 V以下であることが好ましい。

40

## 【0211】

次に、形成された該微細柱状空孔に軟磁性体を充填して軟磁性層を形成する。軟磁性体用のめっき液に浸漬し、めっき法により微細な空孔に軟磁性体を充填することが可能である。つまり、めっき可能である軟磁性体は、すべて用いることができる。特に、CoFe、NiFeはめっきの点から考えて有効である。このとき、下地層A3011は、電解めっきのときには電極として、無電解めっきのときは触媒として作用することが好ましい。

## 【0212】

また、電着法で充填した場合、微細な空孔の上部に溢れ出した軟磁性体は、ダイヤモンドスラリー、コロイダルシリカ等を用いた精密研磨を施し、そのRms(2乗平均の平方根

50

)は1nm以下にすることが好ましい。

#### 【0213】

(d)工程：該軟磁性層上に、下地層B、記録層、保護層および潤滑層を順次形成する。上記の下地層Bの成膜はスパッタリング法、保護層の成膜はCVD法、スパッタリング法により形成することが好ましい。また、単層膜または複数の膜を用いることもができる。また、記録層については、本発明の軟磁性層と同様の製造方法で、磁性体を $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ 、 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 、または $(\text{CoFe})_{50}\text{Pt}_{50}$ 等にすることで形成されることが好ましい。また、潤滑層は、潤滑材料に浸漬、またはスピンコートすることで形成することが好ましい。

#### 【0214】

なお、本実施形態においては、軟磁性層を形成するに際して上述のAlSi構造体を利用した場合を説明したが、その他の部分例えば記録層自体もこのAlSi構造体を移用することも勿論可能である。

#### 【0215】

本実施形態に係る垂直磁気記録媒体は、磁気記録再生装置として用いるには、図8に示すように、上記垂直磁気記録媒体8061以外に読み取り書き込み磁気ヘッド8063、モーターなどの駆動制御装置、信号処理回路、防塵ケース等を組み込むことが必要である。しかし、磁気記録再生装置において、垂直磁気記録媒体の駆動は回転のみ、磁気ヘッドの駆動は円周上のスライドのみに限定されるものではない。

#### 【0216】

また、前記磁気記録再生装置を情報処理装置として用いるには、図9に示す様に、磁気記録再生装置9072以外にメモリ部9074と演算部9073と電源9075と外部入力部9076とそれらを接続する配線9077を有していることが必要である。しかし、情報処理装置において、配線は有線、無線のどちらでも可能である。9071は格納容器である。

#### 【0217】

また、本実施形態に適用できる多孔質体は必要に応じて酸化物であればよく、非酸化物であってもよい。例えば、多孔質体がアモルファスシリコンであったり、細孔壁が選択的に酸化物となっている構成も可能である。

#### 【0218】

#### 【実施例】

##### (実施例1：発光デバイス)

本実施例においては、図1を用いて説明した構造体1001から柱状の部材1000を除去した部分に発光材料を充填して発光デバイスを作製した場合について説明する。以下では、構造体1001において、柱状の部材を構成する第1の材料としてアルミニウムを、その周りを取り囲む領域にシリコンを用いた場合を例に挙げ説明するが、既述の通り柱状の部材を選択的に当該構造体から除去できるのであれば、種々の材料の選択が可能である。斯かる点は、以降の全ての実施例においても同様である。

#### 【0219】

まず、スパッタリング法を用いて、ガラス基板上にPd20nmを成膜した上に、AlSi構造体を50nm成膜したものを準備した。このとき、AlSi膜の状態は、柱状アルミニウムが基板垂直方向に立っており、その側面を囲うようにシリコンが配置された構造体を自己組織的に形成していることが確認された。柱状アルミニウムの直径は4nmで各々の間隔は7nmであった。これをリン酸5wt%(重量%)に浸漬して、アルミニウム部分をエッチングで除去し、4nmのナノホールを形成した。このとき、ホール底部にはPd層が露出しているので、これを電極としてZnOの電着が可能である。

#### 【0220】

電着は、60の硝酸亜鉛水溶液0.1mol/lを用い、陰極に酸化したAlSiナノホールを配置し、電圧-0.5Vで行った。この場合電着は、ホールから溢れた時点で終了し、研磨で溢れた部分を除去した。またAlSiナノホールは、リン酸でのエッチング

10

20

30

40

50

以外に陽極酸化、酸素雰囲気中でのアニールなどで微細孔を有する  $(Al_x Si_{1-x})_y O_{1-y}$  膜をしても使用可能である。

#### 【0221】

さらに、電着液は硫酸亜鉛水溶液に限らず、塩化物系などその他のものでも良い。とくに、水溶液でなく可溶な有機溶媒に  $0.005 \text{ mol/l}$  程度というように、少量溶解させたものでも可能である。

#### 【0222】

発光特性を見るために、この試料のフォトルミネッセンス測定を行った。励起光源として  $He-Cd$  レーザ  $325 \text{ nm}$  を使用し、試料上面から、つまりナノホールに平行に入射させ、同じ方向にその発光を取り出した。

10

#### 【0223】

その結果、 $ZnO$  のバルクからの発光が示す波長よりも、本試料からの発光が短波長側に位置することが確認できた。これは、 $AlSi$  ナノホールにより結晶粒のサイズが制限されることと関係しており、ホールサイズで発光波長を制御可能である。

#### 【0224】

(実施例2：磁性デバイス)

ガラス基板上に  $Pt 20 \text{ nm}$  を成膜した上に、 $AlSi$  構造体を  $50 \text{ nm}$  成膜したものを準備した。このとき、 $AlSi$  膜の状態は、柱状アルミニウムが基板垂直方向に立っており、その側面を囲うようにシリコンが配置された構造体を自己組織的に形成していることが確認された。柱状アルミニウムの直径は  $4 \text{ nm}$  で各々の間隔は  $7 \text{ nm}$  であった。これを、硫酸水溶液  $7 \text{ mol/l}$ 、 $20^\circ\text{C}$  中にて、電圧  $2 \text{ V}$  を印加して陽極酸化を行った。その結果、柱状アルミニウム部分が除去され、シリコン部分が酸化され、微細孔を有する  $(Al_x Si_{1-x})_y O_{1-y}$  膜が形成されていた。これらは、多少の揺らぎはあるものの  $x = 0.01 \sim 0.2$  の範囲であることが組成分析で判明した。次に、水酸化ナトリウム水溶液  $1 \text{ mol/l}$  中で2分間浸漬し、微細孔の底部の均一化を行った。これで、ホール底部には  $Pt$  層が露出しているのので、これを電極として磁性材料の電着を実施した。実施例1同様にリン酸でのエッチングで形成される  $AlSi$  ナノホールも使用可能である。

20

#### 【0225】

まず、 $NiFe$  の充填には硫酸ニッケル(II) 7水和物と硫酸鉄(II) 7水和物を  $1:1$  で混合したものを使用し、 $24^\circ\text{C}$  で  $Ag/AgCl$  参照極に対して  $-1.0 \text{ V}$  の電圧を印加して電着した。また、 $FePt$  の電着には、硫酸鉄(II) 7水和物  $0.3 \text{ mol/l}$  と6塩化白金酸  $0.03 \text{ mol/l}$  を  $10:1$  の混合比で使用し、 $24^\circ\text{C}$  で  $Ag/AgCl$  参照極に対して  $-1.5 \text{ V}$  の電圧を印加して電着した。

30

#### 【0226】

これらの、磁気特性をヒステリシス曲線で観測すると、 $NiFe$  においては  $100 \text{ e}$  程度の保持力を有し、軟磁性的な特性を示した。また、 $FePt$  の場合はアニール処理により規則合金化させたため、 $13 \text{ kOe}$  の印加磁場に対して基板垂直方向に  $6 \text{ kOe}$  の高い保持力を有し、基板面内方向では保持力が弱く、高い垂直磁気異方性を示した。

このように、図1に示した構造体を用いれば機能デバイスとして、磁気デバイスの提供ができることが分かる。

40

#### 【0227】

(実施例3)

本実施例は、記録層の製造方法と、それぞれの形状や配向性に関するものである。表面に  $MgO$  膜を形成したガラス基板上に、下地層としてスパッタ蒸着法により貴金属と  $Cu$  より  $Pt$ ,  $Pd$ ,  $Cu$ ,  $Ir$ ,  $Rh$  を選択し、各  $5 \text{ nm}$  別々に成膜し、すべてに  $AlSi$  構造体 ( $Al_{50}Si_{50}$  層 ( $Al 50 \text{ atomic \%}$ ,  $Si 50 \text{ atomic \%}$  の組成)) を  $200 \text{ nm}$  成膜したものを準備した。

#### 【0228】

スパッタリングターゲットには、直径4インチ ( $101.6 \text{ mm}$ ) の円形のアルミニウムターゲット上に、 $15 \text{ mm}$  角のシリコンチップを6枚置いたものを用いた。スパッタリン

50

グ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50 sccm、放電圧力：0.7 Pa、投入電力：1 kWとした。また、基板温度は室温（25℃）とした。

#### 【0229】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを6枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタリング条件により変化し、AlSi層の組成が所定のシリコン含有量近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定するものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

#### 【0230】

このとき、AlSi構造体の状態は、図1に示すように柱状アルミニウム部分が基板垂直方向に立っており、その側面を囲うようにシリコン部分が配置された構造体を自己組織的に形成していることが確認された。柱状アルミニウムの直径は4 nmで各々の間隔は7 nmであった。

#### 【0231】

次いで、硫酸水溶液7 mol/l、20℃中にて、電圧5 Vを印加して陽極酸化を行った。その結果、柱状アルミニウム部分が除去され、シリコン部分が酸化され、微細孔を有する $(Al_x Si_{1-x})_y O_{1-y}$ 膜が形成された。これらは、多少の揺らぎはあるものの $x = 0.01 \sim 0.2$ の範囲であることが組成分析で判明した。次に、水酸化ナトリウム水溶液1 mol/l中で2分間浸漬し、微細孔の底部の均一化を行った。このとき、Pt, Pd, Cu, Ir, Rh膜は各々基板垂直方向に対して(001)方向に配向しており、ナノホール底部において各々Pt, Pd, Cu, Ir, Rh面が露出して良好な導電性を持っていた。

#### 【0232】

以上、代表例として下地層がPtの試料に硬磁性体であるCoPtとFePtを細孔中に充填した。ここで、CoPtの電着には、塩化白金酸6水和物0.003 mol/l水溶液を5 mlと、硫酸コバルト(II)7水和物0.3 mol/l、硼酸30 g/l、硫酸マグネシウム7水和物50 g/lからなる水溶液25 mlを混合し、24℃で使用した。FePtの電着では、上記CoPtの溶液の硫酸コバルトを硫酸鉄(II)7水和物0.3 mol/lにしたものを用いた。

#### 【0233】

電着は、以上の溶液中にて参照極としてAg/AgClを用いて、-2.0 V、-1.2 V、-0.6 Vで攪拌しながら行った。

さらに、これらの試料を粒径が1/4 μmのダイヤモンドスラリーを用いて表面に溢れ出した電着物を研磨し取り除いた。この時、表面のRmsは1 nm以下であった。

#### 【0234】

以上の試料を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察すると細孔にCoPt、FePtがそれぞれ存在しており、断面からの観察によりナノホールの直線性も優れていることが確認できた。

これらのICPによる組成分析を行った結果、下地層のPtの影響を考慮すると以下の表2のような組成となった。

#### 【0235】

#### 【表2】

10

20

30

40

表 2

	− 0.6V	− 1.2V	− 2.0V
Co 組成	0.09	0.52	0.80
Pt 組成	0.91	0.48	0.20

10

	− 0.6V	− 1.2V	− 2.0V
Fe 組成	0.06	0.48	0.77
Pt 組成	0.94	0.52	0.23

20

## 【 0 2 3 6 】

以上から、− 0.6 V で電着した試料は Co や Fe の組成が低く、また、− 2.0 V においては十分大きく、 $L_{10}$  規則構造の組成から大きくずれていた。− 1.2 V においては、主に CoPt、FePt とともに fcc (002) の回折が見られた。

## 【 0 2 3 7 】

− 1.2 V で電着した試料を、真空中、CoPt を 700 、FePt を 650 で十分アニールした後に再度 X 線回折測定を行った。すると、− 1.2 V で電着した試料において、CoPt、FePt とともに  $L_{10}$  規則構造 (001) と (002) のピークが観察できた。CoPt について、JCPDS にある粉末試料の回折強度比で校正すると全体の 78% が基板垂直方向に c 軸が向いており、残りがその他の方向であった。FePt では 74% であった。また、下地層が Pt (111) 面である場合は、 $L_{10}$  規則構造の CoPt (111) が優先的に現れることから、下地層を Pt (001) にすることで、 $L_{10}$  規則構造の c 軸を基板垂直方向に優先的に配向させることが確認できる。

30

## 【 0 2 3 8 】

(実施例 4)

本実施例では、記録層の下部の下地層が規則構造である場合について実施例 3 と同様の測定を行った。

以下、下地層として FePt を用いた例について述べる。

## 【 0 2 3 9 】

まず、表面に MgO 膜を形成したガラス基板上に、スパッタ装置で  $L_{10}$  規則構造の FePt 5 nm (膜厚) と、 $L_{11}$  規則構造の CuPt 5 nm と、 $L_{12}$  規則構造の FePt 5 nm をそれぞれ別々に成膜し、その後すべてにスパッタリング法により AlSi 構造体を 200 nm 成膜した。

40

## 【 0 2 4 0 】

これら 3 つの試料を実施例 1 と同様の条件で陽極酸化した。これは Pt 下地層の場合と同様に正方配列面が基板垂直方向に配向しており、ナノホール底部において、それぞれの下地層の面が露出して良好な導電性を持っていることを確認した。特に、 $L_{10}$  規則構造の場合は、その c 軸が基板垂直方向に配向していることを確認した。

## 【 0 2 4 1 】

50

以上、下地層が  $L1_0$  規則構造である場合に対して、硬磁性体である  $FePt$  をナノホール中に充填した。ここで、 $FePt$  の電着には、塩化白金酸 6 水和物  $0.003 \text{ mol/l}$  /  $1$  水溶液を  $5 \text{ ml}$  と、硫酸鉄 (II) 7 水和物  $0.3 \text{ mol/l}$ 、硼酸  $30 \text{ g/l}$ 、硫酸マグネシウム 7 水和物  $50 \text{ g/l}$  からなる水溶液  $25 \text{ ml}$  を混合し、 $24$  で使用した。

#### 【0242】

電着は、以上の溶液中にて参照極として  $Ag/AgCl$  を用いて、 $-1.2 \text{ V}$  で電着を行った。さらに、これらの試料を粒径が  $1/4 \mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーを用いて表面に溢れ出した電着物を研磨し取り除いた。この時、表面の  $Rms$  は  $1 \text{ nm}$  以下であった。

#### 【0243】

X線回折測定の結果、主に  $fcc$  構造 -  $FePt(002)$  のピークを示した。これらの試料を真空中  $650$  で十分アニールした後に再度 X線回折測定を行った。すると、 $L1_0$  規則構造  $FePt(001)$  と  $(002)$  のピークが見られ、JCPDSにある粉末試料の回折強度比で校正すると全体の  $80\%$  が基板垂直方向に  $c$  軸が向いていることが確認できる。

10

以上から、下地層として  $L1_0$  規則構造  $FePt$  を用いた場合にも優先的に  $L1_0$  規則構造  $FePt$  の  $c$  軸が基板垂直方向に配向することが確認できる。

#### 【0244】

##### (実施例 5)

本実施例では、細孔中の充填物の構成における非磁性体、軟磁性体部分の製造方法と配向性、さらにその結果もたらされる硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) 部分の配向性に関するものである。

20

#### 【0245】

まず、充填物の構成には、図 6 および図 7 に示す様に、実施例 3 の硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) のみ (図 6 (a)) 以外に、図 6 (b) の硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 非磁性体、または図 6 (c) の硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 軟磁性体、または図 6 (d) 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 非磁性体 / 軟磁性体、または図 6 (e) 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 軟磁性体 / 非磁性体、または図 7 (f) 硬磁性体 ( $L1_2$  規則構造) / 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造)、または図 7 (g) 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 硬磁性体 ( $L1_2$  規則構造) などの形態をとることが可能である。

#### 【0246】

まず、実施例 3 に示すように記録層の下部の下地層に  $Pt$ ,  $Pd$ ,  $Cu$ ,  $Ir$ ,  $Rh$  をそれぞれ採用した微細孔を有する試料を 5 つ準備し、非磁性体、軟磁性体をそれぞれ単独、または両方を積層する場合について電着を行った。その結果、電着後の配向は、下地層のまま保たれており、 $(001)$  面に配向していることを確認した。

30

#### 【0247】

本実施例では、特に下地層が  $Pt$  の場合について詳細を述べる。

まず、非磁性体として  $Pt$  を電着するために、塩化白金酸 6 水和物からなる  $0.03 \text{ mol/l}$  /  $1$  水溶液を使用し、 $24$  で  $Ag/AgCl$  参照極に対して  $-0.5 \text{ V}$  の電圧を印加して電着した。

#### 【0248】

軟磁性体としては、 $NiFe$  を採用し、硫酸ニッケル (II) 7 水和物と硫酸鉄 (II) 7 水和物を  $1:1$  で混合し、同じく  $24$  で  $Ag/AgCl$  参照極に対して  $-1.0 \text{ V}$  の電圧を印加して電着した。

40

また、別々の浴で双方を一層ずつ積層したものを、すなわち非磁性体 / 軟磁性体、軟磁性体 / 非磁性体の 2 種類を、上記の条件のもとに作製した。

#### 【0249】

また、上記の  $Pt$  と  $NiFe$  の電着液を  $1:10$  で混合した混合浴で、 $Ag/AgCl$  参照極に対して非磁性体層のときは  $-0.5 \text{ V}$ 、軟磁性体層のときは  $-1.0 \text{ V}$  で電着すると電着液を変えることなく積層が可能となる。ただし、少量は他方の成分が混入することは避けることができない。

50

## 【0250】

以上の試料のX線回折による結果により、Pt単体の場合が最も基板垂直方向にfcc(001)配向しており、JCPSの粉末試料からの回折強度で校正すると94%が配向していることが確認できる。また、どの組み合わせ、特に混合浴からの電着を行った試料においても全体の80%以上が基板垂直方向にfcc(001)配向していることが確認できる。

## 【0251】

さらに、上記で得られた条件で最後の層に硬磁性体(L<sub>10</sub>規則構造)であるFePtを追加した場合のX線回折による結果を示す。FePtの電着条件は実施例3、4における最適条件-1.2Vを用い、その後RTA(Rapid Thermal Annealing)で650℃2min加熱している。これは、非磁性または軟磁性層との相互拡散を抑えるためである。

## 【0252】

また、図6(b)のような構成の場合、真空中で700℃で1時間アニールすると、例えば充填物のPtとFePtの相互拡散が進み、図7の(g)のようになることを確認した。また、FePtの組成を一对一でなくFeを過剰にすることで、同様のアニールで図7の(f)のようになることを確認した。このように、硬磁性体がL<sub>10</sub>規則構造のみでなく、L<sub>12</sub>規則構造部分がアニールの効果で出現する場合も確認された。

## 【0253】

以上の結果、相互拡散の影響が少ない場合には、拡散効果により生じるL<sub>12</sub>規則構造FePt<sub>3</sub>からの回折ピークはなく、L<sub>10</sub>規則構造FePtからの(001)と(002)のピークがみられ、その(002)配向の程度を比較例として、比較例を1としたときの比を表3に示す。

## 【0254】

## 【表3】

表 3

比較例	Ptのみ	NiFeのみ	Pt/NiFe	NiFe/Pt	Pt/NiFe 混合浴	NiFe/Pt 混合浴
1	1.10	1.03	1.02	1.02	1.01	1.00

## 【0255】

以上より、細孔中の充填物の構成において、非磁性体、軟磁性体層は硬磁性体層のc軸配向性にも影響を与えることが確認できた。おそらく、下地層のPt(001)表面は陽極酸化後、一部酸化している、もしくは一部酸化物が残留していると予想され、これと同じ結晶構造をもつ材料で覆うことで後の層における配向性が向上したと考えられる。また、その他の下地層においても同様の効果が得られる。

## 【0256】

(実施例6)

本実施例では、下地層の下に配置される軟磁性層に関するものである。

Si基板上に下地層MgO(001)面上にNiFe軟磁性層を膜厚2μmに成膜後、Pt下地層を形成したが、X線回折から基板垂直方向に(001)配向していることが確認

できた。さらに、スパッタリング法で200nmのAlSi膜を成膜後、陽極酸化を7mol/l硫酸水溶液中で20分、印加電圧5Vで行い、記録層の母体を形成した。また、FE-SEM(電界放出型走査電子顕微鏡)でその断面を観察すると、NiFe層がない場合と同様に細孔の底部は均一であった。

#### 【0257】

さらに、記録層の細孔中にL1。規則構造のFePtを形成した後、保護層のダイヤモンドライクカーボン(DLC)を膜厚4nmに成膜し、PFPE(パーフルオロポリエーテル)からなる潤滑層を形成し磁気記録媒体を形成した。この磁気記録媒体に磁気ヘッドをコンタクトさせて記録を行うと、Pt下地層の下に軟磁性層がない試料と比べると、記録に必要な磁場の強度が0.82倍であり、軟磁性層により磁束集中が促進されることが確認できる。

10

#### 【0258】

また、記録ビット間の遷移領域の半値幅であるPW50を測定した。軟磁性層がある場合のPW50を1.0として、軟磁性層がない場合と比較した結果、1.03であった。したがって、軟磁性層によりヘッドからの磁束が広がらず遷移領域も鋭くなっていることが確認できる。

以上から、下地層下にNiFe軟磁性体層を挿入することは有効であることが認められる。

#### 【0259】

##### (実施例7)

本実施例は、図8に示す構成の磁気記録装置に関するものである。

20

本発明の磁気記録媒体では、充填物の柱状構造物の平均直径が9nm以下で十分小さく、無数の充填物の磁化方向によって情報を記録することが可能である。

#### 【0260】

そこで、本発明の磁気記録媒体を図8のような磁気記録媒体駆動部8062と磁気ヘッド8063と磁気ヘッド駆動部8064と信号処理部8065からなる装置に組み立てることで、磁気記録装置を形成することが可能である。

ただし、本実施例により磁気記録媒体の駆動は回転のみ、磁気ヘッドの駆動は円周上のスライドのみに限定されるものではない。

#### 【0261】

##### (実施例8)

本実施例は、情報処理装置に関するものである。

30

前記、実施例7に記載の磁気記録再生装置9072は、情報の出し入れが可能であるため、図9に示すように、前記磁気記録再生装置9072とメモリ部分9074と演算部9073と外部入出力部9076と電源9075と、これらをつなぐ配線9077を格納容器9071に収めた情報処理装置を形成することが可能である。

#### 【0262】

上記の実施例に示す様に、本発明により、AlSiの構造体を用いて作製した細孔に充填される硬磁性体の配向性に関して、平均直径9nm以下の微細孔でのc軸配向を可能にする磁気記録媒体の製造方法を提供できた。これは、下地層にPt, Pd, Cu, Ir, Rhのいずれかを採用し、基板垂直方向に対して(001)配向していることが影響しており、さらにPt, Pd, Cu, Ir, Rhのいずれかの非磁性体層、NiFe軟磁性体層を電着することによってL1。規則構造MPt(M=Co, Fe, Ni)硬磁性体の配向性を向上させることも可能である。

40

#### 【0263】

以上のように、本発明の構成と製造方法により従来困難とされてきた磁性体の配向性を取り入れた平均直径9nm以下の微細孔を用いた垂直磁気記録媒体を可能にした。また、これを用いた図8、図9のような構成の磁気記録再生装置、情報処理装置も駆動可能である。

#### 【0264】

50



## (実施例9)

本実施例においては、記録層の製造方法と、それぞれの形状や配向性に関するものである。

## 【0265】

表面にMgO膜を形成したSi基板上に、スパッタ蒸着法により貴金属とCuよりPt, Pd, Cu, Ir, Rhを選択し、各5nm別々に準備し、すべてにAl-SiGe構造体を200nm成膜したものを準備した。このとき、AlとSiGeの組成は、全量に対してSiGeが38atomic%であった。

## 【0266】

スパッタリングターゲットには、直径4インチ(101.6mm)の円形のAlターゲット上に15mm角のSiチップ2枚とGeチップ2枚を対称に配置したものをを用いた。スパッタリング条件は、RF電源を用いて、Ar流量50sccm、放電圧力0.7Pa、投入電力300Wとした。また、基板温度は室温(25℃)とした。

## 【0267】

なお、ここではターゲットとして、Alターゲット上にSiとGeチップを計4枚置いたものをを用いたが、SiとGeチップの枚数と比率は、これに限定されるものではなく、スパッタリング条件により変化し、Al-SiGe構造体の組成が所定のSiGe含有量近辺になればよい。また、ターゲットはAlターゲット上にSiとGeチップを置いたものに限定するものではなく、SiGeターゲットにAlチップを置いたものでも良いし、AlとSiとGeを焼結したものでも良い。また、SiGeのチップをAlターゲット上に置いてよい。

## 【0268】

このとき、Al-SiGe膜の状態は、図3に示すように柱状Alが基板垂直方向に立っており、その側面を囲うようにSiGeが配置された構造体を自己組織的に形成していることが確認された。柱状Alの直径は6nmで各々の間隔は10nmであった。これを、硫酸水溶液7mol/l、20℃中にて、電圧2Vを印加して陽極酸化を行った。その結果、柱状Al部分が除去され、SiGe部分が酸化され、微細孔を有するSiGe酸化膜が形成されていた。これらは、多少の揺らぎはあるもののAlが0.02×0.2で含まれていることが分析で判明した。次に、水酸化ナトリウム水溶液1mol/l中で2分間浸漬し、微細孔の底部の均一化を行った。このとき、Pt, Pd, Cu, Ir, Rh膜は各々基板垂直方向に対して(001)方向に配向しており、ナノホール底部において各々Pt, Pd, Cu, Ir, Rh面が露出して良好な導電性を持っていた。

## 【0269】

以上、代表例として下地層がPtの試料に硬磁性体であるCoPtとFePtを細孔中に充填した。ここで、CoPtの電着には、塩化白金酸6水和物0.03mol/l水溶液を5mlと、硫酸コバルト(II)7水和物0.3mol/l、硼酸30g/l、硫酸マグネシウム7水和物50g/lからなる水溶液25mlを混合し、24℃で使用した。FePtの電着では、上記CoPtの溶液の硫酸コバルトを硫酸鉄(II)7水和物0.3mol/lにしたものをを用いた。

## 【0270】

電着は、以上の溶液中にて参照極としてAg/AgClを用いて、-2.0V、-1.2V、-0.6Vで攪拌しながら行った。

## 【0271】

さらに、これらの試料を1/4μmのダイヤモンドスラリーを用いて表面に溢れ出した電着物を研磨し取り除いた。この時、表面のRmsは1nm以下であった。

## 【0272】

以上の試料を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察すると細孔にCoPt、FePtがそれぞれ存在しており、断面からの観察によりナノホールの直線性も優れていることが確認できた。

## 【0273】

これらの I C P による組成分析を行った結果、下地層の P t の影響を考慮すると以下の表 4 のような組成となった。

【 0 2 7 4 】

【 表 4 】

表 4

	- 0.6V	- 1.2V	- 2.0V
Co 組成	0.08	0.51	0.78
Pt 組成	0.92	0.49	0.22

10

	- 0.6V	- 1.2V	- 2.0V
Fe 組成	0.08	0.47	0.76
Pt 組成	0.92	0.53	0.24

20

【 0 2 7 5 】

以上から、- 0 . 6 V で電着した試料は C o や F e の組成が低く、また、- 2 . 0 V においては、十分大きく、L 1<sub>0</sub> 規則構造の組成から大きくずれていた。- 1 . 2 V においては、主に C o P t、F e P t とともに f c c ( 0 0 2 ) の回折が見られた。

【 0 2 7 6 】

30

- 1 . 2 V で電着した試料を真空中 C o P t を 7 0 0 、F e P t を 6 5 0 で十分アニールした後に再度 X 線回折測定を行った。すると、- 1 . 2 V で電着した試料において、C o P t、F e P t とともに L 1<sub>0</sub> 規則構造 ( 0 0 1 ) と ( 0 0 2 ) のピークが観察できた。C o P t について、J C P D S にある粉末試料の回折強度比で校正すると全体の 7 8 % が基板垂直方向に c 軸が向いており、残りがその他の方向であった。F e P t では、7 2 % であった。また、下地層が P t ( 1 1 1 ) 面である場合は、L 1<sub>0</sub> 規則構造 C o P t ( 1 1 1 ) が優先的に現れることから、下地層を P t ( 0 0 1 ) にすることで、L 1<sub>0</sub> 規則構造の c 軸を基板垂直方向に優先的に配向させることが確認できる。

【 0 2 7 7 】

( 実施例 1 0 )

40

本実施例では、記録層下部の下地層が規則構造である場合について実施例 9 同様の測定を行った。

以下、F e P t を例にして述べる。

【 0 2 7 8 】

まず、表面に M g O 膜を形成したシリコン基板上にスパッタ装置で L 1<sub>0</sub> 規則構造 : F e P t 5 n m と L 1<sub>1</sub> 規則構造の C u P t 5 n m と L 1<sub>2</sub> 規則構造の F e P t<sub>3</sub> 5 n m をそれぞれ別々に成膜し、その後すべてにスパッタリング法により A l - S i G e 構造体を 2 0 0 n m 成膜した。

【 0 2 7 9 】

これら 3 つの試料を実施例 1 と同様の条件で陽極酸化した。これは P t 下地層の場合同様

50

、正方配列面が基板垂直方向に配向しており、ナノホール底部においてそれぞれの下地層の面が露出して良好な導電性を持っていることを確認した。特に、 $L1_0$  規則構造の場合は、その  $c$  軸が基板垂直方向に配向していることを確認した。

#### 【0280】

以上、下地層が  $L1_0$  規則構造である場合に対して、硬磁性体である  $FePt$  をナノホール中に充填した。ここで、 $FePt$  の電着には、塩化白金酸 6 水和物  $0.03\text{ mol/l}$  水溶液を  $5\text{ ml}$  と、硫酸鉄 (II) 7 水和物  $0.3\text{ mol/l}$ 、硼酸  $30\text{ g/l}$ 、硫酸マグネシウム 7 水和物  $30\text{ g/l}$  からなる水溶液  $25\text{ ml}$  を混合し、 $24^\circ\text{C}$  で使用した。

#### 【0281】

電着は、以上の溶液中にて参照極として  $Ag/AgCl$  を用いて、 $-1.2\text{ V}$  で電着を行った。さらに、これらの試料を粒径が  $1/4\text{ }\mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーを用いて表面に溢れ出した電着物を研磨し取り除いた。この時、表面の  $R_{ms}$  は  $1\text{ nm}$  以下であった。

10

#### 【0282】

X線回折測定の結果、主に  $fcc$  構造の  $FePt$  ( $002$ ) のピークを示した。これらの試料を真空中  $650^\circ\text{C}$  で十分アニールした後に再度 X線回折測定を行った。すると、 $L1_0$  規則構造  $FePt$  ( $001$ ) と ( $002$ ) のピークが見られ、JCPDSにある粉末試料の回折強度比で校正すると全体の  $78\%$  が基板垂直方向に  $c$  軸が向いていることが確認できる。

以上から、下地層として  $L1_0$  規則構造  $FePt$  を用いた場合にも優先的に  $L1_0$  規則構造  $FePt$  の  $c$  軸が基板垂直方向に配向することが確認できる。

20

#### 【0283】

##### (実施例 11)

本実施例では、細孔中の充填物の構成における非磁性体、軟磁性体部分の製造方法と配向性、さらにその結果もたらされる硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) 部分の配向性に関するものである。

#### 【0284】

まず、充填物の構成には、図 6 に示す様に、実施例 1 の硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) のみ (図 6 (a)) 以外に、図 6 (b) の硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 非磁性体、または図 6 (c) の硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 軟磁性体、または図 6 (d) 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 非磁性体 / 軟磁性体、または図 6 (e) 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 軟磁性体 / 非磁性体、または図 6 (f) 硬磁性体 ( $L1_2$  規則構造) / 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造)、または図 6 (g) 硬磁性体 ( $L1_0$  規則構造) / 硬磁性体 ( $L1_2$  規則構造) などの形態をとることが可能である。

30

#### 【0285】

まず、実施例 9 に示すように記録層の下部の下地層に  $Pt$ ,  $Pd$ ,  $Cu$ ,  $Ir$ ,  $Rh$  をそれぞれ採用した微細孔を有する試料を 5 つ準備し、非磁性体、軟磁性体をそれぞれ単独、または両方を積層する場合について電着を行った。その結果、電着後の配向は、下地層のまま保たれており、( $001$ ) 面に配向していることを確認した。

#### 【0286】

本実施例では、特に下地層が  $Pt$  の場合について詳細を述べる。

40

まず、非磁性体として  $Pt$  を電着するために、塩化白金酸 6 水和物からなる  $0.03\text{ mol/l}$  水溶液を使用し、 $24^\circ\text{C}$  で  $Ag/AgCl$  参照極に対して  $-0.5\text{ V}$  の電圧を印加して電着した。

#### 【0287】

軟磁性体としては、 $NiFe$  を採用し、硫酸ニッケル (II) 7 水和物と硫酸鉄 (II) 7 水和物を  $1:1$  で混合し、同じく  $24^\circ\text{C}$  で  $Ag/AgCl$  参照極に対して  $-1.0\text{ V}$  の電圧を印加して電着した。

また、別々の浴で双方を一層ずつ積層したものを、すなわち非磁性体 / 軟磁性体、軟磁性体 / 非磁性体の 2 種類を、上記の条件のもとに作製した。

#### 【0288】

50

また、上記のPtとNiFeの電着液を1：10で混合した混合浴で、Ag / AgCl参照極に対して非磁性体層のときは-0.5V、軟磁性体層のときは-1.0Vで電着すると電着液を変えることなく積層が可能となる。ただし、少量は他方の成分が混入することは避けることができない。

#### 【0289】

以上の試料のX線回折による結果により、Pt単体の場合が最も基板垂直方向にfcc(001)配向しており、JCPSの粉末試料からの回折強度で校正すると93%が配向していることが確認できる。また、どの組み合わせ、特に混合浴からの電着を行った試料においても全体の79%以上が基板垂直方向にfcc(001)配向していることが確認できる。

10

#### 【0290】

さらに、上記で得られた条件で最後の層に硬磁性体(L1<sub>0</sub>規則構造)であるFePtを追加した場合のX線回折による結果を示す。FePtの電着条件は実施例1、2における最適条件-1.2Vを用い、その後RTAで650 2min加熱している。これは、非磁性または軟磁性層との相互拡散を抑えるためである。

#### 【0291】

また、図5(b)のような構成の場合、真空中で700 で1時間アニールすると、例えば充填物PtとFePtの相互拡散が進み、図5の(g)のようになることを確認した。また、FePtの組成を一对一でなくFeを過剰にすることで、同様のアニールで図5の(f)のようになることを確認した。このように、硬磁性体がL1<sub>0</sub>規則構造のみでなく、L1<sub>2</sub>規則構造部分がアニールの効果で出現する場合も確認された。

20

#### 【0292】

以上の結果、相互拡散影響が少ない場合には、L1<sub>0</sub>規則構造FePtの(001)と(002)のピークがみられ、(002)配向の程度を比較例として、比較例を1としたときの比を表5に示す。

#### 【0293】

#### 【表5】

表 5

30

比較例	Ptのみ	NiFeのみ	Pt/NiFe	NiFe/Pt	Pt/NiFe 混合浴	NiFe/Pt 混合浴
1	1.09	1.02	1.01	1.01	1.00	1.01

40

#### 【0294】

以上より、細孔中の充填物の構成において、非磁性体、軟磁性体層は硬磁性体層のc軸配向性にも影響を与えることが確認できた。おそらく、下地層のPt(001)表面は陽極酸化後、一部酸化しているもしくは一部酸化物が残留していることが予想され、これを同じ結晶構造をもつ材料で覆うことで後の層における配向性が向上したと考えられる。また、その他の下地層においても同様の効果が得られる。

#### 【0295】

#### (実施例12)

本実施例では、下地層下に配置される軟磁性層に関するものである。

50

S i 基板上に下地層 M g O ( 0 0 1 ) 面上に N i F e 軟磁性層 2  $\mu$  m 成膜後、P t 下地層を形成したが X 線回折から基板垂直方向に ( 0 0 1 ) 配向していることが確認できる。さらに、スパッタリング法で A l - S i G e 膜 3 0 n m を成膜後、陽極酸化を硫酸浴 7 m o l / l 中 2 0 、印加電圧 2 V で行い、記録層の母体を形成した。また、F E - S E M ( 電界放出型走査電子顕微鏡 ) でその断面を観察すると、N i F e 層がない場合と同様細孔底部は均一であった。

#### 【 0 2 9 6 】

さらに、記録層の細孔中に L 1<sub>0</sub> 規則構造の F e P t 形成後、保護層の D L C を 3 n m 成膜し、潤滑層を形成した。この媒体に磁気ヘッドをコンタクトさせて記録を行うと、P t 下地層の下に軟磁性層がない試料と比べると、記録に必要な磁場の強度が 0 . 8 0 倍であり、軟磁性層により磁束集中が促進されることが確認できる。

10

#### 【 0 2 9 7 】

また、記録ビット間の遷移領域の半値幅である P W 5 0 を測定した。軟磁性層がある場合の P W 5 0 を 1 . 0 として軟磁性層がない場合と比較した結果、1 . 0 4 であった。したがって、軟磁性層によりヘッドからの磁束が広がらず遷移領域も鋭くなっていることが確認できる。

以上から、下地層下に軟磁性体層を挿入することは有効である。

#### 【 0 2 9 8 】

##### ( 実施例 1 3 )

本実施例は、本発明における垂直磁気記録媒体の軟磁性層の構成と製造方法に関するものである。

20

まず、ガラス基板上に P t を 2 0 n m 、A l<sub>50</sub> S i<sub>50</sub> 層 ( A l 5 0 a t o m i c % 、S i 5 0 a t o m i c % の組成 ) を 3 0 0 n m の厚さに成膜した。

ガラス基板上に下地層の P t は、スパッタリング法により成膜した。

#### 【 0 2 9 9 】

A l<sub>50</sub> S i<sub>50</sub> 層は、下地層を形成したガラス基板上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、3 0 0 n m の厚さに形成した。ターゲットには、直径 4 インチ ( 1 0 1 . 6 m m ) の円形のアルミニウムターゲット上に、1 5 m m 角のシリコンチップを 6 枚置いたものを用いた。スパッタリング条件は、R F 電源を用いて、A r 流量 : 5 0 s c c m 、放電圧力 : 0 . 7 P a 、投入電力 : 1 k W とした。また、基板温度は室温 ( 2 5 ) とした。

30

#### 【 0 3 0 0 】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを 6 枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタリング条件により変化し、A l S i 層の組成が所定のシリコン含有量近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

#### 【 0 3 0 1 】

これを走査型電子顕微鏡 ( S E M ) で観察すると、図 5 に示す様に、柱状アルミニウム部分 5 0 3 1 とシリコン部分 5 0 3 0 からなる膜が形成されていることが確認された。

40

#### 【 0 3 0 2 】

さらに、リン酸に十分な時間浸漬した後に再度 S E M で観察すると、前述の柱状アルミニウム部分 4 1 が微細な空孔となっていることが確認された。また、空孔は表面から下地層である P t まで貫通していることも断面からの S E M 観察で確認した。また、P d , C u , A g 下地層に対しても同様に形成可能であることを確認した。

#### 【 0 3 0 3 】

引き続き、空孔中への軟磁性体の充填を行うために、N i F e 電着液を準備した。これは、硫酸ニッケル ( I I ) 7 水和物と硫酸鉄 ( I I ) 7 水和物を 1 : 1 で混合したものである。電着は、2 4 で A g / A g C l 参照極に対して - 1 . 0 V の電圧を印加して電着した。

50

## 【0304】

電着後溢れ出した軟磁性体を研磨し、SEM観察をおこない、すべての空孔が軟磁性体で充填されていることが確認できた。

軟磁性体の直径は6 nm、間隔は9 nmであった。

## 【0305】

次に、該軟磁性層上に、下地層のMgO(001)、さらにその上にPt(001)、記録層のFePtのL1<sub>0</sub>規則合金、保護層のDLC(ダイヤモンドライクカーボン)および潤滑層を形成して垂直磁気記録媒体を得た。

## 【0306】

(実施例14)

本実施例は、本発明における垂直磁気記録媒体の軟磁性層の構成ともう一つの製造方法に関するものである。

ガラス基板上にPtを20 nm、Tiを1 nm、Al<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>を300 nmの厚さに成膜した。もちろん、図5に示されるように、柱状アルミニウム部分5031とシリコン部分5030からなる膜が形成された。

## 【0307】

ここで、20 の硫酸水溶液(濃度7 mol/l)中で上記の膜を陽極として、陰極をアルミニウム板として、攪拌しながら、5 Vの電圧を印加して陽極酸化を行った。

## 【0308】

陽極酸化の終了は、図17に示す電流値減少開始点から60秒後に終了した。引き続き、水酸化ナトリウム(濃度0.1 mol/l)中に30 min浸漬し、十分水洗した。その後SEM観察により、空孔が形成されていることを確認した。

## 【0309】

また、実施例13の場合はシリコン部分5030がそのまま残っていたが、本実施例ではシリコン部分5030が酸化されシリカになっていた。さらに、酸化のため空孔の径は実施例1の場合に比べて、僅かに小さくなっていることも確認した。特に、空孔は下地層のPtまで貫通していることも断面からのSEM観察で確認した。また、Pd, Cu, Ag下地層に対しても同様に形成可能であることを確認した。

## 【0310】

引き続き、空孔中への軟磁性体の充填を行うために、実施例13と同様のNiFe電着液を準備し、電着は、24 でAg/AgCl参照極に対して-1.0 Vの電圧を印加して電着した。

電着後溢れ出した軟磁性体を研磨し、SEM観察を行うと、すべての空孔が軟磁性体で充填されていることが確認できた。

軟磁性体の直径は5 nm、間隔は9 nmであった。

## 【0311】

次に、該軟磁性層上に、下地層のMgO(001)、さらにその上にPt(001)、記録層のFePtのL1<sub>0</sub>規則合金、保護層のDLC(ダイヤモンドライクカーボン)および潤滑層を形成して垂直磁気記録媒体を得た。

## 【0312】

(実施例15)

本実施例では、軟磁性層の軟磁性体の分布に関する。

実施例13および14で作製した軟磁性層を形成したものを試料A, Bとし、図14に示すシリカとのグラニュー膜のものを試料Cとする。すべて、軟磁性層の膜厚は300 nmで統一した。

なお、試料Cは、スパッタリング法により作製した。

## 【0313】

試料Aの柱状軟磁性体の直径分布は5 nmを中心として図18のaで示される。試料Bの柱状軟磁性体の直径分布は4 nmを中心として図18のbで示される。また、試料Cのグラニュー膜における軟磁性体粒子の直径は8 nmを中心として図18のcで示される。

10

20

30

40

50

## 【0314】

これらの分布を比較するとグラニュー膜の方が体積に換算すると、直径の揺らぎの3乗となり、柱状形状の場合に比べても体積の揺らぎが大きい。また、垂直磁気記録において、図14に示すように、グラニュー膜の方が基板または記録領域に対して垂直方向にも軟磁性粒子がランダムに分散している点においても、磁束のパスに不均一を生じさせることがわかる。

## 【0315】

(実施例16)

本実施例は、再生時のノイズに関する。

実施例15と同様の試料A、B、Cで適度な膜厚にすることで飽和磁束密度 $B_s$ を一定にしたものを準備して、それぞれA'、B'、C'とした。また、軟磁性層を連続膜にしたものをD'として準備した。記録層は、CoCrPtの厚さ30nmの膜で統一した。

10

## 【0316】

これらを単磁極ヘッドで書き込んだ後に記録パターンをGMRヘッドで読み取ると、D'はスパイク状ノイズが頻繁に出現したが、A'、B'、C'はスパイク状ノイズが少なかった。これは、磁壁が存在しないことに対応していると考えられる。

## 【0317】

次に、これらA'、B'、C'における記録ビット間の遷移領域の半値幅であるPW50を測定した。A'を1.0とした場合、B'、C'のそれはそれぞれ0.98、1.04であった。これは、軟磁性層の軟磁性粒子の分布による不均一に関係している。

20

以上から、軟磁性層の軟磁性体の直径、もしくは体積の揺らぎによる局所的な $B_s$ の不均一がノイズの低減を阻害していることが分かる。

## 【0318】

(実施例17)

本実施例は、磁気記録再生装置に関するものである。

上記の各実施例15、16で試みたように本発明の垂直磁気記録媒体は、従来の軟磁性層に比べてスパイク状ノイズが格段に減少しており、低ノイズで記録再生することが可能である。そこで、本発明の垂直磁気記録媒体を、図8のような磁気記録媒体駆動部8062と磁気ヘッド8063と磁気ヘッド駆動部8064と信号処理部8065からなる装置に組み立てることで、磁気記録装置を形成することが可能である。ただし、本実施例により磁気記録媒体の駆動は回転のみ、磁気ヘッドの駆動は円周上のスライドのみに限定されるものではない。

30

## 【0319】

(実施例18)

本実施例は、情報処理装置に関するものである。

前記、実施例17に示す磁気記録再生装置は、情報の出し入れが可能であるため、図9に示すように、前記磁気記録再生装置9072とメモリ部分9074と演算部9073と外部入出力部9076と電源9075とこれらをつなぐ配線9077を格納容器9071に収めた情報処理装置を形成することが可能である。

## 【0320】

40

## 【発明の効果】

本発明によれば、柱状の部材とそれを取り囲む領域を含み構成される構造体から、該柱状の部材を除去して得られる多孔質体に機能性材料を充填することにより種々の機能デバイスの提供が可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に適用される柱状の部材とそれを取り囲む領域を含み構成される構造体の模式図である。

【図2】本発明に適用される構造体の製造方法を模式的に示すものである。

【図3】本発明に係る機能デバイスの一例を模式的に示した図である。

【図4】本発明に適用される構造体の模式図である。

50

- 【図 5】本発明に適用される構造体の模式図である。  
 【図 6】本発明に係る孔内への充填材料の例を示す図である。  
 【図 7】本発明に係る孔内への充填材料の例を示す図である。  
 【図 8】本発明の磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置を示す模式図である。  
 【図 9】本発明の磁気記録再生装置を用いた情報処理装置の概念図である。  
 【図 10】各規則構造を示す模式図である。  
 【図 11】本発明に係る磁気記録媒体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。  
 【図 12】本発明を説明する為の模式図である。  
 【図 13】従来技術を説明する為の模式図である。  
 【図 14】磁気記録媒体における従来技術の一例を示す模式図である。  
 【図 15】本発明を説明する為の模式図である。  
 【図 16】本発明に係る機能デバイスの製造方法を説明する為の模式図である。  
 【図 17】本発明に係る実施例を説明する為の図である。  
 【図 18】本発明に係る実施例を説明する為の図である。  
 【図 19】本発明に係る機能デバイスを説明する為の模式図である。

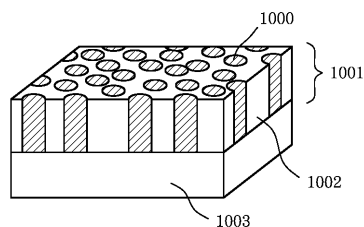
【符号の説明】

- 1 0 0 0 柱状の部材  
 1 0 0 1 構造体  
 1 0 0 2 領域  
 1 0 0 3 基板

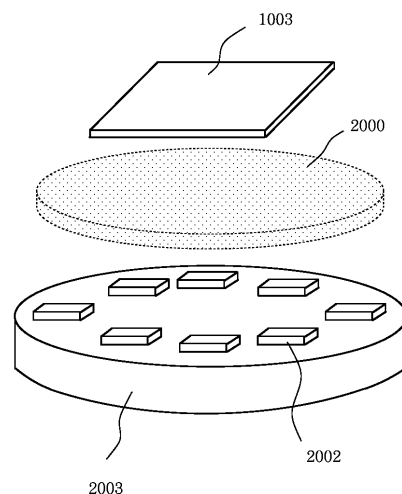
10

20

【図 1】

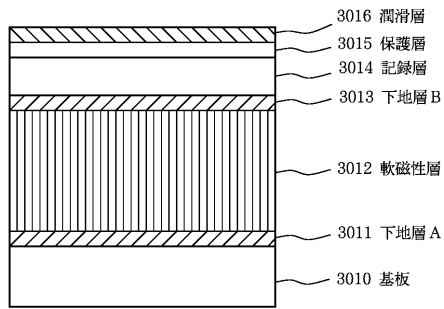


【図 2】

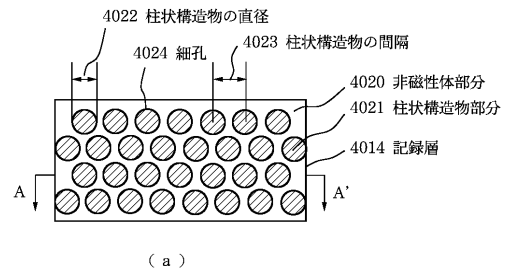




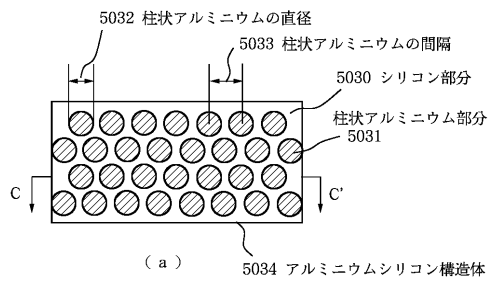
【図 3】



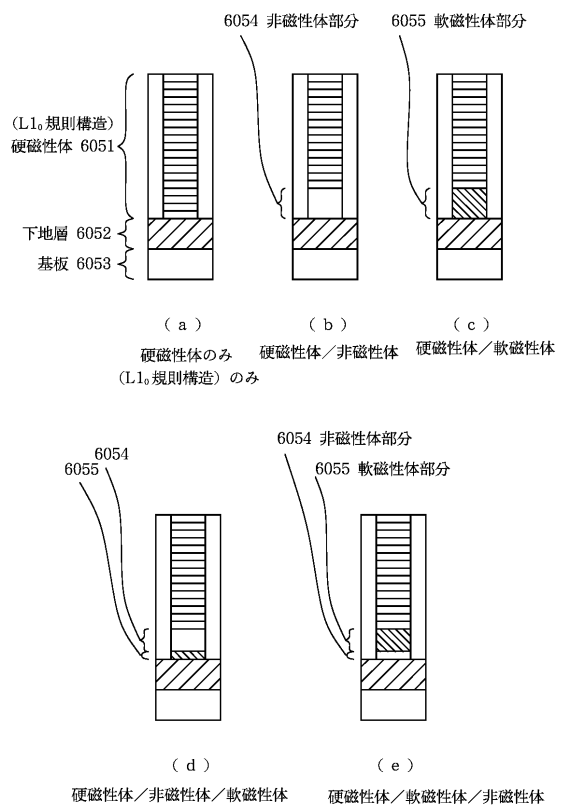
【図 4】



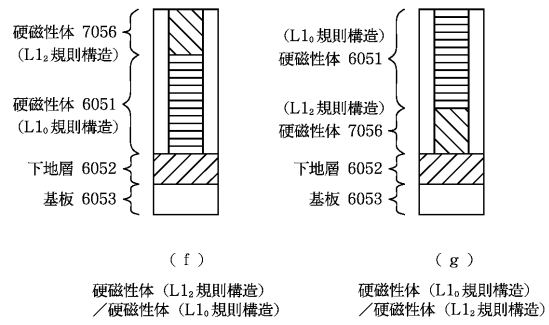
【図 5】



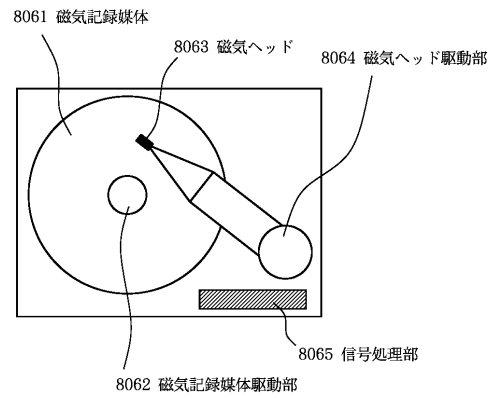
【図 6】



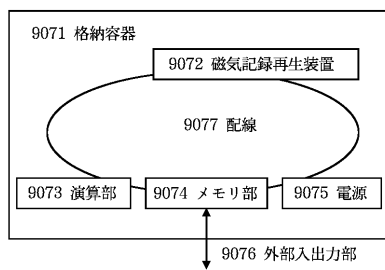
【図 7】



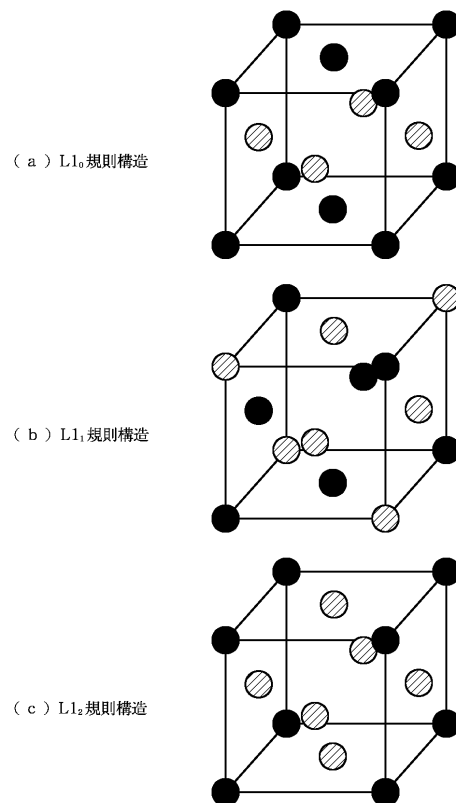
【図 8】



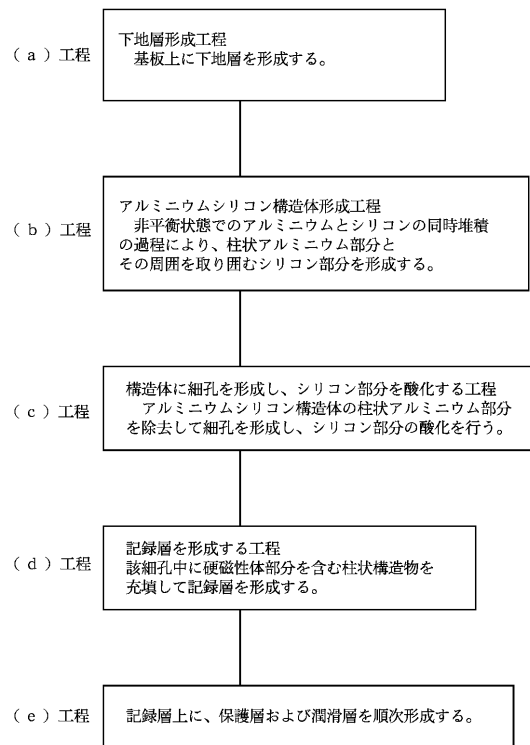
【図 9】



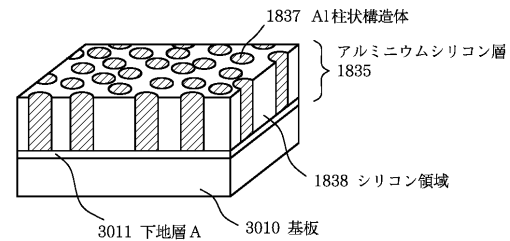
【図 10】



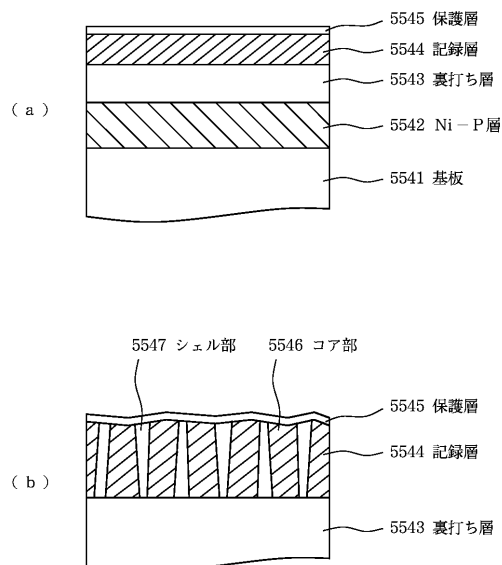
【図 1 1】



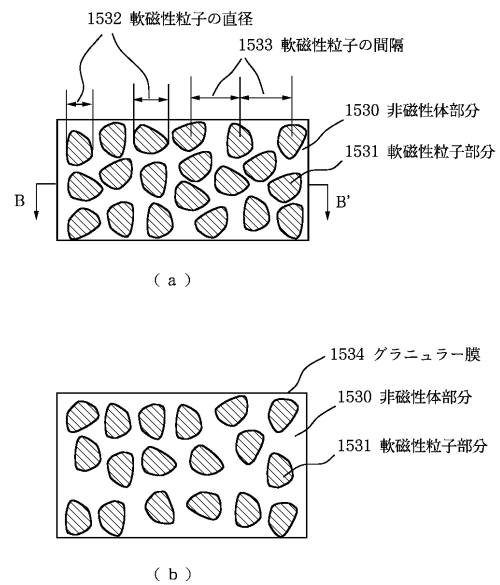
【図 1 2】



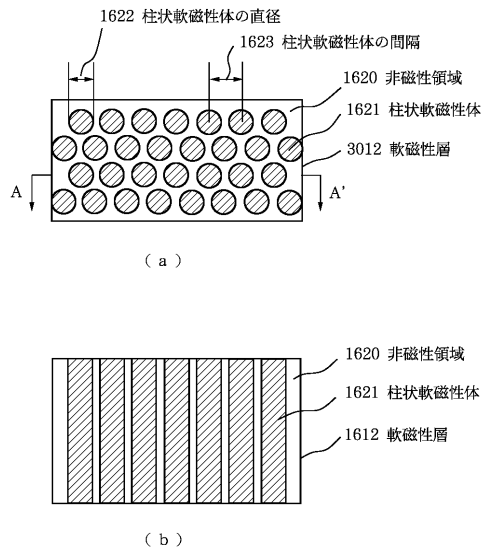
【図 1 3】



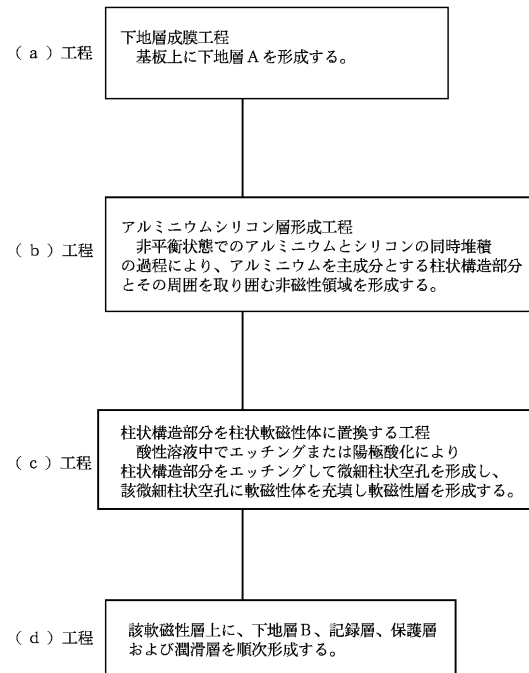
【図 1 4】



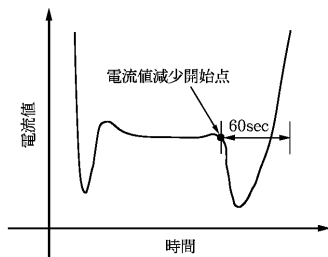
【図 15】



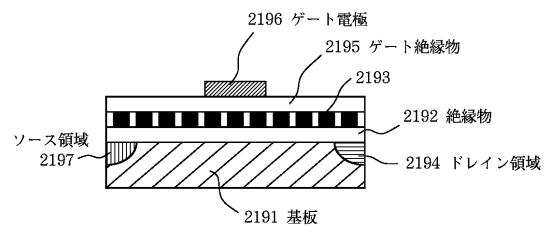
【図 16】



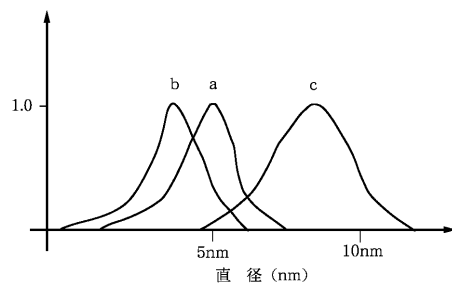
【図 17】



【図 19】



【図 18】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<b>B 8 1 C</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 8 1 C</b>	<b>1/00</b>	
<b>G 1 1 B</b>	<b>5/65</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 1 1 B</b>	<b>5/65</b>	
<b>G 1 1 B</b>	<b>5/667</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 1 1 B</b>	<b>5/667</b>	
<b>G 1 1 B</b>	<b>5/738</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 1 1 B</b>	<b>5/738</b>	
<b>G 1 1 B</b>	<b>5/84</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 1 1 B</b>	<b>5/84</b>	<b>Z N M Z</b>
<b>H 0 1 F</b>	<b>10/16</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 F</b>	<b>10/16</b>	
<b>H 0 1 L</b>	<b>27/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 L</b>	<b>27/10</b>	<b>4 5 1</b>
<b>H 0 1 L</b>	<b>29/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 L</b>	<b>29/06</b>	<b>6 0 1 D</b>

- (31)優先権主張番号 特願2002-73111(P2002-73111)  
 (32)優先日 平成14年3月15日(2002.3.15)  
 (33)優先権主張国 日本国(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2002-73112(P2002-73112)  
 (32)優先日 平成14年3月15日(2002.3.15)  
 (33)優先権主張国 日本国(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2002-73113(P2002-73113)  
 (32)優先日 平成14年3月15日(2002.3.15)  
 (33)優先権主張国 日本国(JP)

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特開平09-157062(JP,A)  
 特開平02-139714(JP,A)  
 特開2000-327491(JP,A)  
 国際公開第01/071394(WO,A1)  
 特開平07-235034(JP,A)  
 特開2001-189010(JP,A)  
 特開2001-023140(JP,A)  
 特開2001-273622(JP,A)  
 N.E.Sluchanko, et. al., Physical Review B, The American Physical Society, 1996年, Vol. 53(17), 11304~11306頁  
 M.Watanabe, et. al., Applied Physics Letters, American Institute of Physics, 2000年, Vol. 76(26), 3971~3973頁  
 D.H.Ping, et al., Journal of Applied Physics, American Institute of Physics, 2001年, Vol.90(9), 4708~4716頁

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00 ~ 30/00  
 C23C 14/00 ~ 14/58  
 C23C 16/00 ~ 16/56  
 B29D 9/00  
 B32B 1/00 ~ 35/00  
 B82B 1/00  
 B81B 1/00  
 B81C 1/00  
 B82B 3/00  
 C23F 1/00 ~ 4/04

C25D 11/00 ~ 11/38  
G11B 5/84 ~ 5/858  
H01F 10/16  
H01L 27/10  
H01L 29/06