

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655202

研究課題名(和文) ナノ空間局所電気めっきによる磁性金属クラスター内包新規パターンドメディアの創製

研究課題名(英文) Design of novel patterned media by electrodeposition of magnetic metal cluster within nano space

研究代表者

松田 元秀 (Matsuda, Motohide)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：80222305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライトが持つマイクロ細孔を利用して、新規なパターンドメディアを創製することを終局目的とする本研究では、その終局目的の達成には至らなかったが、以下に示す幾つかの知見を得た。MFI型ゼオライトの巨大結晶を合成し、そのマイクロ細孔内に存在する構造指向材の除去挙動は、処理雰囲気酸素分圧に依存し、試料強度の低下を抑制しながら構造指向材除去を可能とするプロセスを見出した。また、バルク状原料を用いて多孔質基板上に製膜された膜は非晶質で、XRDで観測されたピークは膜上に堆積した粒子によることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study with final goal that novel patterned media are designed on zeolites with nano spaces using electrodeposition technique, some interesting results have been obtained, although it is so difficult to electrodeposit magnetic metal clusters within nano spaces of zeolites because of high electrical resistance. One of the results obtained indicated that removal of organic species, used as a structure-directing agent, from the nano spaces of giant MFI-type zeolite was dependent upon oxygen partial pressure of treating atmosphere. From the other result, it became apparent that XRD peaks of MFI-type zeolite observed on samples fabricated by bulk dissolution process came from deposits on films formed, but not from the film.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ゼオライト ミクロ細孔利用 パターンドメディア

1. 研究開始当初の背景

磁性体をパターン化し、各磁性体を非磁性体で磁気的に分離したパターンドメディアは次世代の高密度磁気メディアとして注目されている。近年、陽極酸化ポーラスアルミナのサブミクロンスケール細孔を用いた新規パターンドメディアの作製が報告されている。本研究立案者の研究グループは、陽極酸化ポーラスアルミナより、より小さな細孔を有するゼオライトの利用を検討している。磁気記録の高密度化を微細構造の視点で、1つの細孔を1bitに対応する磁気領域と仮定してそれら二者の性能を比較すると、陽極酸化ポーラスアルミナでは細孔径63nmの場合0.2Tbit/inch²の記録密度となり、たとえば*b*軸配向MFI型ゼオライト膜では490Tbit/inch²という極めて高い記録密度が期待でき、ゼオライトはパターンドメディアのハウジング材として極めて魅力的な材料と考えることができる。また、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔がプロセスを介して形成されることに対し、ゼオライトの細孔は結晶構造に由来し、高い均質性と規則配列性を持つといった特徴を持つ。

一方、パターンドメディアへの展開には、ゼオライト細孔が広範囲に渡って規則的に配列した組織体が求められる。しかしながら、そのような組織を持つゼオライト試料を得る事は容易でない。ごく最近、バルク状原料を用いたプロセスで、導電性基板上に、ゼオライトの細孔路が基板表面に対して垂直に配列した配向性ゼオライト緻密膜の作製が報告された。本研究では、その報告を受け、バルク状原料を用いたゼオライト細孔規則配列体の作製と、得られた試料上での磁性金属の電気めっきを通して、超々高密度磁気記録可能パターンドメディアの創製を終局目的とした。

2. 研究の目的

本研究申請時には、導電性基板上に製膜された配向性を有するゼオライト緻密膜を用いて、電気めっきによる磁性金属クラスターの細孔内合成を行い、一次的な個々のサブナノ細孔に内包された磁性金属クラスターが膜内で広い範囲に渡って規則配列した組織の形成と、サブナノ細孔内での異種金属とのアロイングによって、強磁性領域が非磁性ゼオライト骨格によって分離された超々高密度磁気記録可能パターンドメディアを創製することを目的とし、研究に着手した。

3. 研究の方法

本研究では、主に二つの検討課題について取り組んだ。以下に、それぞれの検討課題に対して取り組んだ実験の流れを記す。

(1) 以前の報告を参考に、バルク状原料を用いたプロセスで、導電性基板上への*b*軸配向MFI型ゼオライトの製膜を検討した。出発材には、ゼオライトの構成成分が主成

分となるケイ酸ガラス粉末を用いた。適当な大きさに調整したガラス粉末を、多孔質なジルコニア基板と共に反応溶液に入れ、200℃で水熱処理を行った。反応溶液は、水酸化テトラプロピルアンモニウム(TPAOH)溶液とした。

得られた試料の生成相をX線回折(XRD)で、また微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM)で評価するとともに、ニッケルを含む溶液中での電気めっきに取り組んだ。

(2) 上記検討課題から得た知見(詳細は、研究成果のところで示す)を受け、ゼオライト細孔が規則的に配列した巨大結晶の作製を試み、電気めっきに供するための検討と電気特性評価を行った。具体的な実験内容は以下の通りである。

ゼオライトの構成成分の供給源として、石英ガラス管を用いた。適当な大きさに加工した石英ガラス片を、ガラス片溶解の酸化剤となるフッ化水素酸とともにTPAOH含有溶液中に投入し、200℃で2~30日間水熱処理を施した。なお溶液組成はTPAOH:HF:H₂O=9:25:885とした。必要に応じて、HF組成を0.5~3倍に変化させ検討を行った。

得られた試料のキャラクタリゼーションは、XRD、微小部XRD、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)分析、光学顕微鏡およびSEM観察、紫外可視近赤外光度(UV-Vis-NIR)測定、フーリエ変換赤外分光光度(FT-IR)測定、示差熱重量同時(TG-DTA)測定ならびにマイクロビッカース硬度試験にて行った。また、得られた試料の電気伝導性は交流二端子法に評価した。また、電気めっき実験用として、試料の薄片加工も試みた。

4. 研究成果

図1は、上記検討項目(1)で得た薄膜試料のXRD結果を示す。粉末の結果と比較したところ、得られた膜はMFI型ゼオライトが*b*軸に優先配向した組織を持つように見え、この試料を用いてニッケル浴中で電気めっきを行ったが、試料の導電性があまりに低く、電気めっきを実施できなかった。様々な検討を行った結果、図1に示す結果は得られた膜によるものでなく、膜表面の一部で見られた堆積粒子によるもので、膜は非晶質であることが明らかになった。様々な条件で膜作製を行ったが、いずれの場合も膜は非晶質で、既報で示された方法では*b*軸配向MFI型ゼオライト膜を得ることはできなかった。

本研究では、上記の検討結果を受け、ゼオライト細孔が規則的に配列した組織体として、配向膜に加え、単結晶体を検討対象とすることとし、試料作製ならびに電気めっきの検討を行った。図2はShimizuらによって提案されたプロセスの下で作製されたMFI型ゼオライトの実体顕微鏡写真を示す。電気めっきの検討に供することができ

る、1 mm を越える巨大な結晶が作製できた。得られた試料でのゼオライト結晶の方位を調べる目的で、微小部 XRD を用いて各面における回折を調べた結果を図 3 に示す。図 3 からわかるように、図中に示された結晶図の上面および側面では、MFI 型ゼオライトの $h00$ または $0k0$ ピークのみが強く観測された。MFI 型ゼオライトの a 軸および b 軸の格子定数はほぼ同じ値であるため、ここでは、上面に対してどちらの軸が配向しているか特定することはできなかった。しかしその結果から、結晶の長手方向は c 軸であることがわかった。

MFI 型ゼオライトは、通常合成時に構造指向剤 (SDA) として用いる TPAOH のイオン化した TPA^+ が作製試料の細孔内に残存することが知られる。細孔内に異原子を導入するには、SDA の残存は好ましいものでなく、除去する必要がある。そこで既報に従い、熱処理による SDA 除去を試みた。図 4 は、様々な雰囲気中 350 で熱処理した試料の FT-IR スペクトルを示す。比較のため、熱処理前の試料のスペクトルも図 4 に示す。検討に先立って、熱処理前後の試料を XRD にて検討した結果、XRD パターンに変化は無く、熱処理後も構造は維持されていることが確認された。アルゴンおよび空気雰囲気中での処理によって得た試料の結果では、熱処理前の試料と同様に、 TPA^+ 由来の C-H 結合による吸収ピークが観測された。それに対して、酸素雰囲気中で処理した試料では、その 3000 cm^{-1} 付近の吸収ピークは観測されなかった。これより、酸素雰囲気中での熱処理が SDA 除去に効果的であることがわかった。

図 5 は、酸素雰囲気中で様々な温度で熱処理された試料の FT-IR スペクトルを示す。比較のため、熱処理前の試料のスペクトルを図 5 に示す。この結果より、330 以上で熱処理した場合には、 TPA^+ 由来の C-H 結合による吸収ピークは観測されないが、320 の熱処理では、それらの吸収ピークは明らかに観測された。これより、酸素雰囲気中熱処理での SDA 除去は極めて狭い温度範囲で進行すると判断された。

一方、SDA 除去に関する検討を行う中、熱処理後の結晶は熱処理前に比べ、非常に脆くなる傾向にあった。これは、SDA が細孔内で気化し、拡散を伴って結晶の外部に放出される過程で、結晶内部にクラックの生成を誘発し、その影響で試料の脆化が起こったものと考えられた。また結晶の脆化は熱処理温度の増加に伴い顕著になる傾向にあった。そこで本研究では、より低温での熱処理により、SDA の除去反応を緩やかに進行させることによって、結晶の脆化を抑制できないかと考え、検討を進めた。

図 6 は、酸素雰囲気中様々な温度で保持した場合の試料の熱重量変化を示す。上記したことから推察できるように、350 およ

び 370 では保持時間の増加とともに急激な熱重量減少が生じた。一方、310 では、保持時間の増加とともに極めて緩やかに熱重量は減少した。同様な検討が空気中でも行われた。その結果、310 での熱処理では、酸素雰囲気中の場合に比べ、より緩慢な熱重量減少が観測された。310 の熱処理を施した試料では、他の熱処理の場合より、試料の脆化は抑制されたように思えたが、それでもマイクロクラックの発生を避ける事ができず、めっき実験のための薄片化試料の加工には至らなかった。一方、を細孔内に包蔵した状態で電気めっきが可能か否か検討したところ、試料の電気抵抗が極めて高く、めっきを行う事はできなかった。

以上述べたように、ゼオライト細孔のナノ空間に磁性金属元素を電気めっきで導入し、新規なパターンドメディアの創製を目指して研究に着手したが、既報に示されたような配向膜は、既報と同じプロセスで行っても作製できず、また代わりにとして、ゼオライト細孔規則配列体として単結晶体を作製して検討を進めたが、電気抵抗が非常に高いことに加え、電気めっき用実験のためある程度の強度を持つ薄片化試料を得るに至らなかった。これらの検討結果を受け、本研究を進める上では、まずは SDA を要しないゼオライトのバルク体作製が一つの重要な取り組みかと考えている。

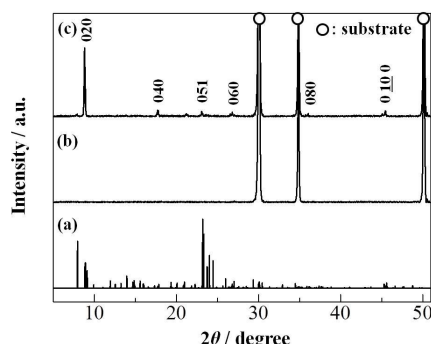


Fig. 1 XRD patterns of (a) MFI zeolite powder and films obtained after hydrothermal treatments for (b) 24 h and (c) 144 h in this work.

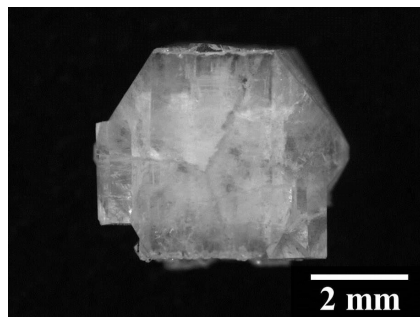


Fig. 2 Stereoscopic microscope image of MFI zeolite giant crystal synthesized in this work.

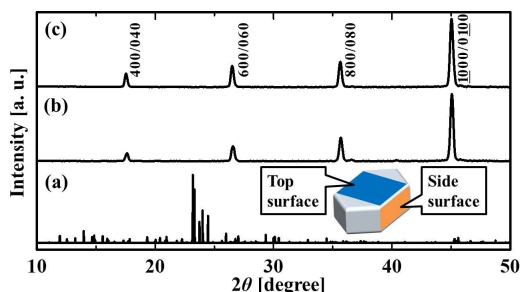


Fig. 3 XRD patterns of (a) MFI zeolite powder, (b) top and (c) side surfaces of giant crystal synthesized by bulk dissolution process using a small piece of quartz glass. The hydrothermal treatment was carried out at 200 °C for 30 days.

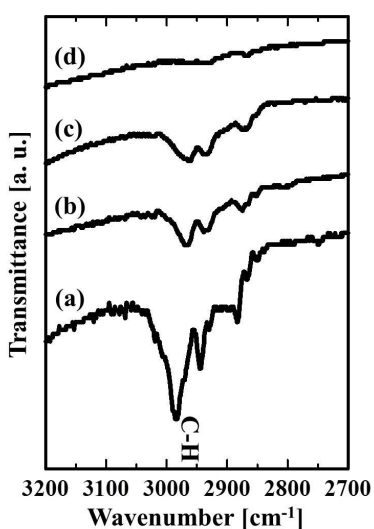


Fig. 4 FT-IR spectra of MFI zeolite giant crystals (a) before and after treatment at 350 °C in (b) Ar, (c) air and (d) oxygen, respectively.

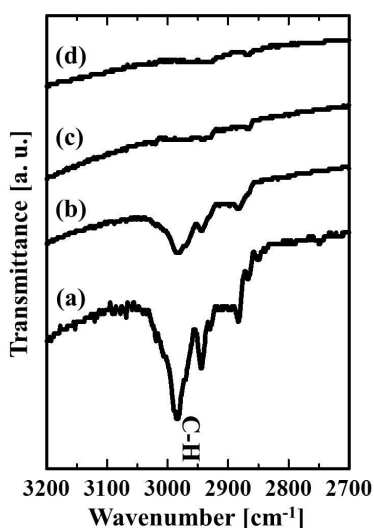


Fig. 5 FT-IR spectra of MFI zeolite giant crystals (a) before and after treatment at (b) 320 °C, (c) 330 °C and (d) 350 °C in oxygen atmosphere, respectively.

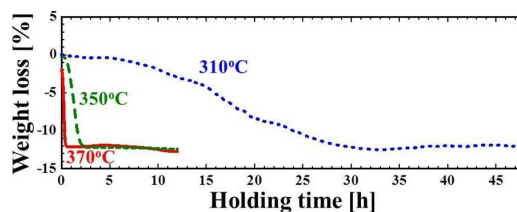


Fig. 6 TG curves of MFI zeolite giant crystal at various temperatures in oxygen atmosphere, respectively.

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 8 件)

松田元秀、Crystal-growth of MFI-type giant crystals prepared by bulk material dissolution method、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 17 日～19 日、慶應義塾大学

岡部祐生、巨大結晶を用いた MFI 型ゼオライトの電気伝導率の異方性評価、第 39 回固体イオニクス討論会、2013 年 11 月 20 日～22 日、くまもと県民交流館パレア Y. Okuma, Influence of process parameters on size and quality of zeolite giant crystals prepared by bulk material dissolution method, The 30th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2013 年 11 月 20 日～23 日、北九州国際会議場

岡部祐生、バルク体溶解法で合成したゼオライト巨大結晶の電気的特性、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4 日～6 日、信州大学長野キャンパス

松田元秀、ゼオライト巨大結晶の合成と電気特性、無機マテリアル学会第 126 回講演会、2013 年 6 月 6 日～7 日、船橋市民文化創造館

岡部祐生、MFI 型ゼオライト巨大結晶の合成とその電気的特性、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 19 日～21 日、名古屋大学

岡部祐生、バルク状原料から作製されたゼオライト巨大結晶の電気的特性、第 49 回化学関連支部合同九州大会、2013 年 6 月 30 日、北九州国際会議場

大隈康充、MFI 型ゼオライト巨大結晶の合成と構造指向剤の除去、日本セラミックス協会 2012 年年会、2012 年 3 月 19 日～21 日、京都大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 元秀 (MATSUDA MOTOHIDE)

(熊本大学・大学院自然科学研究科・教授)

研究者番号：80222305

(2) 研究分担者

中島 健介 (NAKAJIMA KENSUKE)

(山形大学・理工学研究科・教授)

研究者番号：70198084