

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05982

研究課題名(和文) 垂直配向メソポーラス薄膜の細孔壁を介したスピン依存トンネル伝導

研究課題名(英文) Spin-dependent electron tunneling in a perpendicular orientated mesoporous silica thin films

研究代表者

栄岩 哲二 (HAEIWA, Tetsuji)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：60175528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：電気アシスト自己組織化成膜法の最適化により基板に垂直配向した六方晶メソポーラスシリカ薄膜を成膜し、メソ孔内部への磁性金属充填と磁性体のスピン依存トンネル伝導実現を目指した。陰極バイアス電場印加と低抵抗Si基板使用により、金属薄膜基板に比べ表面の定電流密度領域が拡大し、メソ孔規則配列領域を大幅に拡大した。電気アシストを定電流駆動化することで、更に規則配列の広範囲化を実現した。パルスめっきによるメソ孔内への磁性金属充填は実現出来ていない。これは、薄膜初期層の構造の乱れと薄膜の低付着力によりCoが界面を広げ、基板表面に堆積したものと考えられる。更なる初期層の規則化と付着力向上の検討が必要である。

研究成果の概要(英文)：I investigated optimization of the condition of the electric assist self-assembly method to get the perpendicular oriented hexagonal mesoporous silica thin films with magnetic metal particles in the mesopore. A bias electric field and constant current mode on low-resistive Si substrate were effective in oriented mesopore. Co particles filled using a pulse-plating method were deposited on substrate, not inside the mesopore, because of irregular structures of initial film layer and low adhesion of films. I investigate continually about regularization of initial layer of films and the adhesion improvement of films.

研究分野：磁性薄膜

キーワード：メソポーラス薄膜 垂直配向 配向領域拡大

1. 研究開始当初の背景

基板に垂直方向磁場に高い感度を持つ磁気抵抗素子は、回路構成が簡単な2端子磁気センサ素子であり、4端子素子であるホールセンサの大部分の置き換えが期待されるが、未だ実現されていない。研究代表者は、絶縁体中に磁性金属ナノ粒子を分散したグラニューラ薄膜の磁気異方性が小さいことに着目し、同薄膜が12kOeの印加磁場に対して磁気抵抗(MR)変化率が膜面垂直方向も面内方向とほぼ同じ高い値を示すことを報告している(T. Haeiwa et al., *J. Mag. Soc. jpn.*, 23, 1333-1336, 1999.)。しかし、この薄膜内部の磁性ナノ粒子は超常磁性であり、磁場感度が極めて低く、その垂直方向磁場に対するMR特性を生かすことができていない。

六方晶メソポーラスシリカ薄膜は、絶縁体であるシリカを骨格とする数~数十nm径の細孔が六方規則配列していることから、細孔を基板に垂直配向させ、内部に磁性金属等を充填することで絶縁体壁で孤立化したナノサイズ磁性金属細線の規則配列が実現でき、形状磁気異方性を利用して垂直方向磁場に高い感度を持ち、細線間のトンネル伝導によるMR素子や微細にパターン化された磁気記録媒体の材料として期待される。

電気アシスト自己組織化(Electro Assist Self Assembly)法は、溶液の電気分解で生成するOH⁻イオンが、シリカ重合反応の触媒として作用し、陰極表面にメソポーラス薄膜を形成する。EASA法では、多くの細孔が基板に垂直配向する。メソポーラスシリカ薄膜成膜時のイオン電流経路が基板に垂直方向に配列した細孔内部であれば、成膜に引き続き電気めっきを行うことで細孔内部への金属の高密度充填が可能である。

研究代表者は、パルス型ポテンショスタット装置を開発し、薄膜表面に径約4nmの細孔を確認した(S. Suzuki, T. Haeiwa, ICAUMS 2012 abstracts 4pPS-77)。成膜に引き続き電気めっきによる細孔内部への金属の充填を試みたが、薄膜内に点在し細孔とは無関係と思われる孔に集中してめっきが起こり、細孔内部への磁性金属の充填に至っていない(H. Kato, T. Haeiwa, IUMRS-ICA 2014 abstracts C11-P28-042)。また、予め基板にバイアス電圧を印加することで細孔の垂直配向性を向上できることを見出している(加藤、榮岩、第38回日本磁気学会学術講演会概要集4pE-1)。

2. 研究の目的

現行EASA法では、陰極に移動した陽イオン性界面活性剤の規則配列とOH⁻基の生成によるシリカ重合反応の両者が陰極への電圧印加とともに同時進行で起こる為に、イオン電流の経路が細孔とは独立して形成されていると考えられる。したがって、界面活性剤の細孔を基板に垂直に自己組織化し、その後、イオン電流を制御して細孔のみを電流経

路としながらシリカ重合反応を進めることが必要と考えている。

本研究では、研究期間に以下の項目を明らかにすることで、細孔壁をトンネル障壁とするスピン依存トンネル伝導の実現を目指す。

細孔のみをイオン電流の経路とするメソポーラスシリカ薄膜の成膜条件および、細孔への磁性金属を高密度充填する電気めっき条件の確立
ガラス基板上に形成した陰極導電膜の除去或いは高抵抗化による磁性金属細線の電氣的孤立化の実現
磁性金属細線を絶縁分離している細孔壁を介した細線間トンネル伝導の磁場依存性の測定

3. 研究の方法

細孔が垂直配向したメソポーラスシリカ薄膜と、細孔内への磁性金属の高密度充填を実現し、磁性金属細線間に細孔壁を介したスピン依存トンネル伝導が発現するかを以下に示す計画に従って明らかにする。研究のポイントは、イオン電流が細孔内を流れる時のみシリカ重合が進み、薄膜が形成されることである。

(1) バイアス電場による陽イオン界面活性剤の垂直配向自己組織化条件の検討

基板(陰極)に平行な平板電極(陽極)を溶液外に設置し、基板に負のバイアス電圧を印加する。陰極に移動した陽イオン界面活性剤は、基板表面と界面活性剤の陽イオンが接触し、その後、自己組織化を開始すれば、基板表面に細孔口を形成し、細孔軸を垂直方向に向けて自己組織化することが期待される。バイアス条件を以下の方法で検討し、最適化する。

(2) 細孔のみを電流パスとする緩やかな成膜速度制御の検討

イオン電流を制限する為に、ポテンショスタットの出力インピーダンスを見かけ高くする方法と、ポテンショスタットをパルス駆動する方法を検討する。

電気伝導性基板には金属薄膜を付着したガラス基板又は低抵抗Si基板を用いる。

(3) 細孔内へ磁性金属を充填する電気めっき条件の検討

充填前の界面活性剤の分解除去は紫外線照射器によるエキシマ光照射により分解除去を行う。

パルス型電気めっき電源を新たに用意する。めっき電流の電流値及び波形の時間変化を同時に観察し、細孔内部への金属の充填状況を把握する。

細孔内部への充填が第一目的であるので、細孔のアスペクト比3~10程度の比較的膜厚の薄いメソポーラス薄膜を対象とする。

めっき条件として、電位、パルス幅、パルス数を最適化することにより細孔内への高密度充填を実現する。

細孔内の磁性金属の状態は、学内のin-plane

X線回折、STEM 観察、STM 観察、磁化測定（現有の試料振動型磁力計 VSM-5S）によって解析する。

4. 研究成果

EASA 法によるメソポーラスシリカ薄膜の作製条件として、(1) 陰極へのバイアス電場の効果、(2) 基板の電気伝導性変化に対するメソ孔の規則性変化、(3) 陰極での電気分解反応に関連する電位・電流に対する規則性依存性を検討し、引き続き行うメソ孔内部への Co 充填の為に (4) メソ孔内部の界面活性剤除去法、(5) パルスめっきによるメソ孔内部への Co 充填の可能性について検討した。

(1) 陰極を基板とする EASA 法では陽イオン性界面活性剤を使用する。陰極から 25mm の溶液外の位置に配置した陽極と基板との間に電場を印加することで電気分解反応とは独立して陰極上での界面活性剤濃度制御ができると考えた。バイアス電場を 0~300V で変化したところ、バイアス電場印加することでメソ孔を持つ領域面積は無バイアスに対して増加する。その効果は印加電圧 100V 時に最大となった。SEM 観察による面内のメソ孔の同一配向領域面積は 100V のバイアス印加により最小値が無バイアスの平均面積程度に増加、最大面積は SEM 平均面積の 2 倍に増加、その結果平均面積は 2.5 倍増加となることが分かった。100V より高いバイアス電圧では平均面積・最大面積ともに 100V バイアスより低下することから、100V のバイアス電圧印加が基板表面での界面活性剤濃度を最適化できることが分かった。

(2) 電気伝導性陰極として当初ガラス基板に真空蒸着により形成した Cu 薄膜を使用した。基板エッジ部近くと中央部では電気 2 重層の形状が変わり、電極反応がエッジ付近に集中し、薄膜の膜厚・構造が面内で大きく変化する。Cu 薄膜より低い電気伝導度基板として低抵抗 Si 基板の可能性を検討した。Si を基板とすることで、基板のほぼ全面に均一な薄膜形成を実現し、メソ孔の配列方向が揃った領域面積が大きく増加し、その平均値が Cu 基板に比べ 11 倍広範囲となった。Si 基板は金属電極に比べ 2 桁程大きな抵抗率を持つことから基板周辺部での電位低下に伴い周辺部での電気 2 重層の陽イオン密度が減少し、基板全体に均一な電気 2 重層が形成できたと考えられる。基板と電気 2 重層間の均一な電場形成は、 OH^- イオンが基板全域で均一に形成することとなり、 OH^- イオンを触媒とするメソポーラス薄膜成長が基板全領域で均一進行したものと考えられる。 OH^- イオン形成の均一化はメソポーラス薄膜生成核発生が基板上での均一に分布し、核からの成長によって形成されるメソ孔の同一配向領域面積の広大化を実現したと考えられる。

(3) 陰極での電気分解反応は Ag-AgCl 標準電極に対する電位制御を基本とするが、定電位の場合薄膜の成長とともに電流値が減少

し、成膜速度が低下する。成膜速度の低下は薄膜表面付近でのメソ孔閉鎖を引き起こし、表面構造が乱れる原因だと考えた。薄膜の成長速度の安定化と表面のメソ孔構造維持を目的として定電流による成膜を試みた。電流値は定電位初期の電流値とした。定電流駆動によりメソ孔配列の揃った領域の分布が最大となる面積は定電位と等しいが、分その布は広面積側に大きく広がることになり、平均面積は定電位での成膜に比べ 1.3 倍に増加することが分かった。その領域の境界では配向方向の不整合が起こり、メソ孔の欠陥やメソ孔より大きな径の孔が存在する。定電流駆動では欠陥部の面積が半分以下に減少した。不整合部分の内部構造を調べる為に、メソポーラス薄膜の断面観察を FE-SEM により行った。定電流駆動により成膜したメソポーラス薄膜では、不整合部分に貫通した欠陥孔は存在しないことが分かった。定電流駆動はメソポーラス薄膜の成長速度低下を抑え、同一配向領域の面積を増加し、不整合部分の修復効果効果が期待できるなど表面の規則性向上に寄与することが分かった。

(4) メソ孔内部への Co 充填にはメソ孔内部の界面活性剤除去が必要である。最も効率的に除去するには加熱分解が効率的であるが、基板との熱膨張係数の違いにより可決後の基板破損が観察されたことから加熱処理による界面活性剤除去は適さないことが分かった。熱処理以外の界面活性剤除去法として短波長紫外線であるエキシマ光照射による分解・除去を検討した。質量分析では、3 分間のエキシマ光照射処理により約半分の炭化水素の除去を確認した。界面活性剤の完全除去は処理時間延長により可能であることが分かった。

(5) メソ孔内部への Co 充填の可能性
電位制御と電流制御の両者について同一電流値・パルス数によるパルスめっき法での Co 充填を試みた。FE-SEM 付属 EDS による Co 析出量分析では、定電流制御により成膜したメソポーラス薄膜中の Co 濃度が高いことが分かった。同薄膜を剥離し STEM によりメソ孔内部の Co 粒子観察を行ったが、メソ孔内部に Co を見いだせなかった。めっきされた Co は基板と薄膜の境界部分に析出していた。基板とメソポーラス薄膜の界面付近ではメソ孔構造が乱れており、その乱れに因り基板との付着強度が低下し、めっき Co は成長過程で薄膜を剥離しつつ基板表面に析出するものと考えられる。薄膜の成長初期の規則性向上が課題であり、今後、その改善を進める予定である。

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)

[学会発表](計 4 件)

市村明雄、榮岩哲二、EASA 法で成膜した

磁性金属を内包するメソポーラスシリカ薄膜のバイアス電場の効果, 第 40 回日本磁気学会学術講演会, 2016.

酒井隆希, 榮岩哲二, EASA 法で作成したメソポーラスシリカ薄膜のマクロな構造, 平成 28 年度電子情報通信学会信越支部大会, 2016.

木村貴俊, 榮岩哲二, キュービック型メソポーラスシリカ下地膜への磁性金属の充填の検討, 平成 29 年電子情報通信学会信越支部大会, 2017.

佐藤健裕, 榮岩哲二, 六方晶メソポーラスシリカへの Co 充填の検討, 平成 29 年電子情報通信学会信越支部大会, 2017.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榮岩 哲二 (HAEIWA, Tetsuji)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号: 60175528