

自己組織化ポーラスアルミナ・ナノホール配列に埋め込み形成した  
強磁性体ナノ構造体の結晶構造解析

**Evaluation of crystalline structure of nano-ferromagnets buried in  
self-organized porous alumina nanohole array**

新宮原正三<sup>a</sup>、坂上弘之<sup>a</sup>、清水智弘<sup>a</sup>、永柳衛<sup>a</sup>、呉光日<sup>a</sup>、高萩隆行<sup>a</sup>、坂田修身<sup>b</sup>  
S.Shingubara<sup>a</sup>, H.Sakaue<sup>a</sup>, T.Shimizu<sup>a</sup>, M.Nagayanagi<sup>a</sup>, G.Wu<sup>a</sup>, T.Takahagi<sup>a</sup>, and O.Sakata<sup>b</sup>

<sup>a</sup>広島大学先端物質科学研究科、<sup>b</sup>高輝度放射光科学研究センター

<sup>a</sup>Hiroshima University, <sup>b</sup>JASRI

ポーラスアルミナ・ナノホールに埋め込み形成した極微細コバルト柱二次元配列に関して、SOR-X線による結晶構造解析を行った。コバルト柱がアモルファス・アルミナバリア膜上に形成された場合には、六方晶コバルトはランダムな配向を示したが、シリコン(111)基板上に直接形成された場合には(0001)軸が基板に対して垂直に配向していることが確認された。

We analyzed crystalline structure of nano-scaled Co column array buried in porous alumina nanohole array by electroplating using SOR X-ray diffraction. We found that hexagonal Co (0001) was aligned perpendicular to the substrate surface when Co columns were formed directly on the Si(111) substrate, while polycrystals of hexagonal Co were randomly oriented when they were formed on amorphous alumina barrier layers.

### 背景と目的

ナノ磁性体の高密度規則配列は、超高密度垂直磁気記録媒体として多いに期待されているが、1テスラ程度以上の高保持力が必要とされるために、結晶磁気異方性の制御が重要な課題である。我々は基板上へのポーラスアルミナ・ナノホール規則配列形成を鋳型として、強磁性体ナノ構造の2次元配列形成の形成を行った。ナノ強磁性体(Coなど)の結晶磁気異方性の制御においては、X線回折による結晶配向性評価をせねばならないが、高さ50nm程度以下、直径

50nm以下のナノ構造体の結晶構造評価においては、SOR-X線による高強度なX線回折が不可欠である。今回は、ポーラスアルミナ膜の底部にアルミナ膜のバリア層が存在する場合と、バリア層がなく直接シリコン(111)基板が露出している場合との双方において、電解めっき埋め込み形成したコバルト・ナノ構造体の結晶構造評価を行った。

### 実験

シリコン(111)基板上に純アルミニウム膜をス

パッタし、その後アルミニウム膜をシュウ酸0.3M浴中で陽極酸化（一定電圧40V）することによりナノホール配列を形成した。その後電解めっき（硫酸コバルト浴、交流電圧15V）により微細コバルト柱をナノホール中に埋め込み形成した。コバルト柱の直径は約40nmであり、高さは電解めっき条件により20 - 500nm程度の範囲で変えた。ここで、コバルト柱底部にアルミナ膜（アモルファス）が存在する試料と、コバルト柱底部が直接シリコン(111)基板に接している試料との二種類を作成し、結晶構造の相違をX線波長1.00ÅでのX線回折 $\theta - 2\theta$ スキャン法により比較した。

## 結果及び考察

（実験1）コバルト柱底部にアルミナ膜が存在する場合

本試料はアスペクト比（高さ／直径）ARの増加と共に保磁力が増加し、アスペクト比3以上では保磁力が飽和することが確認されている。結晶性においては、低アスペクト比（AR=1.5）の場合のほうが六方晶コバルトのC軸のピーク、(0004)及び(10-10),(10-11),の存在が確認できた。一方、高アスペクト比の(AR=8.5)場合では、C軸のピークは確認できず、六方晶コバルトの(10-10),(10-11),(11-20)の存在が確認された。双方の場合の面直磁場下でのM-H特性を図1に示す。なお、同様な試料の透過電子顕微鏡観察を図2に示す。この観察より、これらのコバルト柱はサイズ10-50nm程度の微結晶が積み重なった構造であることを確認している。高アスペクト比の場合のほうが保磁力が大きくなっており、結晶組織よりも形状による磁気異方性が強く磁化特性に反映された結果と考えられる。なお、保磁力はそれでも高々2kOe程度であり、さらな

図1. アスペクト比8.5、及び1.5の場合のコバルト柱のM-H特性

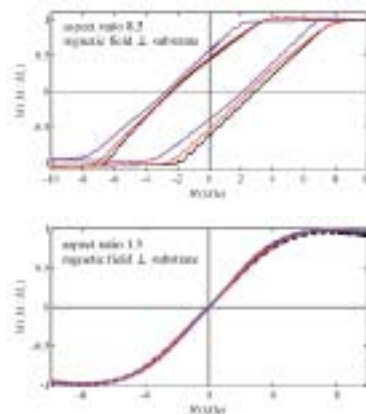


図2. ホール底部にアルミナ膜が存在する場合のコバルト柱の断面TEM観察像



る高保磁力化が必要である。

（実験2）コバルト柱底部が直接シリコン(111)基板に接している場合

シリコン(111)基板の上に形成したポーラスアルミナ膜を全て陽極酸化して、その後ナノホール底部のバリア膜をKOH溶液によりウエットエッチングにより除去した上で、コバルト電解めっきを行った。ホール・ピッチ90nmの場合での、コバルト柱配列の断面SEM写真を図3に示す。

この試料では比較的強いコバルトの $2\theta$ ピークを観察した（図4参照）。ピーク位置は $2\theta = 28.294$ であるが、これはcubic Co(111),(無歪値27.983)またはhexagonal Co(0002),(無歪値28.218)のいずれかである。 $2\theta$ のずれは

図3. コバルト柱の底部が直接シリコン(111)基板に接した場合の断面SEM観察像

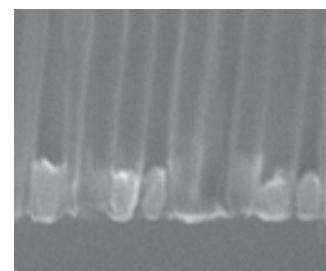
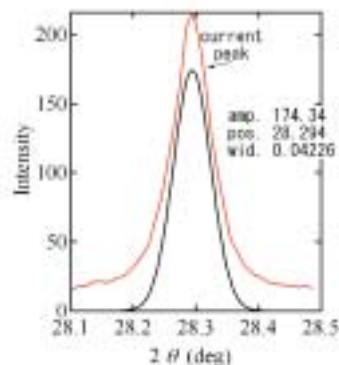


図 4. コバルト柱の底部が直接シリコン(111)基板に接した場合のコバルト(0002)の X 線回折ピーク



Co(0001)の方が小さいため、この回折ピークは結晶磁化容易軸でもある Co(0001)に対応するものと推測される。シリコン(111)表面は三回対称であるため、六方晶のc軸が立った構造とは整合性が良い。しかし、格子定数には20%近い相違があるため、単純なエピタキシャル成長はあり得ない。いずれにせよ、六方晶コバルトが基板との格子整合性を持って高配向した可能性があり、高保磁力化への必要条件である磁気異方性の制御の可能性を示唆している。

### 今後の課題

シリコン(111)上への直接成長ナノコバルト柱に関して、さらなるサイズ・高さの制御の行うと共に、M-H特性及びC-軸配向性との相関をさらに追求して行く。また他のより格子整合性の高い基板へのナノコバルト柱の成長も合わせて検討して行き、最終的には強磁性体ナノ柱のエピタキシャル成長法を確立していきたい。

### 参考文献

- 1) Shingubara, K.Morimoto, M.Nagayanagi, T.Shimizu,O.Yaegashi, G.R.Wu, H.Sakaue, T.Takahagi and K.Takase, J. Magnetics and Magnetic Materials, special issue of ICM 2003, to be published in 2004.
- 2) T. Shimizu, K. Morimoto, M. Nagayanagi, Y. Fujii,

O. Yaegashi, G. R. Wu, H. Sakaue, T. Takahagi, and S. Shingubara, J.A.P. accepted for publication.

### 論文発表状況・特許状況

[1] 出願特許

出願番号：2003-277295

発明者：高瀬浩一、新宮原正三

出願人：学校法人 日本大学

### キーワード

ポーラスアルミナ、ナノ磁性、コバルト、磁気異方性、X線回折、シリコン基板