

# 博士論文概要

## 論文題目

### **Fabrication of Ferromagnetic Nanostructures via Analysis and Control of Electrochemical Nucleation Process**

電析初期過程の解析および微細構造制御  
による強磁性ナノ構造体の形成

申請者

Siggi	WODARZ
ヴォダルツ	ジギー

応用化学専攻 界面電気化学研究

2016年12月

近年、インターネット及びクラウドコンピューティングの普及により、社会で流通する情報量は爆発的な増加を続けており、主要な磁気記録媒体であるハードディスクドライブ（HDD）においては、1.0 Tbit/平方インチ（in<sup>2</sup>）以上の超高記録密度化が急務とされている。その実現のために、数 nm サイズの強磁性ナノドットが規則的に配列したビットパターン媒体（BPM）が有力な候補として注目されている。BPM では磁性体のサイズが数 nm まで微細化されるため、磁性体の熱安定性の向上（高保磁力化）と磁気特性の均一化が課題とされており、その実現に向けたナノドットの設計が重要である。BPM 作製手法としては、主にドライプロセスにより強磁性薄膜をエッチング加工する手法や自己組織化した磁性ナノ粒子を配列させる手法が提案されているが、加工による磁性体の変質や粒子の結晶配向制御が困難であることから、磁気特性の不均一化が指摘されている。このような背景から、ナノスケールでの制御性や均一形成性に優れた電気化学的手法の特徴を活かし、強磁性ナノドットを作製するプロセスが提案されている。これまで、予めリソグラフィ技術で形成したナノ孔パターン基板に対して本プロセスにより強磁性体を析出させることで Tbit/in<sup>2</sup> 級の面記録密度を有するナノドットの形成が報告されている。高記録密度なナノドットの磁気特性を制御するには、磁性体の結晶成長を初期析出から制御する必要がある、その成長過程を理解することが重要となる。しかし、本プロセスにおける磁性体の結晶成長の詳細な解析はなされておらず、BPM に求められる高い保磁力を示すナノドットの形成には至っていない。これに対して本論文では、磁性体の初期析出過程に着目し、核発生・成長機構の系統的な解析に基づいた微細構造制御により磁性体の特性制御を行い、高い保磁力を示す Tbit/in<sup>2</sup> 級のナノドットの形成プロセスの提案を行っている。特に、BPM で理想とされている高くかつ均一な保磁力を示すシングルグレイン、いわゆる単結晶構造で構成されたナノドットの形成を目的に、磁性体の結晶成長のナノスケールでの解析を試みた結果についてまとめた。

本論文は 6 章より構成されている。以下にその概要を示す。

第 1 章では、HDD の超高記録密度化に向けて提案された技術および強磁性材料について紹介し、本研究の対象である BPM の形成プロセスに関する既存研究を要約するとともに、課題について述べた。

第 2 章では、研究の対象としている BPM への応用の基礎検討として、Tbit/in<sup>2</sup> 級の強磁性ナノドットの均一形成、およびナノスケールでの構造制御による磁気特性向上に向けたプロセス設計について検討した内容をまとめている。本プロセスでは、まずナノ孔が規則的に配列したパターン基板を形成し、この基板に対して電解析出法により磁性体を析出させ、強磁性ナノドットを形成している。パターン基板形成には、数 nm 径の任意のパターンを高解像度で形成可能な電子線描画法（EBL）を使用し、Tbit/in<sup>2</sup> 級のパターン基板形成に向けたプロセス設計を検討している。EBL における、レジストの種類・プリベイク温度・電子線照射量な

どのプロセスの最適化により  $1.0 \text{ Tbit/in}^2$  に相当する  $25 \text{ nm}$  周期のナノ孔パターン基板の形成手法を確立し、さらに電析出法により均一な強磁性ナノドットの形成を達成している。強磁性ナノドットの特性制御においては、高い垂直磁気異方性を示す強磁性体である hcp-CoPt を対象に、初期析出段階からの均一な結晶成長に着目し、電析浴の攪拌の適用による微細構造制御を試みている。その結果、攪拌に伴う金属イオンの拡散層の制御により CoPt の膜厚に対する組成比が均一となることで hcp 構造の結晶性が向上し、初期析出から均一に垂直配向した結晶格子を持つ CoPt ナノドットの形成に成功した。また、この結晶成長の制御によりナノドットの保磁力は電析浴を攪拌していない場合 ( $2.0 \text{ kOe}$ ) に比べ高い値 ( $4.0 \text{ kOe}$ ) を示し、高保磁力化を達成している。以上のように、EBL プロセスの最適化によるパターン基板設計から CoPt の微細構造制御までを包括した検討により、 $\text{Tbit/in}^2$  級の極微細なナノドットの特性向上を達成するプロセスを提案することができた。

第 3 章では、EBL で形成した極微細なナノ孔内部における CoPt の核発生機構の解析、および解析に基づいて結晶構造を制御した研究について述べた。BPM をはじめとしたナノ構造体の特性は、析出物の形態やサイズに大きく依存し、特に磁気特性は結晶構造と密接な相関があることから、精密な結晶制御を可能とするには金属の電析初期過程から析出を制御する必要があるとあり、核発生機構の体系的な理解が重要である。しかし、ナノドットのような極微細構造の電析初期過程を解析した研究は少ない。そこで本研究では、EBL で形成したナノ孔内部での CoPt の核発生機構において、印加電位が CoPt の核発生密度・粒径分布・最隣接核距離などに及ぼす影響を系統的に解析し、それぞれのパラメーターの制御を試みている。その結果、直径  $10 \text{ nm}$  の極微細なナノ孔内部において、卑な印加電位 ( $-900 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ) では直径  $2.0\text{-}3.0 \text{ nm}$  の CoPt の核が複数析出するのに対して、貴な印加電位では ( $\geq -700 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ) 核成長が優先的に生じることで核の粒径が  $5.0\text{-}7.0 \text{ nm}$  に増大し、単一の核として析出することを確認した。この単一の核として析出する理由としては、貴な印加電位では最隣接核距離が卑な印加電位と比べて長く、nucleation exclusion zone によりナノ孔底部が覆われることで核発生が抑制されたためと考察された。また、貴な印加電位では、単一の核がそのまま結晶成長し、初期析出から hcp 構造の結晶格子が垂直に配向した単結晶として析出することが確認され、均一かつ高い磁気特性を示すナノドットの形成が期待された。

第 4 章では、BPM 形成に対する本プロセスのさらなる展開を目的に、新規強磁性材料として提案されている規則合金構造 ( $L1_0$  (CuAu) 型構造) を有する FePt に着目し、FePt ナノドットの形成プロセスの設計について述べている。 $L1_0$ -FePt はアニール処理により fcc 構造から相転移することで得られ、強磁性材料の中でも高い一軸結晶磁気異方性定数  $K_u$  を有するため、極微小体積においても熱安定性

が高く、数 Tbit/in<sup>2</sup>級の超高記録密度化を実現できる材料として期待されている。本研究では、電解析出法による L1<sub>0</sub>-FePt 薄膜形成に関する先行研究に基づき、電解析出法を用いた高保磁力 FePt 薄膜および高記録密度のナノドットを形成するプロセスの確立を目的に、析出条件の最適化、さらにアニール処理条件の最適化を試みた。その結果、FePt 薄膜の形成において、L1<sub>0</sub> 構造に相転移した薄膜の形成に成功し、膜厚 10 nm 程度の低膜厚領域で現行媒体を越える保磁力 (>9.0 kOe) を有する薄膜の形成を達成している。また、ナノドットの形成においては、CoPt と同様のプロセスを適用し、EBL で形成したナノ孔パターンに FePt を析出させることで、1.0 Tbit/in<sup>2</sup>に相当する 25 nm 周期のナノドットの形成に成功した。また、アニール処理条件の昇温速度と加熱保持時間がナノドットの形態に及ぼす影響を系統的に評価し、プロセスを最適化したことで、アニール処理後においても均一な FePt ナノドットの形成に成功した。ただし、ナノドットの結晶構造の解析の結果、本アニール処理条件では L1<sub>0</sub> 構造への相転移が不十分であり、相転移の促進の必要性が示唆された。

第 5 章では、Tbit/in<sup>2</sup>級の FePt ナノドットの均一形成に向けて、FePt の微細構造制御により規則化の促進を試みた研究内容について説明した。FePt 合金は、高い K<sub>u</sub>を示す L1<sub>0</sub> 規則構造への相転移のために、600°C 程度の高温アニール処理が必要とされているが、FePt の実用化のためには、規則化温度の低温化が求められている。また上記の FePt ナノドットの形成に関する検討において、650°C でのアニール処理に伴う熱拡散によるナノドットの消失、さらに 450°C の低温条件を適用した場合保磁力が低下することが課題とされた。これに対し本研究では、FePt 多層構造および FePtCu 三元合金を形成することで規則化温度を低温化させ、L1<sub>0</sub>-FePt ナノドットの形成を試みている。多層構造は、印加電位を変化させたパルス電析法により Fe-rich 層と Pt-rich 層を積層させた膜厚 20 nm の多層構造を適用した。各層の膜厚が相転移に及ぼす影響を解析し、膜厚を最適化した結果、単層構造では相転移が確認されなかった 450°C の低温アニール処理条件において相転移の促進に成功し、初期析出からの保磁力の向上を可能とした。さらに、多層構造をナノドットに適用した結果、アニール処理により L1<sub>0</sub> 単結晶構造を示す FePt ナノドットの均一形成に成功した。一方、FePtCu 三元合金は、従来の電析浴に硫酸銅を添加して形成し、Cu 添加による相転移への影響を解析した。その結果、二元合金では相転移が確認されなかった 450°C の低温アニール処理条件において、Cu と FePt の合金化に伴う格子構造の c 軸方向への縮小が確認され、L1<sub>0</sub> 構造への相転移の促進により保磁力の向上に成功した。さらに、Tbit/in<sup>2</sup>級の FePtCu ナノドットの均一形成を達成した。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章で得られた研究成果を総括し、同手法による他の研究報告例と比較することで、強磁性ナノ構造体の形成プロセスに対する本研究の有用性を議論した。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 ヴォダルツ ジギー 印

(2017年2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	<u>S. Wodarz</u> , T. Hasegawa, S. Ishio, T. Homma, “Structural Control of Ultra-Fine CoPt Nanodot Arrays via Electrodeposition Process”, <i>J. Magn. Magn. Mater.</i> , in press.
○論文	<u>S. Wodarz</u> , J. Abe, T. Homma, “Analysis and Control of the Initial Electrodeposition Stages of Co-Pt Nanodot Arrays”, <i>Electrochim. Acta</i> , 197, 330-335 (2016).
○論文	<u>S. Wodarz</u> , T. Otani, H. Hagiwara, T. Homma, “Characterization of Electrodeposited Co-Pt Nanodot Array at Initial Deposition Stage”, <i>Electrochem. Soc. Trans.</i> , 64, 99-105 (2015).
○論文	T. Homma, <u>S. Wodarz</u> , D. Nishiie, T. Otani, S. Ge, G. Zangari, “Fabrication of FePt and CoPt Magnetic Nanodot Arrays by Electrodeposition Process”, <i>Electrochem. Soc. Trans.</i> , 64, 1-9 (2015).
論文	B. Jiang, <u>S. Wodarz</u> , M. Kunimoto, M. Yanagisawa, T. Homma, “Raman and DFT Study of the Reaction of Hydrazine and Hypophosphite on a Cu Surface in the Electroless Deposition Process”, <i>Electrochemistry</i> , 81, 674-677 (2013).
総説	<u>ヴォダルツジギー</u> , 本間敬之, “めっきプロセスを用いたナノドット形成”, <i>Electrochemistry</i> , 83, 1012-1015 (2016).
技術報告	齋藤学, <u>ヴォダルツジギー</u> , 橋本尚吾, G. Zangari, 本間敬之, “電解析出法による多層構造を有した FePt ナノドットアレイの低温 L1 <sub>0</sub> 規則化の検討”, <i>信学技報</i> , 116, 1-5 (2016).
技術報告	西家大貴, <u>ヴォダルツジギー</u> , 謝承達, 齋藤学, 阿部純也, G. Zangari, 本間敬之, “パルス電析法を用いた FePt ナノドットアレイの高保磁力化の検討”, <i>信学技報</i> , 115, 25-29 (2015).
技術報告	萩原弘規, <u>ヴォダルツジギー</u> , 大谷智博, 西家大貴, G. Zangari, 本間敬之, “電析初期過程の解析に基づく超高記録密度ナノドットアレイの形成及び高保磁力化”, <i>信学技報</i> , 114, 7-10 (2014).
技術報告	<u>ヴォダルツジギー</u> , 間庭佑太, 萩原弘規, 本間敬之, “電気化学的手法による超高記録密度強磁性ナノドットアレイの形成及び析出挙動の解析”, <i>信学技報</i> , 113, 7-10 (2013).

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
技術報告	ヴォダルツジギー, 間庭佑太, 萩原弘規, 本間敬之, “電気化学的手法により形成した超高記録密度強磁性ナノドットアレイの初期析出過程の解析及び特性評価”, <i>信学技報</i> , 113, 13-17 (2013).
招待講演	<u>S. Wodarz</u> , S. Hashimoto, M. Saito, G. Zangari, T. Homma, “Structural Control of Electrodeposited $L1_0$ -FePt Nanodot Arrays towards Reduction of Ordering Temperature”, <i>Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016 (PRiME 2016)</i> , 1564, Honolulu, USA, October 2016.
講演	S. Ge, <u>S. Wodarz</u> , S. Hashimoto, M. Saito, T. Homma, G. Zangari, “Electrochemical Synthesis and Characterization of Fe-Ni-Pt Alloy Films”, <i>Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016 (PRiME 2016)</i> , 1565, Honolulu, USA, October 2016.
講演	<u>S. Wodarz</u> , T. Homma, “Analysis of Initial Deposition Stage of Co-Pt Nanodot Arrays”, <i>3<sup>rd</sup> DGIST-WASEDA Workshop on Electrochemistry</i> , P009, Tokyo, Japan, December 2015.
講演	<u>S. Wodarz</u> , J. Abe, T. Homma, “Growth Control of Electrodeposited Co-Pt Nanodot Arrays”, <i>13<sup>th</sup> International Fischer Symposium</i> , P37, Lübeck, Germany, June 2015.
講演	<u>S. Wodarz</u> , T. Otani, H. Hagiwara, T. Homma, “Analysis of the Initial Stage of Co-Pt Electrodeposition Process at Nanopatterned Substrate”, <i>10<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Micro &amp; Nanosystem Technologies (EMNT 2014)</i> , P-024, Okinawa, Japan, November 2014.
講演	<u>S. Wodarz</u> , T. Otani, H. Hagiwara, T. Homma, “Characterization of Electrodeposited Co-Pt Nano-Dot Array at Initial Deposition Stage”, <i>226<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society</i> , 2233, Cancun, Mexico, October 2014.
講演	T. Homma, <u>S. Wodarz</u> , D. Nishiie, T. Otani, S. Ge, G. Zangari, “Fabrication of FePt and CoPt Magnetic Nanodot Arrays by Electrodeposition Process”, <i>226<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society</i> , 901, Cancun, Mexico, October 2014.
講演	齋藤学, 橋本尚吾, <u>ヴォダルツジギー</u> , G. Zangari, 本間敬之, “電解析出法による多層構造を有した FePt ナノドットアレイの低温 $L1_0$ 規則化の検討”, <i>磁気記録・情報ストレージ研究会</i> , MR(1), 東京, 2016年7月.

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<u>ヴォダルツジギー</u> , 阿部純也, 本間敬之, “電析 CoPt ナノドットアレイの高保磁力化に向けた微細構造制御”, <i>電気化学会第83 会大会</i> , 1F19, 大阪, 2016 年 3 月.
講演	阿部純也, <u>ヴォダルツジギー</u> , 本間敬之, “電析 CoPt ナノドットアレイの微細構造制御に向けた初期析出解析”, <i>表面技術協会 第133 回講演大会</i> , P-35, 東京, 2016 年 3 月.
講演	橋本尚吾, <u>ヴォダルツジギー</u> , 西家大貴, 齋藤学, G. Zangari, 本間敬之, “パルス電析法による FePt ナノドットアレイの低温 $L1_0$ 規則化及び高保磁力化の検討”, <i>表面技術協会 第133 回講演大会</i> , P-72, 東京, 2016 年 3 月.
講演	齋藤学, 西家大貴, <u>ヴォダルツジギー</u> , G. Zangari, 本間敬之, “電解析出法による FePt ナノドットアレイの超高密度化に向けた形成プロセスの検討”, <i>2015 年電気化学秋季大会</i> , 2A28, 埼玉, 2015 年 9 月.
講演	西家大貴, <u>ヴォダルツジギー</u> , 謝承達, 齋藤学, 阿部純也, G. Zangari, 本間敬之, “パルス電析法を用いた FePt ナノドットアレイの高保磁力化の検討”, <i>磁気記録・情報ストレージ研究会</i> , MR(5), 東京, 2015 年 7 月.
講演	萩原弘規, <u>ヴォダルツジギー</u> , 大谷智博, 西家大貴, G. Zangari, 本間敬之, “電析初期過程の解析に基づく超高記録密度ナノドットアレイの形成及び高保磁力化”, <i>磁気記録・情報ストレージ研究会</i> , MR(2), 東京, 2014 年 7 月.
講演	大谷智博, <u>ヴォダルツジギー</u> , 本間敬之, “電析 CoPt ナノドットアレイの初期析出制御と磁気特性評価”, <i>電気化学会第81 回大会</i> , 1E19, 大阪, 2014 年 3 月.
講演	<u>ヴォダルツジギー</u> , 間庭佑太, 萩原弘規, 大谷智博, 西家大貴, G. Zangari, 本間敬之, “電気化学的手法による超高記録密度強磁性ナノドットアレイの形成及び析出挙動の解析”, <i>磁気記録・情報ストレージ研究会</i> , MR(2), 東京, 2013 年 11 月.
講演	<u>ヴォダルツジギー</u> , 間庭佑太, 萩原弘規, 本間敬之, “電気化学的手法により形成した超高記録密度強磁性ナノドットアレイの初期析出過程の解析及び特性評価”, <i>磁気記録・情報ストレージ研究会</i> , 2013-MR(8), 東京, 2013 年 7 月.