

.....
研究論文

自己組織化を利用した CoCrPt パターンドメディアの作製と 情報ストレージへの応用

鎌田 芳幸,* 稗田 泰之,* 櫻井 正敏,* 前田 知幸,*
 森田 成二,* 喜々津 哲,* 内藤 勝之*

Fabrication of CoCrPt patterned media using an artificially assisted self-assembled
 mask and its application to information storage

Yoshiyuki KAMATA†, Hiroyuki HIEDA†, Masatoshi SAKURAI†, Tomoyuki MAEDA†,
 Seiji MORITA†, Akira KIKITSU† and Katsuyuki NAITO†

Hard disk drives have been showing a 100% annual growth rate in areal recording density. In order to keep this rate in the future, we must overcome the thermal instability problem of the high-density magnetic recording media. Patterned media is a promising candidate for future high-density magnetic recording because it can improve thermal stability and reduce media transition noise. In this review a new method of fabricating patterned media with an artificially assisted self-assembled mask was described.

Key Words : Patterned media, Nanoimprint, Self-assembly, Diblock copolymer

1. 緒言

近年, HDD (ハードディスクドライブ) 用磁気記録媒体の面記録密度は年率100%で増加し, このトレンドを牽引する技術開発が求められている。このような HDD の高密度化は, 家庭用ビデオやデジタルカメラ, 超小型携帯端末など, 新しい製品分野への展開を可能にする。しかし, 面密度増大に伴い, 熱揺らぎによる記憶の消失, 再生信号の S/N 比の低下が大きな問題になる。

記録に相当する磁化を保持するのに必要なエネルギーは, 磁性材料に固有な磁気異方性定数 (K_u) と磁性粒子の体積 (V) との積で表される。この値が室温の熱エネルギー $K_B T$ (K_B : ボルツマン定数, T : 絶対温度) より小さくなると記録の消失が起きる。これは, HDD 上に記録した情報が時間と共に消えてしまう事を意味しており, この現象の克服が HDD 媒体開発の高密度化の鍵となる。

この熱揺らぎ現象を克服できる次世代磁気記録媒体として, パターンドメディアが注目されている。パターンドメディアは, 磁性粒子体積 V をできるだけ大きくすることで, 熱揺らぎ耐性を上げることを狙ったものである。従来媒体の孤立磁性粒子群からなる磁区の代わりに, 連続した磁性膜を磁区の大きさにエッチング技術を用いて切り取ることで, ひとつの磁区を構成する磁性粒子の数の分だけ V を増加させる。

パターンドメディア作製の最大の課題は, いかに低コストで数十 nm レベルの微細構造をディスク全面に構成するかにある。

現在半導体微細加工の主流である光リソグラフィーでは波長以下の数十 nm の微細加工は非常に困難である。次世代技術の電子線描画や集束イオンビームリソグラフィーならこのサイズの加工は可能であるが^{1,2)}, スループットが著しく悪く HDD のように数インチ径のディスクを大量生産するのはコスト的に難しい。

これら問題点を踏まえて, ここではパターンドメディア開発の現状と, 将来の展望について述べる。

2. 配列制御された自己組織化 CoCrPt 磁性体ドットの作製

我々は, 安価にパターンドメディアを作製する手法として, 物質が自然にある構造を形成する「自己組織化」過程を利用したナノ構造作製方法に注目した^{3,6)}。この方法は, ナノメートルサイズの規則構造を, 大面積に容易に作製することができるが, システムが要求する人為的なパターンを作り出すのは不得意である。

そこで, 「自己組織化」をあらかじめ基板表面に作製したガイドにより配向を揃える「配列制御された自己組織化」(Artificially Assisted Self-Assembly method: ここでは AASA 法と略する)を開発した。「ナノインプリント」で, 配列を揃えるためのガイド溝を形成し, 溝の中に自己組織化材料を充填する方法である。自己組織化材料は, 熱処理を加えることで, ガイド溝に沿ってナノメートルサイズの規則構造を形成する。これは大面積に渡る数十 nm 以下の微細構造を高スループットで作製できる技術であり, この技術を用いることでディスク全面のパターンドメディア試作に世界で初めて成功した⁷⁾。

図 1 に AASA 法によるパターンドメディア作製のスキームを示した。(1) 2.5 インチガラス基板の上に, 40 nm の Ti 下地, 40 nm の Co₇₄Cr₆Pt₂₀合金を DC スパッタで順次成膜した。

平成18年6月5日受付;平成18年10月13日受理

* (株) 東芝研究開発センター

〒212-0001 川崎市幸区小向東芝町1

† Corporate R&D Center, Toshiba Corporation, 1 komukaitoshibacho, saiwai-ku, Kawasaki, 212-0001, Japan

(2,3) 形成した磁性薄膜上にレジストを塗布し、その後、スパイラル状の60–250 nm のランド構造を持つ Ni スタンパーを用いてナノインプリントを行った。(4) 形成されたガイド溝に、自己組織化材料である PS-PMMA (ポリスチレン-ポリメチルメタクリレート) をスピコートで充填した。(5) アニールすることで、ガイド溝に沿った直径40 nm, ピッチ80 nm の自己組織化パターンを形成した。(6) 酸素ガスによる RIE (Reactive ion etching) で PMMA のみ選択的に除去した。(7) 得られた穴に SOG (Spin-on-glass) を充填した。SOG は酸素耐性に優れるため、酸素プラズマ処理を行うことにより、SOG のみ残すことが可能である。(8) 残された SOG をエッチングマスクとし、Ar イオンミリングで強磁性薄膜をエッチ

ングし、パターンドメディアを作製した。

大面積に直径40 nm のナノ構造を簡便に作製する手法として、PS-PMMA の自己組織化現象を利用した。図2 (a) に、自己組織化による相分離構造を示した。自己組織化ポリマーが六方最密充填構造を形成していることが判る。しかし、規則配列の方向の揃った領域の大きさは、1 μm 程度であり、特定の構造にアクセスして信号をとりだす必要のあるパターンドメディアにそのまま応用することはできない。

そこで、ブロックコポリマーの規則配列の方向を制御するために、ナノインプリント法により制御パターンを形成した。ナノインプリント法とは、ナノスケールの凹凸構造を持つスタンパーをレジスト付基板へプレスによって物理的に押し付けることで、レジスト膜に凹凸パターンを転写する手法である。プレスにかかる時間は10秒~1分なので、一度スタンパーにナノスケール構造を作製すれば、電子線描画法と比較して圧倒的に高スループットのナノスケール構造作製が可能となる。図2 (b) にナノインプリント法により形成された L/S (ライン/スペース) 制御パターンの AFM (原子間力顕微鏡) 像を示した。レジスト膜に対して1000 bar の圧力でスタンパーをプレスし、60 nm~250 nm 幅の溝からなる L/S の制御パターンを形成した。インプリント溝幅と得られるポリマー列の数には相関があり、溝幅が広ければ複数列のポリマードットが自己組織的に配列する。例えば、60 nm 幅の L/S の制御パターンには1列のポリマードットが配列するが、250 nm 幅の場合は4列のポリマードットが配列する。図2 (c) にナノインプリントで形成されたレジストの L/S 制御パターンの上に、ジブロックコポリマーをスピコートし、アニールすることによって得られた相分離パターンを示した。図に示した通り、L/S 制御パターンに沿って、自己組織化による相分離構造を配列させることができた。図3に得られた試料の SEM (走査型電子顕微鏡) 像 (a), 全体像 (b) を示した。現状では欠陥が多くあるものの、2.5インチディスク全面に渡って、直径40 nm, ピッチ80 nm の磁性体ドットの配列を円周状に作製することに成功した。

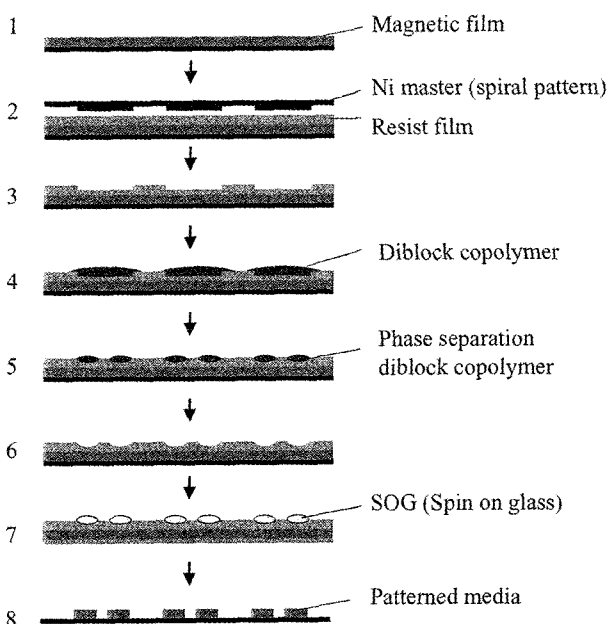


Figure 1 パターンドメディア作製工程

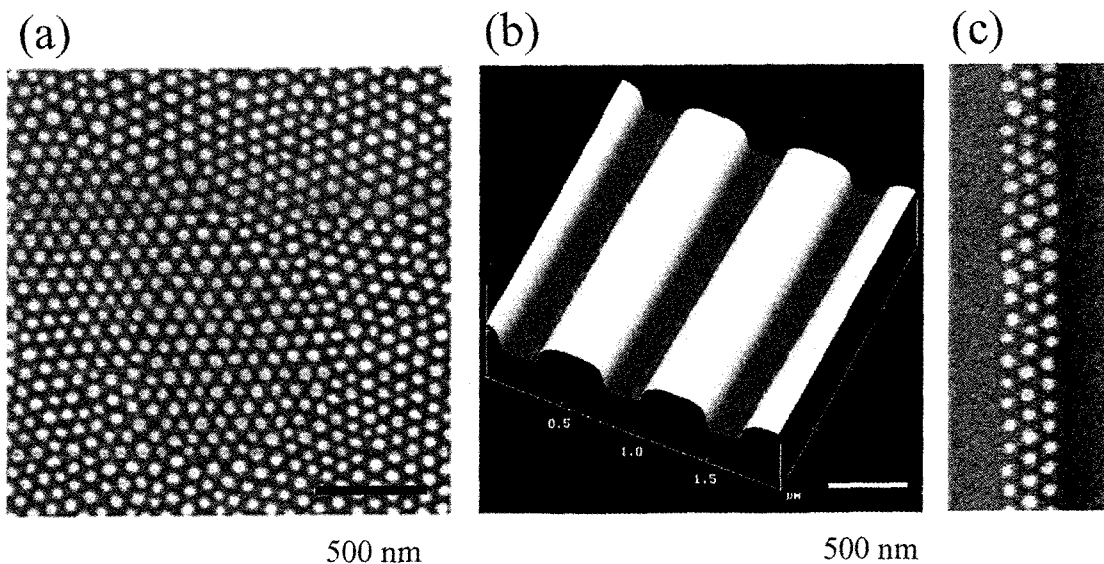


Figure 2 (a) PS-PMMA の自己組織化層分離形状 (b) ナノインプリントで形成したレジスト凹凸パターン (c) 配列制御された自己組織化パターン

3. 微細加工によるダメージの抑制

パターンドメディアはナノスケールの強磁性体ドットが配列したものであるから、上で述べた AASA 法で形成した自己組織化マスクをテンプレートとして磁性体のエッチング加工を行わなくてはならない。我々は、AASA 法で形成した自己組織化マスクに適するエッチング法として、Ar イオンミリングを選んだ。Ar イオンミリングは材料を選ぶことなくエッチング可能であり、取り扱いも容易である⁹⁾。しかし、Ar イオンミリングは純粋に物理的なエッチング方式のため、被エッチング物にダメージを与えることが懸念される。エッチングプロセスにおいて、パターンド媒体の K_u が劣化する事は防がねばならないため、磁性体加工時のダメージを見積もった。ジブロックコポリマーの相分離パターンに最も近い強磁性体ドット形状が得られるようにエッチング条件を最適化し、得られた磁気特性を LLG (Landau-Lifshitz-Gilbert) シミュレーションと比較した所、 K_u 劣化が殆ど無いことが確認できた⁹⁾。

4. 高スループットの媒体作製

AASA 法は、電子線リソグラフィー等でナノメートルサイズのパターンを描画するよりは圧倒的に高速でナノ構造を大面積に作製できるものの、自己組織化材料を相分離させるのに必要な時間は数時間オーダーであるため、量産には難がある。そこで、ナノ構造を持つスタンプを用いたナノインプリントを利用することで高スループット化が期待できる。図1で示した工程と同様の方法で Si 基板をエッチングし、ナノメートルサイズのドットが円周上に配列した Si 基板を作製した。この基板をテンプレートとして Ni 電鍍を行い、ナノメートルサイズの凹凸を持つスタンプを作製した。図4 (a) に得られたスタンプの AFM 像を示した。スタンプ表面に、円周上に配列している直径40 nm の微細孔を作製する事ができた。図4 (b) に得られたナノ構造を持つスタンプをナノインプリントしたレジストの AFM 像を示した。スタンプの微細孔に対応した直径40 nm の突起が形成できており、AASA 法で作製

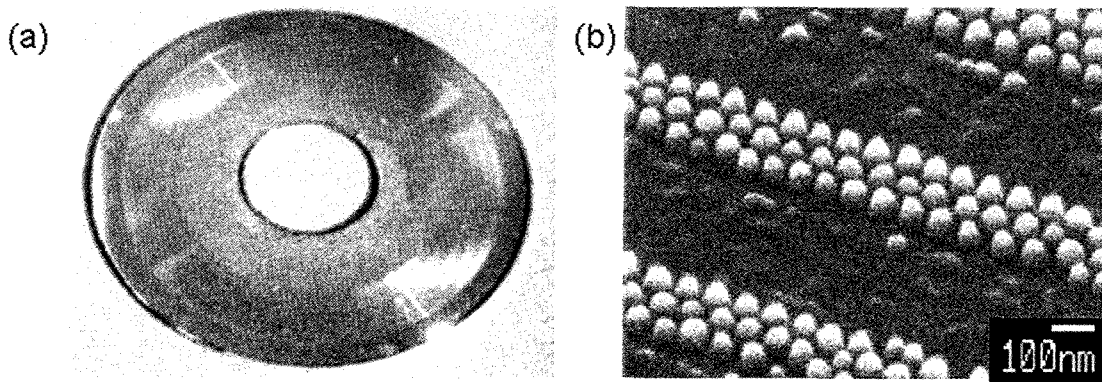


Figure 3 (a) 作製したパターンドメディアの全体像 (b) SEM 像

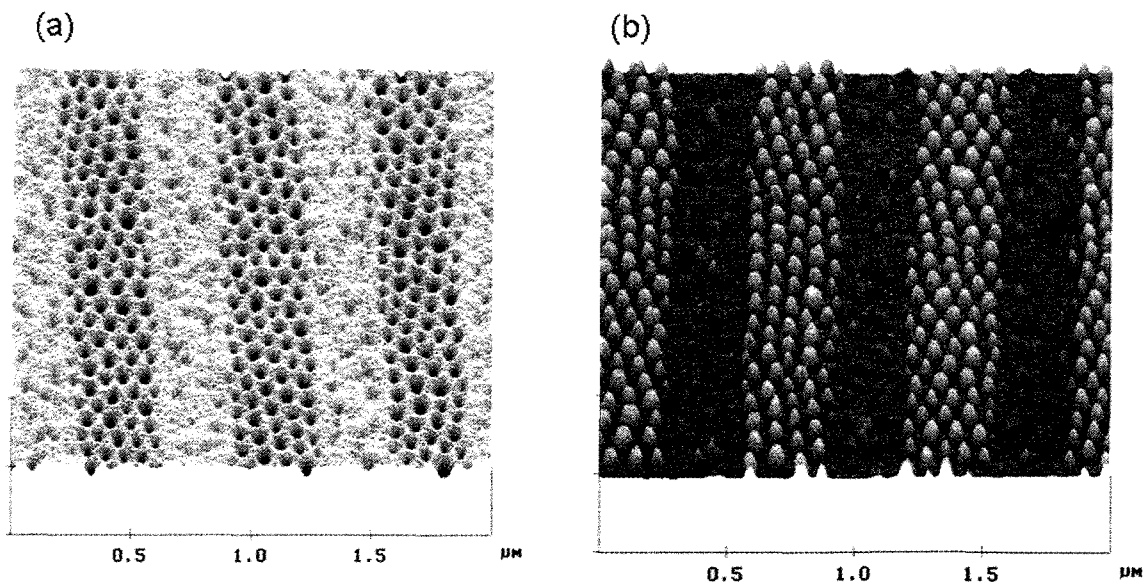


Figure 4 (a) ナノ構造形成スタンプの表面凹凸像 (b) ナノインプリントで転写したレジストの表面凹凸像

した自己組織化マスクと同様のマスクを、ナノインプリントという簡便な方法で形成できる事が判る。このようなナノ構造を持つスタンプを用いたナノインプリントを用いる事で、パターンドメディア量産に対応が可能となる。

5. さらなる高密度記録をめざして

熱揺らぎ問題は一軸結晶磁気異方性定数 K_u の大きな材料を用いることでも回避できる。CoCrPt 合金よりも大きな正の K_u を持つ材料として FePt 規則合金が注目されている。スパッタ法等で作製した直後は Fe 原子と Pt 原子がランダムに配置している不規則合金状態であるが、600°C 程度の熱処理を加える事で Fe の層と Pt の層とが交互に並ぶ規則合金になる。FePt 規則合金を磁気記録媒体として実用化するためには、規則化温度の低減、垂直磁気異方性の実現、結晶粒の微細化が鍵となる。

規則化温度を量産プロセスに使える 300°C 程度に下げることが検討した結果、Cu 原子が規則相中の Fe 原子と置換すると規則化温度が下がることを見出した¹⁰⁾。図 5 に FePt 合金の保磁力 (Hc) の Cu 添加量依存性を示した。添加なしの FePt、あるいは比較例の FePt-Ag に比べ、FePt-Cu は 300°C で 4kOe を越える大きな保磁力が得られた。また、FePt 規則合金の配向

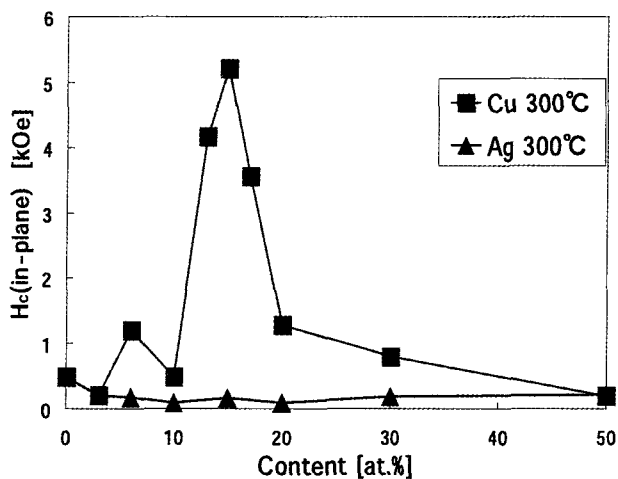


Figure 5 FePt 規則合金の保磁力 (Hc) の Cu 添加量依存性

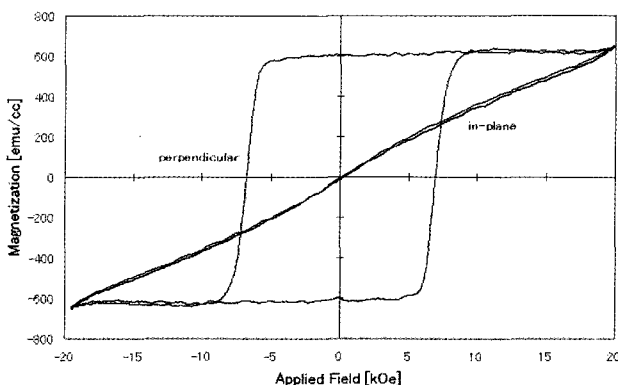


Figure 6 FePt 規則合金薄膜 [glass/Ni-Ta(5 nm)/Cr(5 nm)/Pt(10 nm)/FePt(10 nm)/C(7 nm)] の M-H ループ

制御下地層 (Ni-Ta 膜) を成膜する際に、酸素を適量曝露することで、ほぼ完璧な垂直磁気異方性が得られるが判った¹¹⁾。図 6 に作製した FePt 規則合金薄膜の M-H ループを示した。長手方向のヒステリシスが殆ど無く、良好な垂直磁気異方性を持っている事が判る。

これらの要素技術を用いて作製した FePt 規則合金薄膜は、良好な垂直磁気異方性を保ちつつ量産装置で実現可能な規則化温度で作製できるものの、結晶粒の微細化に関しては未解決である。結晶粒の微細化に関して様々な研究報告があるが^{12,13)}、規則化熱処理に伴う粒の粗大化は避けられない模様である。そこで、上述したパターンドメディア作製の技術を用いて人工的に粒を微細分断化するのが良いと思われる。FePt 規則合金をパターンドメディアにする事で、磁気異方性定数 K_u と磁性粒子体積 V が共に大きな、熱揺らぎ耐性に非常に優れた磁気記録媒体を作製することが可能となる。しかしながら、現行の HDD 用記録ヘッドで磁気記録ができるのかどうか疑問が残る。

保磁力は K_u に比例して大きくなるので、高 K_u 媒体に記録書き込みを行う際には大きな磁界を出せる記録ヘッドが必要になる。ところが、現行の記録ヘッドの発生磁界は物理的に予想される限界値に近づいており、FePt 規則合金のような高 K_u 媒体に記録する事は難しい。一方、ヘッドの記録能力の物理限界を打破して、FePt 規則合金の持つ大きな K_u ポテンシャルを活かすことのできる方式として、熱アシスト磁気記録が提案されている¹⁴⁾。一般に磁性体の K_u は温度を上げると低下するので、記録動作時にのみレーザー等で加熱すれば、高 K_u 媒体でも現行のヘッドで記録できる。しかしながら、媒体を加熱することは K_u を下げるのに有効であるが、熱揺らぎ現象を加速してしまう側面も持っている。我々はこの点に着目して検討を進め、単に K_u の大きな媒体を使っただけでは密度向上が期待できないことを見出した¹⁵⁾。この現象は熱アシスト磁気記録を行う上で致命的な問題であるが、パターンメディアの記録特性に注目すると、この問題点を解決できる可能性がある。パターンメディアは、磁性体ドットの半分以上の領域に磁界が印加されれば磁化反転と言われている¹⁶⁾。そこで、記録したい磁性体ドットの半分まで記録ヘッドが移動した時に加熱を停止することで、磁性体ドットの冷却時間を稼ぐ事ができ、熱アシスト磁気記録の課題であった熱揺らぎの加速を抑えることが期待できる。

6. 結言

記録密度が平方インチあたり数百ギガビットから数テラビットの HDD メディアを低コストで作製するための技術として、配列制御された自己組織化法によるパターンドメディア作製方法を紹介した。さらなる高記録密度に対応するためには、媒体加工技術のみならず、高 K_u 媒体開発、記録再生システム等種々の分野の総合的な取り組みが必要である。

7. 参考文献

- 1) C. T. Rettner, M. E. Best, and B. D. Terris, "Patterning of granular magnetic media with a focused ion beam to produce single-domain islands at >140 Gbit/in²" IEEE Trans. Magn., 37, 1649-1651 (2001).
- 2) K. Nielsch, F. Muller, A-P Li, and U. Gosele, "Uniform

- Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition" *Adv. Matr.*, 12, 582 (2000).
- 3) Joy Y. Cheng, C. A. Ross, Vanessa Z. -H. Chan, Edwin L. Thomas, Rob G. H. Lammertink, and G. Julius Vansco, "Formation of a Cobalt Magnetic Dot Array via Block Copolymer Lithography" *Adv. Mater.* 13, 1174 (2001).
 - 4) P. Mansky, P. Chaikin, E. L. Thomas, "Monolayer films of diblock copolymer microdomains for nanolithographic applications" *J. Mater. Sci.* 30, 1987 (1995).
 - 5) T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. deRouchey, C. M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. T. Tuominen, C. J. Hawker, T. P. Russell, "Nanosopic Templates from Oriented Block Copolymer Films" *Adv. Mater.* 12, 787 (2000).
 - 6) K. Asakawa and T. Hiraoka, "Nanopatterning with Microdomains of Block Copolymers using Reactive-Ion Etching Selectivity", *Jpn.J.Appl.Phys.* 41, 6112-6118 (2002).
 - 7) K. Naito, H. Hieda, M. Sakurai, Y. Kamata, and K. Asakawa, "2.5-inch Disk Patterned Media Prepared by an Artificially Assisted Self-Assembling Method", *IEEE Trans. Magn.* 38, 1949-1951 (2002).
 - 8) Per G. Gloersen, "Ion-beam etching", *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 28-3, (1975).
 - 9) Y. Kamata, A. Kikitsu, H. Hieda, M. Sakurai, and K. Naito, "Ar ion milling process for fabrication CoCrPt patterned media using a self-assembled PS-PMMA diblock copolymer mask", *J.Appl.Phys.* 95, 6705-6707 (2004).
 - 10) T. Maeda, A. Kikitsu, T. Kai, T. Nagase, H. Aikawa, and J. Akiyama, "Effect of added Cu on disorder-order transformation of L1₀-FePt", *IEEE Trans. Magn.* 38, 2796-2798 (2002).
 - 11) T. Maeda, "Fabrication of highly (001) oriented L1₀/sub 0/ FePt thin film using", *IEEE Trans. Magn.* 41, 3331-3333 (2005).
 - 12) B. Bian and D. E. Laughlin, K. Sato and Y. Hirotsu, "Fabrication and nanostructure of oriented FePt particles" *J.Appl.Phys.* 87, 6962-6964 (2000).
 - 13) Y. K. Takahashi, and K. Hone, "Ordering Process and Size Effect of FePt Magnetic Thin Films" *J.Magn,Soc,Jpn.*, 29, 72-79 (2005).
 - 14) <http://www.nsic.org/projects/HAMR/index.html>
 - 15) A. Kikitsu, T. Nagase, T. Maeda, S. Tatsuta, and J. Akiyama, "Thermal demagnetization analysis of CoPt magnetic recording medium by magneto-optical recording test", *IEEE Trans. Magn.*, 37, 1250-1253 (2001).
 - 16) C. T. Rettner, M. E. Best, and B. D. Terris, "Magnetic Characterization and Recording Properties of Patterned Co₇₀Cr₁₈Pt₁₂ Perpendicular Media" *IEEE Trans. Magn.*, vol38, No.4, 1725-1751 (2002).