

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5212827号
(P5212827)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.		F I	
G 1 1 B	5/855	(2006.01)	G 1 1 B 5/855
G 1 1 B	5/65	(2006.01)	G 1 1 B 5/65
G 1 1 B	5/738	(2006.01)	G 1 1 B 5/738
G 1 1 B	5/82	(2006.01)	G 1 1 B 5/82
G 1 1 B	5/84	(2006.01)	G 1 1 B 5/84 Z

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2009-24097(P2009-24097)
 (22) 出願日 平成21年2月4日(2009.2.4)
 (65) 公開番号 特開2010-182363(P2010-182363A)
 (43) 公開日 平成22年8月19日(2010.8.19)
 審査請求日 平成23年10月13日(2011.10.13)

(73) 特許権者 000005234
 富士電機株式会社
 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫
 (72) 発明者 津田 孝一
 東京都品川区大崎一丁目11番2号 富士
 電機デバイステクノロジー株式会社内
 審査官 谷澤 恵美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体の製造方法、及びこの方法により製造された磁気記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 非磁性体基板上に導電性を有する中間層を形成し、さらに前記中間層上にアルミニウム含有層を形成する工程と、

(b) 前記アルミニウム含有層に複数の微小窪みを形成する工程と、

(c) 前記アルミニウム含有層を酸化することによりアルミナ含有層を生成すると同時に、前記アルミナ含有層内において前記微小窪みを起点にナノホールを形成して前記中間層を露出させる工程と、

(d) 前記ナノホールを純水を用いて洗浄する工程と、

(e) 前記ナノホールを超臨界流体又は亜臨界流体を用いて洗浄し、乾燥する工程と、

(f) 前記中間層上に磁性体金属を選択的に堆積し、複数の磁性体記録要素を有する磁気記録層を形成する工程と

を含み、工程(c)と工程(d)との間、および工程(d)と工程(e)との間においてナノホールの乾燥を行わないことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項2】

前記超臨界流体又は前記亜臨界流体が、超臨界CO₂流体、又は亜臨界CO₂流体であることを特徴とする、請求項1に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項3】

前記磁性体金属が、Co、及びFe、並びにFe/Pt、Co/Pt、Fe/Pd、及びCo/Pdからなる合金からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1又は2

に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 4】

前記ナノホールの直径が 25 nm 以下であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 5】

前記中間層が、Ru、Os、Pt、Pd、Ir、Rh、及びAu、並びにこれらから選択される貴金属を主成分とする合金からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、磁気記録媒体の製造方法に関する。より詳しくは、本発明の磁気記録媒体の製造方法は、複数の磁性体記録要素が分離配置されたビット・パターンド・メディア(BPM)を高精度に得ることができる、磁気記録媒体の製造方法に関する。また、本発明は、このような製造方法により得られる磁気記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

磁気ディスクドライブは、用途の拡大及び小型化の傾向にあるとともに、当該ドライブに搭載される磁気記録媒体においては益々の高記録密度化が求められている。そこで、近年の磁気記録媒体の高記録密度化の要請に伴い、磁気記録方式は従来の面内記録方式からより高記録密度を実現可能な垂直記録方式に移行している。

20

【0003】

このような状況下において、記録密度を更に高める目的でビットサイズをより小さくするに従い、磁性体の熱揺らぎに起因した磁化のランダムな反転の容易化により、記録された信号が劣化するという問題が顕在化している。このような信号の劣化を抑制すべく磁性体の熱揺らぎを抑制する手法としては、磁気記録媒体に結晶磁気異方性エネルギー定数の大きい材料を用いることが考えられる。しかしながら、当該定数の大きな材料を用いると保磁力が大きくなることから、磁化の反転に要する磁界も大きくなり、その結果情報の書き込みが困難となるとい別の問題が生じる。

【0004】

30

そこで、磁性体の熱揺らぎに起因した、記録された信号の劣化を回避するために、熱アシスト記録方式に関する技術が数多く提案されており、例えば、以下の技術が開示されている。

【0005】

特許文献 1 には、磁気記録媒体が基板と上記基板上に形成された硬磁性の記録層を有し、記録層を構成する磁性粒子間の交換結合エネルギーが常温では磁性粒子の磁化が熱的に安定となるように大きく、記録時には、記録磁化遷移の傾きを急峻にするために、加熱手段によって記録層を加熱して、磁性粒子間の交換エネルギーを減少させる熱アシスト磁気記録装置が開示されている。

【0006】

40

特許文献 2 には、記録媒体を有するディスクの回転によって浮上走行する浮上スライダと、浮上スライダに設けられ、半導体レーザからのレーザ光を出射端から出射する光導波路と、半導体レーザからのレーザ光により光導波路の出射端に形成された近接場光を微小化して記録媒体に出射し、記録媒体を加熱する近接場光微小化手段と、浮上スライダに設けられ、近接場光微小化手段によって加熱された記録媒体の部分に情報を記録する薄膜磁気トランスデューサとを備える光アシスト磁気ヘッドが開示されている。

【0007】

非特許文献 1 には、キュリー温度記録を利用した熱アシスト磁気記録が開示されている。当該文献においては、記録再生の調査のための評価機を組み立て、既存の光学ヘッド、記録媒体及び磁気ヘッドを用いて熱アシスト磁気記録の可能性が調査されている。その結

50

果、熱揺らぎ耐性に優れた $H_c = 13 \text{ kOe}$ の高保磁力媒体に対して記録再生が可能であり、現状の磁気ディスク (100 Gbit/in^2) に比べて記録幅を 30% 以下まで狭められる、とされている。

【0008】

このように、特許文献 1、特許文献 2、及び非特許文献 1 などに開示された技術によれば、熱アシスト記録方式は、レーザ光照射などにより記録媒体をキュリー温度付近まで加熱して、その保磁力を小さくしたところで記録を行い、その後急冷却して保磁力を大きくし、情報の保存を行うものである。当該方式を用いることで、低い磁場でも書き込みができ、かつ熱揺らぎに影響されない磁性体の長期安定性も確保することができる。

【0009】

しかしながら、上記熱アシスト記録方式を用いた場合、従来の磁性体記録要素が連続的に配置されたディスクリット・トラック・メディアにおいては、昇温時に隣接する磁性体記録要素も昇温してしまうという問題がある。

【0010】

また、磁気記録媒体の高記録密度化に伴い、磁気ヘッドの記録磁界の広がり起因する記録対象トラック以外（隣接トラック）への書き込み（クロスライト）、及び/又は対象トラック以外の信号の読み出し（クロスリード）などの問題もある。

【0011】

これらの問題は、磁性体記録要素のそれぞれを熱的に分離すると同時に、磁気的にも分離ができれば解消される。そこで、全ての磁性体記録要素を熱的、及び磁気的に分離することを目的としたビット・パターンド・メディア (BPM) と称される方式 (BPM 方式) が提案されている。

【0012】

BPM 方式については、現在いくつかの具体的な方式が提案されているが、その中の 1 つに、アルミニウムの陽極酸化によって形成されたアルミナナノホール (ANH) を利用した方式がある。

【0013】

ANH は、アルミニウム含有層に形成された微小窪みが起点となって陽極酸化時に自己組織的に形成される。このため、上述した窪みの配列を三角配列又は正方配列に形成しておく、と得られる ANH を三角配列又は正方配列に制御できる。このような ANH に関する技術としては、例えば、以下の技術が開示されている。

【0014】

非特許文献 2 には、Al の陽極酸化により形成される陽極酸化ポラスアルミナが開示されている。当該文献によれば、細孔形状の制御と鑄型プロセスへの応用について、陽極酸化ポラスアルミナは、その細孔形状をナノメータスケールで制御することが可能であることから、様々な形状のナノ構造体形成における出発材料とし適している、とされている。また、陽極酸化ポラスアルミナは、耐熱性、機械強度に優れ、細孔が膜面に対して直交したメンブレンとして得られるなどの様々な利点があり、種々の物質合成法への適用が可能であるという特徴を有する、とされている。

【0015】

特許文献 3 や非特許文献 3 には、アルミニウムの陽極酸化で得られるナノホールを備えるナノホールパターンドメディアが開示されている。非特許文献 3 によれば、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が明らかにした、とされている。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、とされている。さらに、ナノホールを円周方向に並べる次元配列化技術を開発し、 Tbit/in^2 記録実現への展望等が述べられている。

【0016】

これらの特許文献 3 又は非特許文献 3 が開示された技術における、ANH を形成しているアルミナは非磁性材料であり、熱伝導率も非常に小さな材料である。このようなアルミ

10

20

30

40

50

ナノの特性を利用して、配列制御されたANHに電気メッキ法などで磁性体を埋め込むことにより、各磁性体記録要素が熱的にも磁気的にも分離され、ホール1つが1ビットに相当する磁気記録媒体を形成することが検討されている。

【0017】

例えば、上記特許文献3や非特許文献3の他に、特許文献4には、アルミニウム - ハフニウム合金層が陽極酸化されて形成された複数の細孔構造 (ANH) を利用した磁気記録媒体が開示されている。

【0018】

なお、特許文献5には、電解物質を収容可能な反応浴槽に陰極および陽極の電極物質を収容し、一方の電極物質を電解し、若しくは電解した電極物質及び/又は電解質溶液に含まれる電解物質を他方の電極物質に析出付着するようにし、電解物質及び電解質溶液を収容した反応浴槽を超臨界状態又は亜臨界状態に形成し、該状態の下で電極物質を電解し、若しくは電解した電極物質及び/又は電解質溶液に含まれる電解物質を他方の電極物質に析出付着するようにした電気メッキ等の電気化学的処理方法が開示されている (請求項1)。

【0019】

特許文献5によれば、使用後の二酸化炭素を排出後、バルブ38を閉じ、かつその間バルブ25を開弁して、高圧の二酸化炭素7をメッキ槽1に導入することで、メッキ槽1内が加圧かつ加温され、二酸化炭素の超臨界状態が形成されて、この超臨界二酸化炭素が被処理物4に接触し、該被処理物4および陽極3に付着している水分を高速かつ効率良く洗浄し乾燥する、とされている (段落0059)。

【0020】

また、特許文献5によれば、電極物質を他方の電極物質に析出付着する方法は、原理的に同様な電鍍及び陽極酸化皮膜形成法に適用することができる、とされている (段落0069)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0021】

【特許文献1】特開2006-12249号公報

【特許文献2】特開2003-45004号公報

【特許文献3】特公昭51-21562号公報

【特許文献4】特開2005-120421号公報

【特許文献5】特開2003-321798号公報

【非特許文献】

【0022】

【非特許文献1】FUJITSU, Vol. 58, No.1, p.85-89 (2007)

【非特許文献2】FUJITSU, Vol. 58, No.1, p.90-98 (2007)

【非特許文献3】益田秀樹 他、表面化学、Vol.25, No.5, pp.260-264(2004)

【非特許文献4】川合慧、「A1の機能的アノード処理」、槇書店(2005年)、pp.146-150

【非特許文献5】近藤英一、表面技術、Vol.57, No.10, pp.13-18(2006)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

上述したような優れた特性を有するANHを用いたBPM方式の磁気記録媒体においても、高記録密度化の検討が進むにつれて以下の問題が顕在化してきた。

【0024】

具体的には、微細なANHに電気メッキ法で磁性体を充填する場合には、充填量が不均一になり易く、この現象は、特に、半径25nm以下のANHにおいて顕著に現れる問題があり、その理由は以下のとおりであると考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

即ち、ANHの半径を r 、ANHに対するメッキ液の表面張力を γ 、及びANHにメッキ液を浸入させるのに必要な力を P とすると、これらの関係はラプラスの式と称される(1)式で与えられる。

【 0 0 2 6 】

【数1】

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$

10

【 0 0 2 7 】

(1)式によれば、ANH半径 r が小さくなると、これに反比例してメッキ液をANHに浸入させるのに必要な力 P は増大する。この結果、ANHの半径が25nm以下になると、メッキ液のANHへの浸入が困難となり、メッキによりANH中に磁性体を均一に充填できないおそれがある。

【 0 0 2 8 】

また、上記特許文献5は、超臨界二酸化炭素を用いて被処理物に付着している水分を高速かつ効率良く洗浄し乾燥することを開示するが、ANHに電気メッキ法で磁性体金属を充填する場合に、ANHの半径が25nm以下になると、メッキ液のANHへの浸入が困難となり、ANHに磁性体を均一に充填できないという上述の課題ないしその解決手段を示唆するものではない。

20

【 0 0 2 9 】

したがって、本発明の目的は、ANHの半径を25nm以下にした場合であっても、ANHに磁性体金属を均一かつ選択的に充填することが可能なANHを用いた磁気記録媒体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 3 0 】

上述の目的を達成するため、本発明の磁気記録媒体の製造方法は、非磁性体基板上に導電性を有する中間層を形成し、さらに上記中間層上にアルミニウム含有層を形成する工程と、上記アルミニウム含有層に複数の微小窪みを形成する工程と、上記アルミニウム含有層を酸化することによりアルミナ含有層を生成すると同時に、上記アルミナ含有層内において上記微小窪みを起点にナノホールを形成して上記中間層を露出させる工程と、上記ナノホールを超臨界流体又は亜臨界流体を用いて洗浄し、乾燥する工程と、上記中間層上に磁性体金属を選択的に堆積し、複数の磁性体記録要素を有する磁気記録層を形成する工程とを含むことを特徴とし、ビット・パターンド・メディア(BPM)の製造に適用できる。

30

【 0 0 3 1 】

このような磁気記録媒体の製造方法においては、上記超臨界流体又は上記亜臨界流体が、超臨界CO₂流体、又は亜臨界CO₂流体であることが望ましい。また、上記磁性体金属が、Co、及びFe、並びにFe/Pt、Co/Pt、Fe/Pd、及びCo/Pdからなる合金からなる群から選択されることが望ましい。さらに、上記ナノホールの直径が25nm以下であることが望ましい。加えて、上記中間層が、Ru、Os、Pt、Pd、Ir、Rh、及びAu、並びにこれらから選択される貴金属を主成分とする合金からなる群から選択されることが望ましい。

40

【 0 0 3 2 】

本発明は、このような磁気記録媒体の製造方法により得られた磁気記録媒体を包含する。

【発明の効果】

【 0 0 3 3 】

本発明の磁気記録媒体の製造方法によれば、アルミナ含有層内のナノホールを超臨界

50

流体又は亜臨界流体を用いて洗浄し、乾燥することにより、ナノホール内の電解液等の残渣を十分に除去することができるので、ナノホールの底面に露出した中間層の上に電気メッキにより磁性金属を選択的に還元させてナノホールに磁性金属を均一に充填することができる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本発明の磁気記録媒体の製造方法の各工程を示す断面図であり、(a)は非磁性体基板12上に導電性を有する中間層18を形成し、さらに、中間層18上にアルミニウム含有層20を形成する工程を示し、(b)はアルミニウム含有層20に微小窪み20aを形成する工程を示し、(c)はアルミニウム含有層20を酸化することによりアルミナ含有層22を生成すると同時に、アルミナ含有層22内において微小窪み20aを起点にナノホール22aを形成して中間層18を露出させる工程を示し、(d)はナノホール22aを超臨界流体又は亜臨界流体を用いて洗浄し、乾燥する工程を示し、そして(e)は中間層18上に磁性体金属を選択的に堆積し、複数の磁性体記録要素24を有する磁気記録層を形成する工程を示す。

10

【図2】図1(d)に示す洗浄、乾燥工程において用いる装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

<本発明の原理>

本発明者は、高精度なビット・パターンド・メディア(BPM)を得るべく、特に、半径25nm以下のアルミナナノホール(ANH)に均一にメッキをすることが困難である理由について検討した。その結果、真空中、70以上の温度で乾燥処理すれば、ANHに均一にメッキができることが判明したため、ANHの径が小さくなると上記(1)式に示した理由でメッキ液が入りにくくなり、ナノホールが均一に埋められなくなることは否定される。

20

【0036】

また、半径25nm以下のANHに均一にメッキすることが困難である理由について更に検討したところ、陽極酸化用電解液又は後述するナノホールの孔拡処理用リン酸水溶液が、ANHの径が小さくなるにつれて洗浄で除去し難くなるためであることが判明した。

【0037】

即ち、ANHにシュウ酸水溶液などの陽極酸化電解液又は孔拡処理用リン酸水溶液が残っている場合には、電気メッキの極初期段階において、ANHの底部にメッキ液がない状態で、シュウ酸水溶液等が強制的に還元される。このため、被メッキ金属イオンではなく水素イオンが還元・ガス化し、水素ガスがANH底部で急激に生成し、ひいてはアルミナ含有層のみならずその下方に位置する中間層も破壊され、導通状態が取れなくなり、電気メッキができなくなる。

30

【0038】

この解決策として、上述したとおり、真空中での乾燥処理によるメッキにより、磁性体の埋め込みができることは確認できた。しかしながら、この方法では真空乾燥時に水分だけが除去されるため、シュウ酸又はリン酸などが残り、電気メッキした磁性体金属と中間層との間の付着力が弱く、或いは高温高湿度試験で腐食が起り、磁気特性が劣化する現象が見られる。

40

【0039】

アルミニウムを陽極酸化し、そこにできたANHに金属を埋め込むことは、BPMに限らず、古くから建築用品としての壁面材、サッシなどに大量に利用されている。これら用途においてもANH底部に残った異物による劣化現象は知られており、その対策としては、以下の技術が開示されている。

【0040】

非特許文献4には、ANHを形成後、ANHに金属を充填する前に、10時間以上の長時間純水に浸漬し十分な置換を行い、或いは中性電解液に浸漬しながらAC電解中和処理

50

を行なうことが開示されている。

【0041】

しかしながら、10時間を越える長時間の純水を用いた浸漬置換による洗浄方法は、大量生産品である磁気記録媒体の製造方法には好適ではない。また、中性電解液を用いるAC電解中和処理による方洗浄法は、結局、何らかの電解液の残渣が存在するため、建築用品とは異なり超精密電子部品である磁気記録媒体では、信頼性の点で好適ではない。

【0042】

そこで、本発明者は、上記事項を勘案した結果、電解液を十分に除去・乾燥できる方法として、ANHを特定の構造として形成後、ANHが形成された積層体を超臨界流体に直ちに浸漬し、洗浄・乾燥を行なうことで上記問題点を解決することができるとの知見を得た。

10

【0043】

詳細には、中間層の上に設けたアルミニウム含有層を陽極酸化によりアルミナ含有層に変換すると同時にホールを形成し、次いで中間層を露出させ、ANHをアルミナ含有層と中間層とにより形成した後に、所定の洗浄、乾燥を行う。これにより、ANHをアルミナ含有層のみにより形成した場合に比べて事後的に埋設する磁性体の配向性を高め、ビット・パターンド・メディア(BPM)を高精度に得ることができる。

【0044】

<磁気記録媒体の製造方法>

以下に、本発明の磁気記録媒体の製造方法を、図面に従い詳細に説明する。なお、以下に示す例は本発明の単なる例示であり、当業者であれば適宜設計変更することができる。

20

【0045】

図1は、本発明の磁気記録媒体10の製造方法を示す断面図であり、(a)は非磁性体基板12上に導電性を有する中間層18を形成し、さらに、中間層18上にアルミニウム含有層20を形成する工程を示し、(b)はアルミニウム含有層20に微小窪み20aを形成する工程を示し、(c)はアルミニウム含有層20を酸化することによりアルミナ含有層22を生成すると同時に、アルミナ含有層22内において微小窪み20aを起点にナノホール22aを形成して中間層18を露出させる工程を示し、(d)はナノホール22aを超臨界流体又は亜臨界流体を用いて洗浄し、乾燥する工程を示し、そして(e)は中間層18上に磁性体金属を選択的に堆積し、複数の磁性体記録要素24を有する磁気記録層を形成する工程を示す。以下に、各工程について詳述する。

30

【0046】

[工程1]

工程1は、図1(a)に示すように、非磁性体基板12上に導電性を有する中間層18を形成し、さらに、中間層18上にアルミニウム含有層20を形成する工程である。

【0047】

図1(a)に示す例では、まず、非磁性体基板12上に、下地層14、SUL層16、及び中間層18を順次形成する。

【0048】

(非磁性基板12の準備)

非磁性基板12は、磁気記録媒体10の後述する他の構成要素14~20を順次形成し、当該他の構成要素14~20を支持するために磁気記録媒体10の最下部に用いる構成要素である。非磁性基板12は、後述する陽極酸化に用いられる条件(溶媒、温度等)に耐え得るものであれば足り、特に寸法安定性に優れることが好ましい。非磁性基板12としては、通常の磁気記録媒体に用いられる、NiPメッキを施したAl合金、強化ガラス、および結晶化ガラス等を用いることができるのみならず、シリコン基板を用いることもできる。

40

【0049】

非磁性基板12は、他の構成要素14~20を形成する前に洗浄しておくことが好ましい。洗浄は、ブラシを用いたスクラブ方式、高圧水噴射方式、アルカリ洗剤への浸漬方式

50

などにより行うことができることはもちろん、これらの方式による洗浄を行った後にさらに紫外線照射を行うこともできる。

【0050】

(下地層14の形成)

下地層14は、CrTi合金等の非磁性材料を用いて、スパッタ法(DCマグネトロンスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法などを含む)、真空蒸着法など当該技術において知られている任意の方法および条件を用いて形成することができ、厚さは、0.1nm~20nmとすることが好ましい。

【0051】

(SUL層16の形成)

SUL層16は、後述する磁気記録層に垂直方向磁界を集中させるために配設する層である。SUL層16に用いることのできる軟磁性材料としては、FeTaC、センダスト(FeSiAl)合金などの結晶性材料; FeTaC、CoFeNi、CoNiPなどの微結晶性材料; 又はCoZrNd、CoZrNb、CoTaZrなどのCo合金を含む非晶質材料が挙げられる。

10

【0052】

SUL層16は、スパッタ法(DCマグネトロンスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法などを含む)、真空蒸着法など当該技術において知られている任意の方法および条件を用いて形成することができる。

【0053】

SUL層16の厚さは、記録に使用する磁気ヘッドの構造及び/又は特性によって最適値が変化するが、概ね10nm以上500nm以下程度であることが、生産性の観点から好ましい。

20

【0054】

(中間層18)

中間層18は、アルミナナノホールの底面を構成するために、後述するアルミニウム含有層20の直下に配設する構成要素である。中間層18は、導電性材料であれば足り、後述する陽極酸化時に、中間層18自体、及びSUL層16の酸化を抑制するために、Au、Pd、Pt、Rh、Ir、Ru、Osなどの貴金属を用いることが好ましい。また、これらの貴金属を用いることにより、中間層18は、後述する磁気記録層24と中間層18の下に配設されるSUL層16との結晶配向性を調整することもできる。

30

【0055】

中間層18は、スパッタ法(DCマグネトロンスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法などを含む)、真空蒸着法など当該技術において知られている任意の方法および条件を用いて形成することができ、厚さは、0.1nm~20nmとすることが好ましい。

【0056】

(シード層)

図1(a)に示す例では、任意選択的に、SUL層16と中間層18との間にシード層(図示せず)を配設してもよい。シード層は、磁気記録層の結晶構造を制御するために配設する層である。シード層としては、NiFeAl、NiFeSi、NiFeNb、NiFeB、NiFeNbB、NiFeMo、NiFeCrなどのようなパーマロイ系材料; CoNiFe、CoNiFeSi、CoNiFeB、CoNiFeNbなどのようなパーマロイ系材料にCoをさらに添加した材料; Co; あるいはCoB、CoSi、CoNi、CoFeなどのCo基合金が挙げられる。

40

【0057】

シード層は、スパッタ法(DCマグネトロンスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法などを含む)、真空蒸着法など当該技術において知られている任意の方法および条件を用いて形成することができ、厚さは、磁気記録層24の結晶構造を制御するのに十分なものとし、通常、3nm以上50nm以下であることが好ましい。

【0058】

50

図1(a)に示す例では、次に、中間層18上にアルミニウム含有層20を形成する。

【0059】

(アルミニウム含有層20)

アルミニウム含有層20は、後述する方法により陽極酸化され、ナノホールを有するアルミナ含有層22を形成するために配設され、BPMにおいて磁性体記録要素を磁気的および熱的に分離する分離層である。

【0060】

アルミニウム含有層20としては、アルミニウム単体でよいことは勿論、アルミニウムを含み、例えば、Ta、Mo、Ti、W等を任意選択的に含むことができる。

【0061】

アルミニウム含有層20は、スパッタ法(DCマグネトロンスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法などを含む)、真空蒸着法など当該技術において知られている任意の方法および条件を用いて形成することができる。

【0062】

アルミニウム含有層20の厚さは、特に限定されるものではない。しかしながら、生産性及び記録密度向上の観点から、当該厚さは50nm以下とすることが好ましい。

【0063】

[工程2]

工程2は、図1(b)に示すように、アルミニウム含有層20に微小窪み20aを形成する工程である。

【0064】

図1(b)において、微小窪み20aの形成は、ドライエッチング法など、当該技術において知られている任意の方法を用いて実施できる。また、微小窪み20aを所定のパターンに沿って形成することで、後に形成されるナノホール22aを所定のパターンに形成することができる。微小窪み20aを所定のパターンに形成する方法としては、まず、例えば、アルミニウム含有層20上に任意にマスク層(図示せず)を設け、該マスク層にフォトリソグラフィ法及び/又はナノインプリント法などの当該技術において知られている任意の方法により所望のパターンを転写する。次いで、ドライエッチング法によりアルミニウム含有層20の一部を除去する。例えば、図1(a)に示す例では、直径1~50nm、間隔3~100nmのドットパターンで微小窪み20aを形成することができる。

【0065】

[工程3]

工程3は、図1(c)に示すように、アルミニウム含有層を酸化することによりアルミナ含有層22を生成すると同時に、アルミナ含有層22内において微小窪みを起点にナノホール22aを形成して中間層18を部分的に露出させる工程である。

【0066】

図1(c)において、アルミニウム含有層20の酸化は、いわゆる陽極酸化として行うことができる。

【0067】

このような酸化処理により、アルミニウム含有層20は、非導電性のアルミナ含有層22に変換される。当該処理は、少なくともナノホール22aの底面に中間層18が露出するまで行う。

【0068】

なお、図1(c)には示さないが、上記陽極酸化処理により形成されたナノホール22aに対し、リン酸などによりさらにエッチング処理を行い、ナノホール22aの径を拡大する工程を任意選択的に採用してもよい。この際、ANHの半径が25nm以下になると、水洗を行ってもナノホール22aの底部の陽極酸化電解液及び/又は広拡処理用のリン酸水溶液が純水と十分置換せずに残るおそれがある。

【0069】

[工程4]

10

20

30

40

50

工程4は、図1(d)に示すように、ナノホール22aを超臨界流体又は亜臨界流体を用いて洗浄し、乾燥する工程である。

【0070】

図1(d)においては、被加工媒体30を、例えば超臨界CO₂洗浄乾燥装置で処理し、アルミナナノホール22aの底部に残っている電解液及び/又はリン酸水溶液を超臨界CO₂と置換し、洗浄除去後、減圧することにより乾燥も同時に行なう。本発明において用いることができる超臨界流体は、電解液又はリン酸水溶液を置換、除去できるものであれば特に限定されるものではなく、二酸化炭素(CO₂)、エタン、プロパン、ブタン、ヘプタン、ジメチルエーテル、エタノールなどの既知の超臨界流体を用いることができる。

10

【0071】

ただし、超臨界水は超臨界温度が高く、また活性であるため、超臨界状態に被加工媒体30を浸漬するとアルミナナノホール22aが溶け出し、形成されたナノホール22aが変形するため好ましくはない。上述の超臨界流体の中では、操作性、制御性、超臨界流体としての溶媒能、及び/又は経済性などの観点から、CO₂が好ましい。また、洗浄乾燥には、超臨界点近傍の状態である亜臨界状態の流体を用いても、同様の効果が得られる。

【0072】

図2は、図1(d)に示す洗浄、乾燥工程において用いる装置の概略図である。当該装置は、液体CO₂の上流側から高压容器52、冷却ユニット54、高压ポンプ56、第1のバルブ58a、反応チャンバー60及びヒーター62、第2のバルブ58b、並びに圧力調整装置64を含む。以下、同図に従い、超臨界流体を用いた電解液及び/又はリン酸の洗浄、乾燥の実施形態の各段階(以下の(1)~(4))を詳述する。なお、超臨界CO₂流体を利用したナノホールの洗浄・乾燥装置は、図2に示すパッチ式の構成に限らず、例えば超臨界CO₂流体をフローするタイプ(図示せず)としてもよい。

20

【0073】

(1)サイホン式の高压容器52に供給された液体CO₂を当該容器52から取り出し、高压ポンプ56を介して、反応チャンバー60に供給する。ここで、取り出したCO₂の一部が取り出しの際に減圧されて気化している場合には、取り出したCO₂を冷却ユニット54で完全に液化してもよい。

【0074】

(2)反応チャンバー60に、上記段階で形成された、底面に中間層18が露出したナノホール22aが所望のパターンで形成されたアルミナ含有層22を有する被加工媒体30を設置する。

30

【0075】

(3)反応チャンバー60を液体CO₂で満たし、バルブ58a及び58bを閉じた後、ヒーター62によって加熱し、超臨界CO₂流体を生成する。反応チャンバー60内の加熱温度は40~80、圧力は10~15MPaとすることが好ましい。圧力は、反応チャンバー60に設けられた圧力計(図示せず)の値を基準に、CO₂の加熱により内部の圧力が目標の圧力より高くなった場合にはバルブ58bを開け、圧力調整装置64によって所望の圧力に調整してもよい。加熱温度は80以上でも同等の効果は得られるが、経済的な意味がないので、40から80で十分である。

40

【0076】

(4)反応チャンバー60内において、超臨界流体は表面張力がゼロである(非特許文献5)。このため、超臨界CO₂流体は、被加工媒体30の表面に微細なパターンで形成されたナノホール22aに均一に浸入する。これにより、超臨界CO₂流体は電解液又はリン酸水溶液を容易に置換し、これらの液を洗浄、除去することができる。また、超臨界CO₂は減圧すると容易に気化するため、乾燥も簡単に行うことができる。

【0077】

以上の各段階により、図1(d)に示すように、底面に中間層18が露出したナノホール22aが所望のパターンで形成され、しかも従来問題となっていた陽極酸化用電解液及

50

びノ又はリン酸水溶液の残渣の殆どないアルミナ含有層 2 2 を有する加工媒体 3 0 が得られる。

【 0 0 7 8 】

[工程 5]

工程 5 は、図 1 (e) に示すように、中間層 1 8 上に磁性体金属を選択的に堆積し、複数の磁性体記録要素 2 4 を有する磁気記録層を形成する工程である。

【 0 0 7 9 】

図 1 (e) では、アルミナ含有層 2 2 に形成されたナノホール 2 2 a の底面として露出する中間層 1 8 の上に電気メッキにより磁性金属を選択的に還元させて、磁性体記録要素 2 4 を形成する。

10

【 0 0 8 0 】

還元されて磁性体記録要素 2 4 となるメッキ液は、鉄、コバルトなどを中心金属とする硫酸化合物を含む液とすることができる。また、鉄、コバルトと合金を作り高い磁性を示す白金、パラジウムなどをメッキするために、塩化白金酸又は塩化パラジウムを同時に添加してもよい。鉄、コバルト、白金、パラジウムのメッキ液原料はこれに限るものではなく、当該技術において知られている任意の原料を用い、或いは必要に応じてキレート剤などを添加してもよい。

【 0 0 8 1 】

また、図示しないが、任意選択的に、このようにして得られた磁気記録媒体の表面を研磨して、表面形状を整えてもよい。また、ドライエッチングによる表面平滑化処理を行なうこともできる。

20

【 0 0 8 2 】

さらに、図示しないが、任意選択的に、このようにして得られた磁気記録媒体を真空中、或いは水素をベースとする還元ガス中で 2 0 0 ~ 6 0 0 でアニールしてもよい。この際、0 . 5 T 以上の磁場を印加しながらアニールをすると更に好適である。

【 0 0 8 3 】

最後に、図示しないが、任意選択的に、アルミナ含有層 2 2 及び磁性体記録要素 2 4 を覆うように、保護層、及びノ又は潤滑剤層を形成してもよい。保護層は、その下にある磁気記録層 (2 2 , 2 4) 以下の各構成層 1 2 ~ 1 8 を保護するための層である。保護層は、カーボン (アモルファスカーボンなど) 、或いは磁気記録媒体保護膜用の材料として知られている種々の薄膜材料を用いて形成することができる。保護層は、一般的にスパッタ法 (D C マグネトロンスパッタ法、R F マグネトロンスパッタ法などを含む) 、真空蒸着法、C V D 法などを用いて形成することができる。

30

【 0 0 8 4 】

潤滑剤層は、記録ノ読み出し用ヘッドが磁気記録媒体に接触する際の潤滑を付与するための層であり、例えば、パーフルオロポリエーテル系の液体潤滑剤、または当該技術において知られている種々の液体潤滑剤材料を使用して形成することができる。液体潤滑剤層は、ディップコート法、スピンコート法などの当該技術において知られている任意の塗布方法を用いて形成することができる。

【 0 0 8 5 】

40

以上に詳述したとおり、アルミナ含有層内のナノホールを超臨界流体又は亜臨界流体を用いて洗浄し、乾燥することにより、ナノホール内の電解液等の残渣を十分に除去することができるので、ナノホールの底面に露出した中間層の上に電気メッキにより磁性金属を選択的に還元させてナノホールに磁性金属を均一に充填することができる。従って、図 1 (e) の磁気記録媒体は、複数の磁性体記録要素が高精度に分離配置されたビット・パターン・メディア (B P M) として用いることができる。

【実施例】

【 0 0 8 6 】

以下に本発明の効果を実施例により実証する。なお、以下の実施例は、本発明を説明するための代表例に過ぎず、本発明をなんら限定するものではない。

50

【 0 0 8 7 】

< 磁気記録媒体の形成 >

(実施例 1)

図 1 に示す手順に従い磁気記録媒体形成した。まず、基板 1 2 として、直径 6 5 m m、板厚 0 . 6 3 5 m m の交渉寸法 2 . 5 インチのシリコン基板を用意した。これを洗浄、乾燥し、スパッタリング装置内に導入後、主表面上にスパッタ法を用いて下地層 1 4 として C r T i 膜を厚さ 2 n m で形成した。次いで、下地層 1 4 上にスパッタ法を用いて S U L 層 1 6 として C o Z r N d 膜を厚さ 4 0 n m で形成した。さらに、S U L 層 1 6 上にスパッタ法を用いてシード層として C o N i F e S i 膜を厚さ 1 6 n m で形成した。続いて、シード層上にスパッタ法を用いて中間層 1 8 として R u 膜を厚さ 1 2 n m で形成した。

10

【 0 0 8 8 】

次いで、中間層 1 8 上にスパッタ法を用いてアルミニウム含有層 2 0 としてアルミニウム膜を厚さ 5 0 n m で形成し、被加工出発媒体を得た。

【 0 0 8 9 】

この被加工出発媒体の表面に、ナノプリント法を用いてパターン状のレジスト層を形成した。最初に、被加工出発媒体表面に、スピンオンガラス (S O G) と称されるレジストを約 5 0 n m の膜厚でスピコートした。次いで、ピッチ間隔 2 5 n m で高さ 2 5 n m の正方配列を設けたナノインプリント用金型を用い、得られた塗膜に対して、1 2 0 秒間にわたって、該金型を圧力 $1 5 \text{ k N / c m}^2$ ($1 5 0 \text{ M P a}$) で押圧し、凹凸パターンを有するレジスト層を形成した。続いて、レジスト層のパターン凹部に残存する S O G 残膜を、R I E 装置を用いた C F_4 ガスエッチングにより除去して、アルミニウム含有層 2 0 を露出させた。その後、同じく R I E 装置を用い、 C F_4 ガスを使ってエッチングを行い、アルミニウム含有層 2 0 の表面に深さ約 3 0 n m の微小窪み 2 0 a を形成した。その後、残った S O G レジストを全面除去するために、再度、 C F_4 ガスエッチング処理を行った。

20

【 0 0 9 0 】

このようにして得られた微小窪み 2 0 a が形成されたアルミニウム含有層 2 0 を有する被加工媒体に対し陽極酸化処理を行うことで、アルミニウム含有層 2 0 をアルミナ含有層 2 2 とすると共に、微小窪み 2 0 a の位置から主平面に垂直にナノホール 2 2 a を形成した。陽極酸化処理の処理条件は、3 に冷却した 3 . 5 % シュウ酸水溶液中、印加電圧は 9 . 5 V で、印加時間は 3 0 0 秒であった。得られたナノホール 2 2 a の直径は 6 n m であった。

30

【 0 0 9 1 】

さらに、5 % リン酸水溶液に、ナノホール 2 2 a が形成された被加工媒体を 3 0 0 秒浸漬し、ナノホール 2 2 a の直径を 2 0 ~ 2 2 n m に広げた。

【 0 0 9 2 】

次いで、図 2 に示す装置を用いて、得られた被加工媒体 3 0 を洗浄、乾燥した。この時、被加工媒体 3 0 は、陽極酸化後、直ちに被加工媒体 3 0 の表面を純水洗浄し、乾燥をすることなく素早く洗浄乾燥装置のチャンバー中に設置し、超臨界 C O_2 流体に浸漬した。これは、ナノホール 2 2 a に残ったシュウ酸等の他に、これらの溶媒に溶け出したアルミニウム塩が、乾燥状態に放置した場合に、水及び超臨界 C O_2 流体に溶け難い結晶性アルミナの 1 種であるペーナイトになるのを防ぐためである。

40

【 0 0 9 3 】

更に、容積 2 . 5 L の反応チャンバー 6 0 中のテフロン (登録商標) 製の支持治具に被加工媒体 3 0 を 1 0 枚設置し、反応チャンバー 6 0 を密閉後、バルブ 5 8 a を開き、2 5、7 . 4 M P a の液体 C O_2 で反応チャンバー 6 0 を満たした。その後、加熱用ヒーター 6 2 によりチャンバー内温度を 4 0 から 8 0 まで上昇させて、超臨界 C O_2 流体を生成した。このときの圧力は 1 0 M P a であった。当該温度および圧力を 6 0 秒間にわたって保持し、被加工媒体 3 0 のナノホール 2 2 a に残っているシュウ酸、リン酸などの異物を洗浄除去後、減圧し、同時に乾燥処理を行なった。なお、本例では、上記の洗浄を超

50

臨界状態のCO₂流体で行なったが、超臨界の臨界点に近い亜臨界状態で洗浄を行なったも、同様の効果は得られるものと推定される。

【0094】

次いで、酸性硫酸塩系のコバルトメッキ液Co-100ES（高純度化学製）を用い、電流パルスメッキ法により、液温35℃、電流密度3mA/cm²の条件で300秒間メッキをすることで、ナノホール22aにコバルトを充填した。

【0095】

さらに、表面を平坦化するために化学機械的研磨（CMP）を行い、表面の算術平均粗さRa（JIS B0601：2001）を0.2nm以下に調整した。

【0096】

続いて、取り出されたコバルト充填加工媒体のコバルトの磁性特性を改善するために、300℃で30分間真空アニール処理を行った。さらに、この上にアモルファスカーボン（a-C）からなる膜厚3nmの保護層を形成した。最後に、ディップ法によって潤滑剤からなる膜厚2nmの潤滑剤層を形成し、実施例1の磁気記録媒体を得た。

【0097】

（実施例2）

酸性硫酸塩系のコバルトメッキ液の代わりに、硫酸塩系の鉄メッキ液を用いて、ナノホール22aに鉄を充填したことが以外は、実施例1と同じ条件で実施例2の磁気記録媒体を得た。

【0098】

（実施例3）

Ruの代わりにOs、Pt、Pd、Ir、Rh、Auを中間層18として形成し、酸性硫酸塩系のコバルトメッキ液Co-100ES（高純度化学製）、及び酸性硫酸塩系の鉄メッキ液を用いて、ナノホール22aにコバルト、鉄を充填したこと以外は、実施例1と同じ条件で実施例3の磁気記録媒体を得た。

【0099】

（実施例4）

酸性硫酸塩系のコバルトメッキ液の代わりに、硫酸塩系の鉄メッキ液、及び塩化白金酸系のメッキ液を混合して、ナノホール22aにFePt合金を充填したこと、並びに真空アニール温度を500℃としたこと以外は、実施例1と同じ条件で実施例4の磁気記録媒体を得た。

【0100】

（実施例5）

酸性硫酸塩系のコバルトメッキ液の代わりに、硫酸塩系の鉄メッキ液、及び塩化パラジウム系のメッキ液を混合して、ナノホール22aにFePd合金を充填したこと、並びに真空アニール温度を500℃としたこと以外は、実施例1と同じ条件で実施例5の磁気記録媒体を得た。

【0101】

（実施例6）

酸性硫酸塩系のコバルトメッキ液の代わりに、硫酸塩系のコバルトメッキ液、及び塩化白金酸系のメッキ液を混合して、ナノホール22aにCoPt合金を充填したこと、並びに真空アニール温度を500℃としたこと以外は、実施例1と同じ条件で実施例6の磁気記録媒体を得た。

【0102】

（実施例7）

酸性硫酸塩系のコバルトメッキ液の代わりに、硫酸塩系のコバルトメッキ液、及び塩化パラジウム系のメッキ液を混合して、ナノホール22aにCoPd合金を充填したこと、並びに真空アニール温度を500℃としたこと以外は、実施例1と同じ条件で実施例5の磁気記録媒体を得た。

【0103】

10

20

30

40

50

< 評価項目 >

現状では、直径 25 nm の単独ビットサイズを読み書き可能な磁気ヘッドは存在しない。このため、各実施例 1 ~ 7 の磁気記録媒体に形成された直径 25 nm の磁性体記録要素の均一性、及び磁気記録要素の磁気分離性について調査した。

【 0 1 0 4 】

[磁性体記録要素の均一性について]

実施例 1 ~ 7 の各磁気記録媒体について、真空対応磁気力顕微鏡 (MFM) を用いて、磁性体記録要素の均一性について調査した。その結果、実施例 1 ~ 7 のいずれの磁気記録媒体についても、磁性体記録要素は均一な磁性を示した。

【 0 1 0 5 】

[磁気記録要素の磁気分離性について]

実施例 1 ~ 7 の各磁気記録媒体について、真空対応磁気力顕微鏡 (MFM) を用いて、磁性体記録要素の磁気分離性について調査した。その結果、実施例 1 ~ 7 のいずれの磁気記録媒体についても、磁性体記録要素は十分に磁気分離がなされており、当初の目的である高精度の BPM 構造が得られていることが判明した。

【 0 1 0 6 】

なお、上記実施例 1 ~ 7 においては、特定のメッキ液を用いたが、使用可能なメッキ液はこれらに限られるものではなく、当該技術分野で広く知られている組成のメッキ液を用いた場合でも、本発明の効果は十分に奏されるものと推定される。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 0 7 】

本発明の磁気記録媒体の製造方法によれば、ナノホールをアルミナ含有層と中間層とにより形成して超臨界流体又は亜臨界流体を用いて洗浄等を行ったことにより、複数の磁性体記録要素が高精度に分離配置されたビット・パターンド・メディア (BPM) が得られる。従って、本発明は、今後益々高記録密度の要請が予想される記録媒体の分野において、特に、高精度なビット・パターンド・メディア (BPM) を提供できる点で有望である。

【 符号の説明 】

【 0 1 0 8 】

- 1 0 磁気記録媒体
- 1 2 非磁性基板
- 1 4 下地層
- 1 6 S U L 層
- 1 8 中間層
- 2 0 アルミニウム含有層
- 2 0 a 微小窪み
- 2 2 アルミナ含有層
- 2 2 a ナノホール
- 2 4 磁気記録要素
- 3 0 被加工媒体
- 5 2 高圧容器
- 5 4 冷却ユニット
- 5 6 高圧ポンプ
- 5 8 a 第 1 のバルブ
- 5 8 b 第 2 のバルブ
- 6 0 反応チャンバー
- 6 2 ヒーター
- 6 4 圧力調整装置

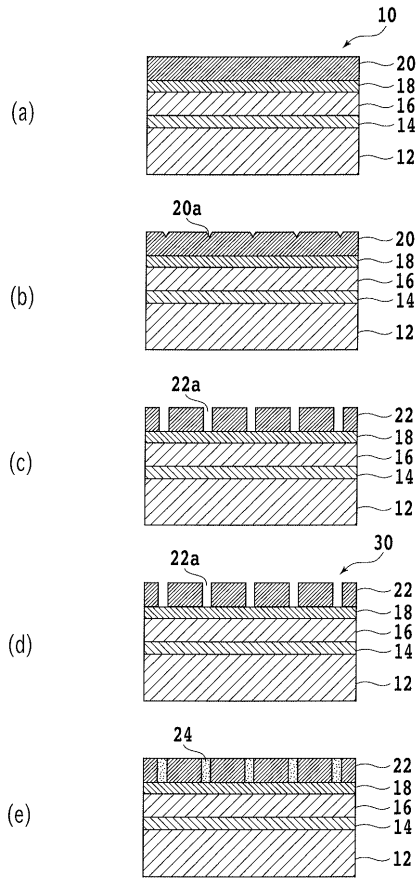
10

20

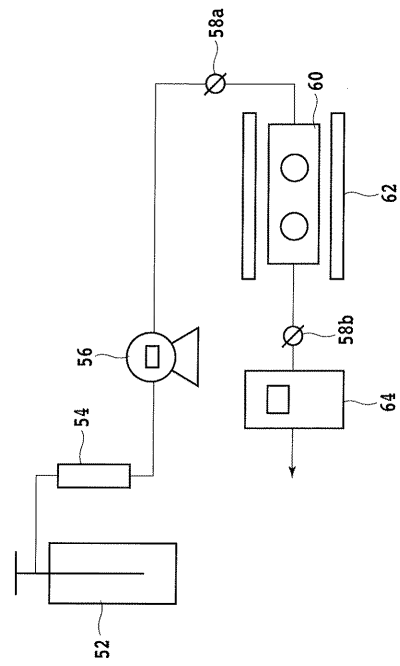
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-175621(JP,A)
特開2007-276104(JP,A)
特開2008-305443(JP,A)
特開平4-17333(JP,A)
特開2003-117510(JP,A)
特開2006-21180(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G11B	5/855
G11B	5/65
G11B	5/738
G11B	5/82
G11B	5/84