

機関番号：24506
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20560676
 研究課題名(和文) 多孔質シリコンマトリックス高密度垂直磁気記録媒体の全無電解プロセスによる作製
 研究課題名(英文) Preparation of high density perpendicular magnetic recording media using silicon matrix by electroless process
 研究代表者
 八重 真治 (YAE SHINJI)
 兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：00239716

研究成果の概要(和文)：3段階の無電解プロセスにより、高密度磁気記録媒体を作製することを目的とした。水溶液に浸すだけの簡単な処理で、シリコン表面にナノメートルサイズの磁石(硬質磁性金属ナノロッド)を埋め込むことに成功した。その分布や長さを変えることはできるが、制御性に課題があることが分かった。一方で、本方法で、シリコン表面に均一に金属薄膜が形成され、この膜の密着性が著しく高いことを見いだした。

研究成果の概要(英文)：The aim of this project is preparation of high density magnetic recording media by our developed three step electroless process. Hard magnetic metal rods the size of nanometer scale successfully embedded in silicon surfaces. The size and distribution density of metal nanorods changed with process conditions, but controllability of them is not sufficient for producing magnetic recording media. On the other hand, this process produced uniform and adhesive metal thin films on silicon surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：(1)ポーラスシリコン、(2)金属ナノ粒子、(3)ナノホール、(4)無電解めっき、(5)密着性、(6)薄膜、(7)ハードディスク、(8)ウェットエッチング

1. 研究開始当初の背景

多孔質シリコン(Si)、いわゆるポーラスSiは、ナノメートルオーダーの極微細な孔からなるマイクロ層から数十マイクロメートルの孔からなるマクロ層まで、様々なサイズの構造が得られることが知られている。一般に、多孔質Siは、フッ化水素酸(HF)中での陽極酸化エッチングや硝酸などの酸化剤を含むHFによる化学酸化エッチングにより作製される。この中で研究代表者は、

金属微粒子を担持したSiを特別な酸化剤を含まないHFのみの水溶液に浸すことで、ナノポーラス層とマクロポーラス層の両方を制御形成できることを見だし、詳しく報告してきた。これを金属微粒子援用エッチングと呼んでいる。

磁気記録は、電子情報工学の基幹技術として著しい発展を続けており、記録密度の新記録が次々と打ち立てられている。その中で、限界の見え始めた従来の面内記録方式に替

わる次世代の超高密度記録の切り札として、垂直磁気記録が、最近、実用化された。これは、媒体内に垂直に立てた微小磁石を並べるために、高密度ほど減磁界が低減し高密度記録に適している。これに用いる垂直磁化膜の製造には、スパッタや真空蒸着などの乾式成膜法が検討され、実用製品でも採用されている。

一方、湿式成膜法、いわゆるめっきは、乾式成膜法にくらべて、高い量産性と低いコストという特長を有しており、電子情報工学分野でも銅微細配線の実用化とともに、実用プロセスで活用されるようになってきている。めっきの中でも無電解めっきは、電源や電極すら必要とせず、微細で複雑な形状にも対応できる優れた特長を持つ。磁気記録媒体では、研究分担者が世界的にも他に先駆けて無電解めっきによる垂直磁化膜の作製に成功した。

高密度垂直磁気記録には、非磁性体マトリックスにより磁区を孤立化させることが重要であり、陽極酸化多孔質アルミナをマトリックスとするシングルドメイン構造に交流電析法でコバルトシリンダーアレイを形成させ、垂直磁気異方性を持つ磁気特性を得たとの報告がある。

申請者は、これまでに無電解置換析出法で $10^6 \sim 10^{11}$ 個 cm^{-2} と広範囲に数密度を制御して金属ナノ粒子を Si 上に形成することに成功している。また、金属微粒子援用エッチングにおいて、ある条件下ではマイクロ層が形成されず金属微粒子が先導してマクロポアのみが形成されることを見いだした。

2. 研究の目的

以上の背景を元に、3段階の無電解プロセスで、1 TBit/inch² 以上の高密度垂直磁気記録媒体を作製することが本研究の目的である。それらは、図1に模式的に示したように、①金属ナノ粒子を Si 上に無電解置換析出により形成する、②金属微粒子援用エッチングによりシリコン表面に垂直なナノ孔を高密度に形成する、③無電解自己触媒めっきによりこれに硬質磁性材料を充填することである。一連のプロセスをすべて無電解法、すなわち真空装置はおろか電源も電極も不要な方法で行うことが最大の特長である。先述のように、底部に触媒性金属ナノ粒子を持つ垂直なナノ孔を高密度に形成した多孔質 Si を従来の無電解自己触媒めっき溶液に浸せば、底部の触媒を基点として硬質磁性材料が充填されて、すべて無電解法で高密度垂直磁気記録媒体を作製することが出来る。

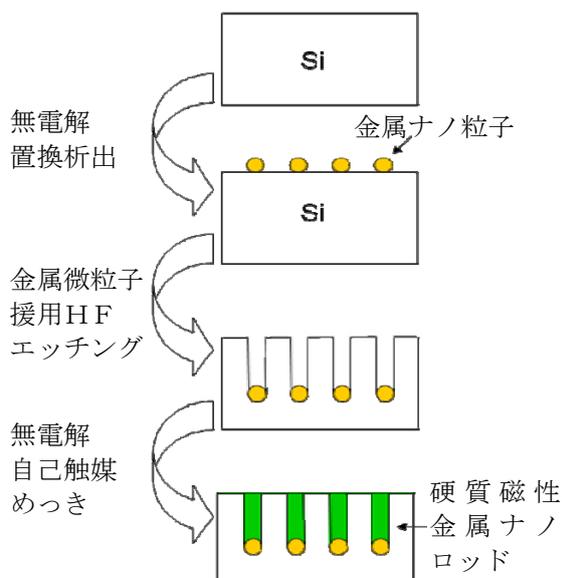


図1 本研究のプロセス

3. 研究の方法

研究目的で述べた3段階のプロセスについて、研究分担者および研究協力者と共同して、先ず各要素技術の基本的な検討を行い 10^{11} cm^{-2} 以上の数密度で微細な硬質磁性体を Si 表面層に形成した後に、粒子数密度の増大とナノ孔構造制御の高度化を図り、目標とする $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 以上の数密度で位置とサイズを制御して垂直磁化ナノロッドを形成する計画とした。

(1) シリコン上への金属ナノ粒子の無電解置換析出

金属イオンを含むHF水溶液に数分間浸すだけで金属ナノ粒子がSi上に析出する。パラジウム、金、銀、白金などについて検討し、 10^{11} cm^{-2} 以上の数密度で大きさの均一なナノ粒子を析出させる条件を見いだす。

(2) 金属微粒子援用エッチングによる垂直ナノ孔の作製

(1)の方法で金属微粒子をつけたSiウェーハを単純なHF水溶液に浸すことで多孔質化する。この時の条件を変えることで多孔質層の構造制御が可能である。まず、粒子サイズ程度の大きさの浅い孔を形成させることを試み、エッチングの低速化により、浅い孔を均一に形成する条件を見いだす。

(3) 無電解めっきによるSiナノ孔への磁性体充填

(2)で得られた多孔質Siに無電解めっきによって硬質磁性材料充填を試みる。これまでに申請者らの研究グループで開発されて

いる無電解自己触媒めっき用液を用いて、コバルト系硬質磁性合金を、ナノ孔内に充填する。

4. 研究成果

(1) シリコン上への金属ナノ粒子形成

無電解自己触媒めっき反応に触媒能を有する金、銀の析出について、Siの前処理や金属イオン濃度などの実験条件と析出粒子数密度について詳しく検討し、金および銀で 10^{11} 個 cm^{-2} の数密度(30 nm間隔)を達成した。その走査電子顕微鏡写真の例を図2aに示す。置換析出に関わる電極電位測定および、Siや金属の電流-電位特性測定に新たに購入した電気化学測定装置を活用した。

(2) 触媒金属を底に持つシリコンナノ孔形成

多孔質層の構造制御を目的に、エッチング条件を検討した。粒子が先導した浅い孔の形成に成功した。さらに、長さの揃った直線性の良い孔の形成を試みたが、数百 nmの深さにそろった直線的なナノ孔のみを形成する条件を見いだすには至らなかった。

(3) 硬質磁性金属ナノロッドの形成

多孔質Siに無電解めっきによってコバルト系硬質磁性材料を充填することに成功した。孔の底に存在する金属ナノ粒子を起点として、金属ナノロッドが形成されていることを確認した。その例を図2bに示す。最小で太さ5 nm程度、長さ数十 nmのロッド形成に成功した。

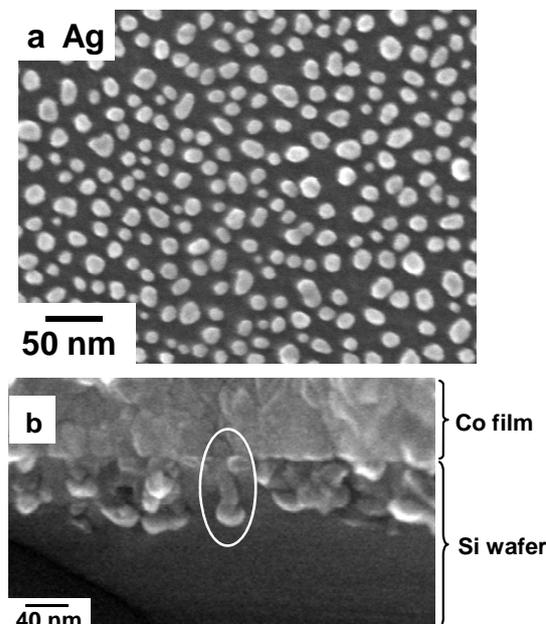


図2 銀ナノ粒子が析出したシリコン表面 (a)とコバルトナノロッドが形成されたシリコンの断面 (b)

(4) シリコン上への高密着性めっき膜形成

本研究のプロセスのうち、第3段階の自己触媒めっきによる金属充填を10分間程度と比較的に長時間行うと、図3に示したように、Si表面に均一に金属薄膜が形成された。Siは従来法では無電解めっき膜形成が困難な材料であることから、本研究の方法は新規な高信頼性めっき膜形成法としてきたいである。そこで、高密着性めっき膜形成を中心とした研究を推進し、以下の成果を得た。①無電解 Ni-B、Cu、Ni-P等の成膜に成功した。②Siナノ孔への金属充填によって形成された金属ナノロッドがアンカーとして働いているために高い密着性が得られることを明らかにした。③高アルカリ性のCuめっき浴ではSiの溶解により得られるめっき膜の密着性が低下することを明らかにした。④酸性めっき浴でNi-B薄膜を形成した後にCuめっきを施すことで高密着な銅めっき膜の形成に成功した。



図3 本方法でニッケルめっき膜をつけたシリコンウェーハ(直径100 mmのウェーハ全面に金属光沢を持つ薄膜が均一に形成され、兵庫県立大学の学章が鮮やかに映っている)

(5) まとめ 産業財産権確立と実用化の試み

以上のように、本研究では、シリコンに金属ナノロッドを高密度に形成することに成功したが、当初の最終目的である超高密度磁気記録媒体の開発には至らなかった。そこで、得られた金属ナノロッドを利用して、シリコン上に高密着性無電解めっき膜を形成する新規な方法を確立した。これは、高信頼性シリコン-金属コンタクトの低コスト形成技術として期待できることから、下欄に示したように国内外に特許出願し、米国、中国をはじめとする各国での権利化申請を進めながら、企業と共同で実用化に向けた研究を推進している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Shinji Yae, Keisuke Sakabe, Tatsuya Hirano, Naoki Fukumuro, and Hitoshi Matsuda, Catalytic nanopores for electroless deposition of adhesive metal films on silicon: Applications to various silicon substrates including multi- and micro-crystalline, Phys. Stat. Sol. (c), 査読有、Vol. 8, No. 4, 2011, 印刷中.
- ② Masayuki Tashiro, Shinji Yae, Yuma Morii, Naoki Fukumuro, and Hitoshi Matsuda, Pd Assisted HF Etching of Si: Electrochemical Measurement, Masayuki Tashiro, ECS Transactions, 査読有、Vol. 33, No. 16, 2011, 173-180.
- ③ Shinji Yae, Keisuke Sakabe, Naoki Fukumuro, Susumu Sakamoto, and Hitoshi Matsuda, New Surface-Activation-Process for Electroless Deposition of Adhesive Metal (Ni, Cu) Films on Si Substrates, ECS Transactions, 査読有、Vol. 33, No. 18, 2011, 33-37.
- ④ Shinji Yae, Masayuki Tashiro, Makoto Abe, Naoki Fukumuro, and Hitoshi Matsuda, High Catalytic Activity of Palladium for Metal-Enhanced HF Etching of Silicon, Journal of The Electrochemical Society, 査読有、Vol. 157, 2010, D90-D93.
- ⑤ Shinji Yae, Megumi Kawai, Takashi Matsuda, Naoki Fukumuro, and Hitoshi Matsuda, Influence of Displacement Reaction on Electrodeposition of Noble Metal Particles on Silicon, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 査読有、Vol. 35, 2010, 73-76.
- ⑥ Shinji Yae, Tatsuya Hirano, Keisuke Sakabe, Naoki Fukumuro, and Hitoshi Matsuda, Adhesive Metal Film Formation on Silicon by Electroless Deposition Using Catalytic Anchors, ECS Transactions, 査読有、Vol. 25, No. 27, 2010, 215-220.
- ⑦ Shinji Yae, Tatsuya Hirano, Takashi Matsuda, Naoki Fukumuro, Hitoshi Matsuda, Metal nanorod production in silicon matrix by electroless process, Appl. Surf. Sci., 査読有、Vol. 255(8), 2009, 4670-4672.
- ⑧ 河井めぐみ、八重真治、福室直樹、松田均、n 型シリコン上への貴金属微粒子電析に及ぼす置換反応の影響、表面技術、査読有、Vol. 60, 2009, 355-356.
- ⑨ S. Yae, M. Tashiro, T. Hirano, M. Abe, N. Fukumuro, and H. Matsuda, High Catalytic Activity of Palladium for Metal-Enhanced Hydrofluoric Acid Etching of Silicon, ECS Transactions, 査読有、Vol. 16, No. 3, 2008, 285-289.

[学会発表] (計 32 件)

- ① Shinji Yae, Metal-Assisted Hydrofluoric Acid Etching of Silicon - nm- to μm -scale structure for solar cells and metal nanorod production -, ナノ構造の相互作用に関する国際会議 VCIAN-2011 (招待講演), 2011 年 04 月 23 日, 米国・ラスベガス市
- ② 八重真治, 無電解析出させた銀ナノ粒子を触媒とするシリコン上へのナノアンカー形成、電気化学会第 78 回大会、2011 年 03 月 29 日、横浜市・横浜国立大学
- ③ S. Yae, New Surface-Activation-Process for Electroless Deposition of Adhesive Metal (Ni, Cu) Films on Si Substrates, 218th ECS Meeting, 2010 年 10 月 11 日, 米国・ラスベガス市
- ④ 坂部佳祐, 新規活性化処理による Si 上への高密着性無電解銅めっき膜形成、表面技術協会 第 122 回講演大会、2010 年 09 月 06 日、仙台市・東北大学
- ⑤ 八重真治, 将来期待される無電解めっき技術—シリコン用新規活性化処理とゼロエミッションニッケルめっき—、表面技術協会 第 122 回講演大会 (依頼講演)、2010 年 09 月 06 日、仙台市・東北大学
- ⑥ Shinji Yae, Catalytic Nanoanchors for Electroless Deposition of Metal Films on Silicon, 2010 米国材料学会(MRS)春季大会, 2010 年 04 月 08 日, 米国・サンフランシスコ市
- ⑦ 坂部佳祐, 金属ナノロッドによる Si 上への高密着性無電解めっき膜の形成、表面技術協会第 120 回講演大会、平成 21 年 9 月 18 日、千葉市・幕張メッセ
- ⑧ 八重真治, 無電解プロセスによるシリコンの表面物性制御、表面技術協会関西支部平成 21 年度第 2 回表面物性研究会(招待講演)、平成 21 年 10 月 22 日、大阪市・大阪鍍金会館
- ⑨ Shinji Yae, Adherent Metal Film on Silicon by Electroless Deposition Using Catalytic Anchors, 米国電気化学会第 216 回大会, 平成 21 年 10 月 6 日, オーストラリア・ウィーン市
- ⑩ 平野達也, 無電解プロセスによるシリコン微細孔の作製と金属充填、社団法人表面技術協会 第 118 回講演大会、平成 20 年

9月1日、東大阪市・近畿大学

- ⑪ T. Hirano, Electroless Process for Producing Metal Filled Si Nanopores, 日米電気化学合同大会, 平成20年10月13日, アメリカ合衆国ハワイ州ホノルル市

[図書] (計4件)

- ① Shinji Yae, Naoki Fukumuro, Susumu Sakamoto, and Hitoshi Matsuda, Nova Science Publishers, Metal Nanorods in Silicon -Its electroless preparation and application for adhesive film formation-, in Nanorods: Preparation, Properties and Applications, 2011, 印刷中
- ② Shinji Yae, InTech, Solar to Chemical Conversion Using Metal Nanoparticle Modified Low-Cost Silicon Photoelectrode, in Solar Cells / Book 4, 2011, 印刷中
- ③ Shinji Yae, Naoki Fukumuro, and Hitoshi Matsuda, Nova Science Publishers, Inc., Ch. 4, Porous Silicon Formation by Metal Particle Enhanced HF Etching, in Electroanalytical Chemistry Research Trends, 2009, 107-126
- ④ Shinji Yae, Naoki Fukumuro, and Hitoshi Matsuda, Nova Science Publishers, Electrochemical Deposition of Metal Nanoparticles on Silicon, in Progress in Nanoparticles Research, 2008, 117-135

[産業財産権]

特許出願状況 (計4件)

名称: 複合材料及びその製造方法、並びにその製造装置

発明者: 八重真治、平野達也、松田 均

権利者: 科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 特願 2008-211184

出願年月日: 2008年8月19日

国内外の別: 国内

名称: 複合材料及びその製造方法、並びにその製造装置

発明者: 八重真治、平野達也、松田 均

権利者: 科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 特願 2008-211238

出願年月日: 2008年8月19日

国内外の別: 国内

名称: 複合材料及びその製造方法、並びにその製造装置

発明者: 八重真治、平野達也、松田 均

権利者: 科学技術振興機構

種類: 特許

番号: PCT/JP2009/053871

出願年月日: 2009年3月2日

国内外の別: 国際

名称: 複合材料及びその製造方法、並びにその製造装置

発明者: 八重真治、平野達也、松田 均

権利者: 科学技術振興機構

種類: 特許

番号: PCT/JP2009/053877

出願年月日: 2009年3月2日

国内外の別: 国際

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/msc8/info.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八重 真治 (YAE SHINJI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00239716

(2) 研究分担者

松田 均 (MATSUDA HITOSHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 60118015

福室 直樹 (FUKUMURO NAOKI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10347528

(3) 連携研究者

阪本 進 (SAKAMOTO SUSUMU)

日本オイコス株式会社・取締役

研究者番号: 00607286

(4) 研究協力者

平野 達也 (HIRANO TATSUYA)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・博士前期課程学生 (協力期間 2008-2009年度)

坂部 佳祐 (SAKABE KEISUKE)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・博士前期課程学生 (協力期間 2009-2010年度)