

第1回堀場雅夫賞審査委員講演

## 電気化学的 ナノテクノロジーの展開



逢坂 哲彌

Tetsuya Osaka

早稲田大学理工学部応用化学科  
教授  
工学博士

電気化学的な方法を用いて、ナノテクノロジー分野の材料、デバイス作製を行ういくつかの研究開発例を示す。特に、電気化学ナノテクノロジーをFET技術と組み合わせたバイオセンサの構築等を紹介する。

### 研究の背景とモチベーション

#### 電気化学

電気化学というのは、電極という電気の流れる金属と、電極と接する溶液を対象とする場合が主流である。この系では、析出や反応を制御する最も重要なものが電気二重層<sup>\*1</sup>で、このバリアとなる層をどのように制御するかがキーとなる。

水は誘電率が約80と非常に高いため、電極の表面がプラスかマイナス(通常はマイナス)に帯電すると、水分子が配向してきれいな誘電層ができる。これがいわゆる電気二重層であり、反応が起こる時のバリアとなるため、この部分の設計によってほとんどの電極反応は制御されることになる。例えば、プラスの金属イオンが電極の界面に近づくと、イオンはバリア層に入り込めないで、電子がバリア層を跨いで反応することで金属の析出が生じる。これが電気化学的な界面のモデルで、電気化学反応がこのわずかな薄い層によっていかに大きな影響を受けるかがポイントである。

\*1: 電気双極子の層のことで、1つの面の片側に正の電荷が、他の側に負の電荷が連続的に分布し、正負の電荷は極めて近接し、両者の面密度が等しいものをいう(岩波理化学辞典より)。

#### 界面の制御

界面の層を制御するための一つの方法として、水の誘電層に割り込んで界面の電荷の状態を変えてしまう特異吸着種というものがある。この特異吸着種はマイナスイオンの場合が多いが、その種類により電極の反応は非常に変わる。その中でもおもしろいものに、最近非常に有名になったad-atomという吸着原子がある。ad-atomは、例えばプラスの金属イオンと電子の反応に対し妨害や遅延を起こして、反応の場を制御する。つまり、ad-atomという界面にできた単原子層以下の吸着原子により、反応の様相が大きく変わり、それによっていろいろな現象が発生する。図1にad-atomが存在する時の析出反応の概念図を示す。

このようなad-atomによって界面を制御することにより、通常の電析ではできない薄膜を電極反応で創っていかうというのが、我々の研究室の基本的な考えである。このようにしてアモルファス、高度組成制御、特異構造の材料創製や特殊機能界面による高機能物質創製を模索することが、研究を進めていく上での一番のモチベーションである。

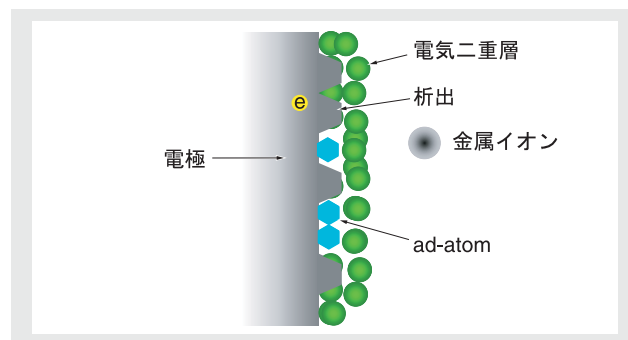


図1 ad-atomと析出反応

### ad-atomの影響 - 磁気ディスクの基礎研究 -

ad-atom制御によるこの基本的なアイデアを適用した最初の例は、1981年に当時の電電公社が発表した400 MB 小型磁気ディスクに搭載された8インチのめっきディスク作製である。

めっきディスクの実用化研究は当時企業で数年間研究されていたが、高純度の薬品ときれいな水を使っても、できあがっためっき媒体の保磁力が作る度に大きく変化し、なかなか実用化できないという状況であった。そのため大学に研究依頼があり、メーカーは短期間での問題解決を望んだが、大学というところは基礎的に研究すべきだとの私の先代にあたる当時の吉田教授の考えから、長い期間にわたって基礎的な研究を行うということで共同研究を始めた。この研究で、重金属の単原子層以下の不純物により界面での反応が異なると仮説を立て、ad-atomとして界面を制御しそうな金属を基礎的に研究した。その結果、めっき溶液中に鉄イオンが100ppm入ると保磁力が3割ほどに減少することに着目するに至った。コバルト合金めっきに使用するコバルトの薬品は、高純度でも10ppmぐらいの不純物が入っている。そこで、めっき薬品溶液中の不純物、特に鉄イオン含有量について薬品からの混入制限を指定して、めっき媒体の保磁力安定化に成功した。また、鉛イオンによってコバルト粒子のサイズが大きく変わり、保磁力が上がるといった現象も当時わかってきた。現在では、溶液系STMを利用するとこのようなad-atomはSTMできれいに読み取れる時代になり、当時いろいろな実験から推察していた事実が証明できる時代になっている。

### 高機能性パドルセルとフィルタシステム

1979年IBMが薄膜ヘッドを開発した時、パーマロイのめっきでパドルセルシステムというアイデアを出した。これは、微細パターンを作る場合に析出させる部分から1 mmぐらいの距離をきれいに乱流で攪拌するもので、そうすると非常に均一な反応が起こる。電析では水素が同時に発生して、水素イオンが減少するため、界面の微小領域のpH値は時間と共に変化する。pH値が変化するとパーマロイのNiFeでは析出組成が変動するので、激しく攪拌することでpH値の変化を抑え、析出組成を一定に制御するものである。パーマロイでは、特性を出すためには、鉄とニッケルの組成比を0.1%の精度で制御することが必要である。それをパドルセルシステムで実現しているわけである。我々の研究室ではこのシステムをより使いやすくするため、縦形のパドルセルシステムを開発して使っている。

また、今では当然のことであるが、半導体用の高純度の水ができる前の時代に、高純度の水を得るために、テフロン製のフィルタシステムを使用することを提案し実現してきた。当時は、日本ではこのフィルタは入手できなかったもので、海外から入手したのを記憶している。最終的に0.2 μmのテフロン製フィルタシステム(通常2段)を浴外に設置し、クリーンルームに入れて、確実に精度の良いエレクトロニクス用微細パターンを作ることができるようになった。図2に、パドルセルシステムとフィルタシステムの構成例を示す。微細パターンの製膜技術におけるポイントといえるこの2つの技術をもとに、電気化学分野の現在に至る研究を開始したことになる。

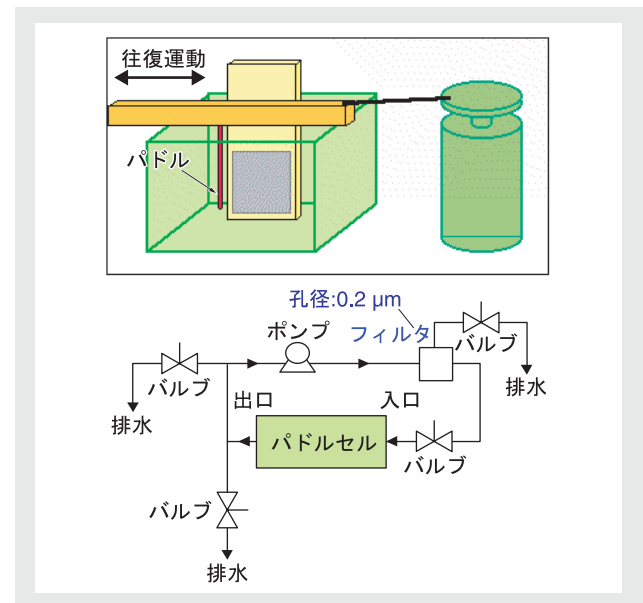


図2 パドルセルとフィルタシステム

## 電気化学的ナノテクノロジーの適用例

### 磁気記録デバイスの磁性薄膜

#### 磁気記録の進展

磁気ディスクの記録密度は、1997年ぐらいから100%以上の年率で向上してきたが、2002-3年から30%程度にダウンしている(図3)。ヘッドは読み取りと書き込みに分かれ、読み取りヘッドの方はスパッタで作製される。書き込み用の記録ヘッドコアは、パドルセルシステムを使ってめっきすると、段差部など急激に形状が変化する場所でも膜厚が変わらないという利点があるため、工業化のプロセスではほとんどめっきが用いられている。こ

の分野では、飽和磁束密度( $B_s$ )が高く保磁力の低い材料が必要で、パーマロイ( $B_s$  1 T (テスラ))の $Ni_{80}Fe_{20}$ 、1.6 Tの $Ni_{45}Fe_{55}$ が使われていたが、2001年から、我々が提案した $B_s$  2.1 Tの $CoNiFe^{*2}$ に替わった。現在は、更に $B_s$ が高い2.4 Tの $CoFe$ めっき膜を提案しているところである。一方、記録媒体の方は、スパッタによる $Co/Pd$ 多層膜や $FePt$ 系が提案され、その次ぎの媒体ではパターン系<sup>\*3</sup>に移行するといわれている。

\*2:  $CoNiFe$ のめっきは、早稲田大学工学部の逢坂教授とNECが共同開発したもので、早稲田大学技術移転機構(TLO)の特許収入が2億円に上った。

\*3: ナノ構造磁性体で、磁性粒子の結晶軸をそろえて基板上に配列する。

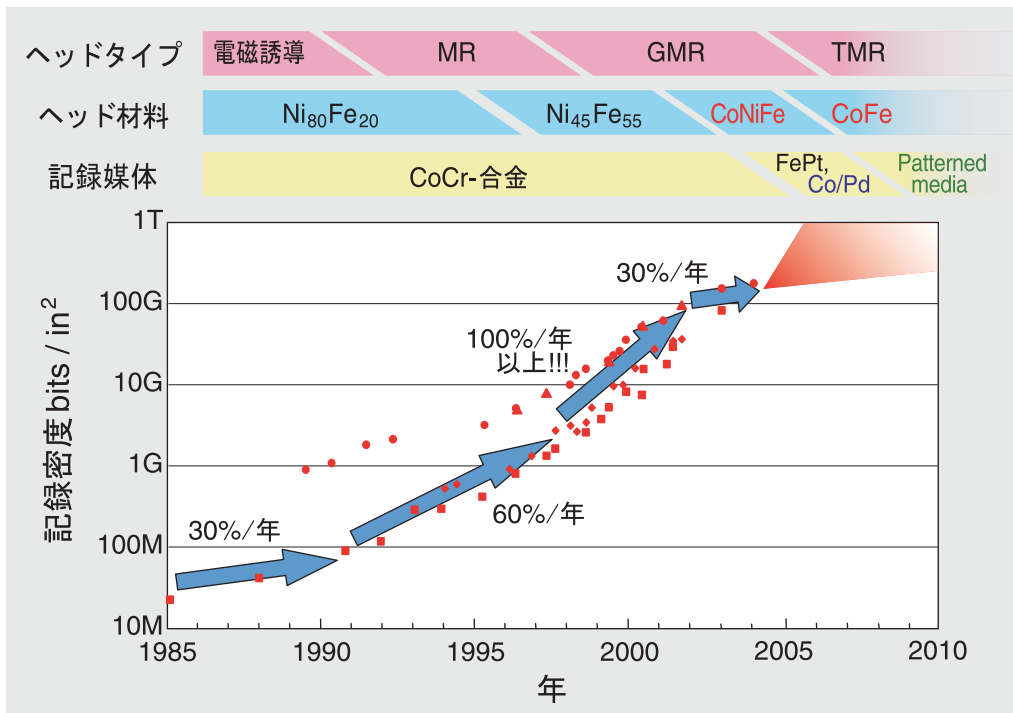


図3 磁気記録の進展

MR (Magneto-Resistance), GMR (Giant Magneto-Resistance), TMR (Tunneling Magnet-Resistance) は、磁界強度により電気抵抗が変化する現象を用いる読み取りヘッドで、書き込み用の電磁誘導タイプ(インダクティブヘッド)と組み合わせて磁気記録ヘッドとなる。

#### CoNiFe膜

$Fe$ と $Ni$ と $Co$ の三元系で、飽和磁束密度( $B_s$ )が高く保磁力が低い上に、柔軟である膜が追求されてきた。我々が開発した $CoNiFe$ 膜は、 $B_s$  2.1 Tを達成したが、これは不純物を制御することにより、見出したものである。実は、めっき膜を平らにするために添加剤としてサッカリンを使用するが、これを使うと添加剤から共析する硫黄がめっき膜に0.3%入って、磁気特性が大きく変わってしまった。逆に、このような微量の硫黄分を減らしていくと、 $Fe, Ni, Co$ 三元系で、面心立法と体心立法の境界

面が磁束密度の高い方に移動することを見出した。この境界層では面心立方と体心立方が混在するため、粒子が細くなると仮定し、硫黄が出てくる添加剤を取り除いて、めっきを行ったわけである。すなわち、細かい粒子の膜は軟磁性膜となるからである。幸いなことに $1\mu m$ くらいまでは、添加剤がなくても平らに付き、かつ $B_s$  2.1 Tの軟磁性膜を得ることに成功した。その結果、従来のパーマロイ膜の2倍以上の高い磁束密度を持つ $CoNiFe$ 膜が実用化され、書き込みヘッドは $10\mu m$ 以下と大幅に小型化した。



### 超LSI全湿式銅配線プロセス

ダマシン法<sup>4</sup>をIBMが1997年に開発し、配線材料がアルミから銅へ変わった。銅は導電性が良いためピッチを細かくしても抵抗値が上がりにくく、 $0.3\ \mu\text{m}$ ルールでも問題なく動作することから、この技術が主流となってきている。この方法は、 $\text{SiO}_2$ の上にバリア層として窒化チタンあるいは窒化チタンの膜を作り、シード層としてスパッタで銅を付けてから銅メッキをするのが一般的であるが、我々はすべて湿式でこのプロセスを行う方法を提案している。この方法として $\text{SiO}_2$ に、シラノール基とアミノ基を持つ自己組織化単分子膜(SAM(Self-assembled monolayer))を付け、その上に銅に対するバリア層として無電解めっきでニッケルボロン(NiB)を付けて、そのまま銅めっきをする全湿式のプロセスを開発している。そのノウハウは $\text{SiO}_2$ の表面に欠陥のない均一SAMを作ることにある(図4)。SAMをつけてからその表面を $\text{PdCl}_2$ 水溶液に浸すとSAMのアミノ基にPdが配位結合し、Pdの単分子膜ができる。Pdは無電解めっきの触媒となり、この上に自動的に無電解NiBを付けることができる。NiBは15 nmの厚さで、銅の拡散を止めるバリア層として働くことができる。

\*4: 層間絶縁膜に作った溝に金属を埋め込み、溝外の金属を除去する配線形成方法。

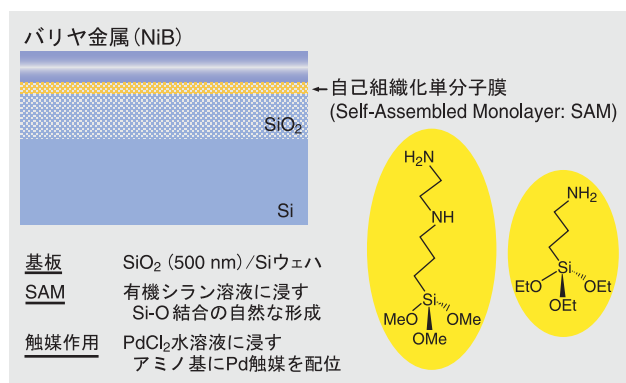


図4  $\text{SiO}_2$ の上にNiBバリア層を作製

### マイクロバイオセンサ キラリティーセンサ

QCM(Quartz Crystal Microbalance:水晶振動子マイクロバランス)の上に金(Au(111))を蒸着し、その上にキラリティー<sup>5</sup>を検出できる自己組織化単分子膜を付けて、鏡像異性体(Enantiomer)を検出する方法を研究している。この方法で最初におもしろいデータが出たのはサリドマイド分子である。北大のグループが、ピナフトチオール(BNSH)の(R)体と(S)体の単分子膜をAu(111)に付けて、2次元キラリ配列を実現した。これは、図5に示すように、6個の白丸で表示する正三角形の頂点が隣の正三角形に接触する方向で、左回りと右回りに分かれた孔(赤く見える金の下地部分)ができることから、センサになるのではと考えた。これをQCMに付けると(R)体のBNSHには、(R)体のサリドマイドのみ応答し、(S)体は応答しない。逆に(S)体のBNSHには(S)体のサリドマイドは応答するが(R)体は応答なしとなり、全/無の選択性がある。飽和するまでの応答時間が100秒と遅いため、今後の取り組みとしてFETと組み合わせる方法を検討している。

\*5: 鏡像異性体を持つことができる性質。

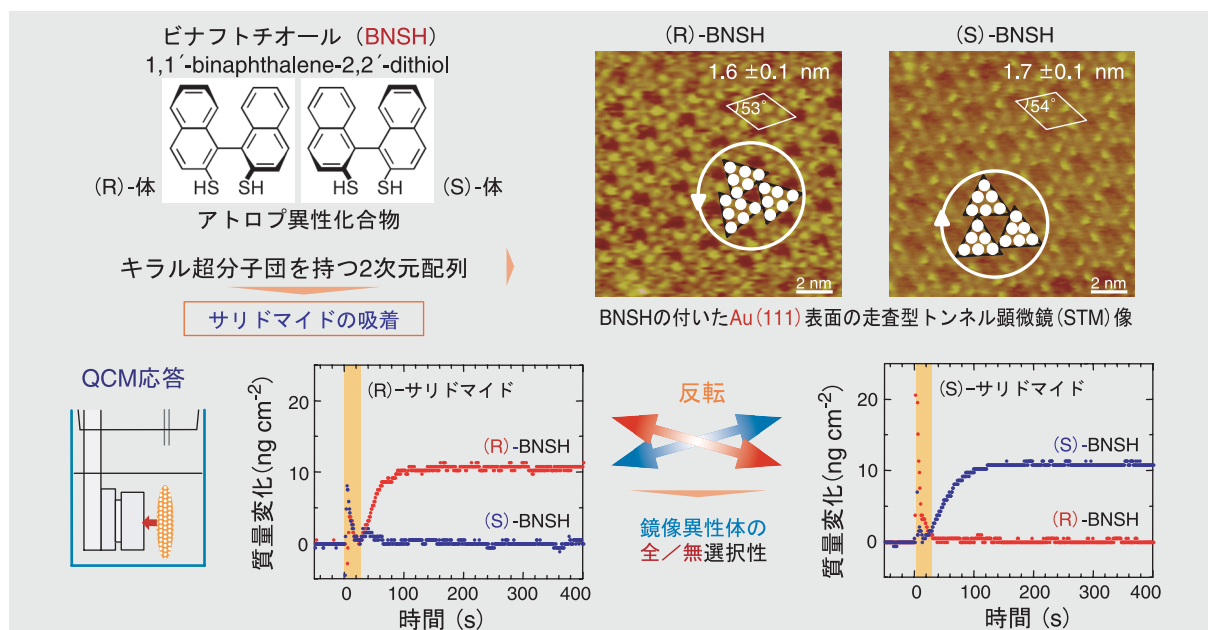


図5 2次元キラリ配列を持つ自己組織化単分子膜上への鏡像異性体の選択的吸着

### FET適用マイクロバイオセンサ

バイオセンサとFETの組み合わせを自分たちで作るにあたって、ゲートにいろいろなものを固定化したい。特に薄い膜にして感度を上げるためにSAMを使い、更にDNAやタンパク質を固定化したいという方針で臨んだ。FETの設計から始めたが、市販のものより大きくして電流を大きくとる、単分子膜を安定して固定化するプロセスを確立する、アルカリや酸の溶液に強いプロセスとするの3点をポイントとした。

SiO<sub>2</sub>の上にメチル基またはCF<sub>2</sub>を持った不活性のSAMを形成し、紫外線などで部分的にSAMを除去した後、そこにアミノ基を持った反応性のSAMを付ける。SiO<sub>2</sub>の上にSAMを作る時、溶液系で行う方法と蒸気で行う方法があるが、アミノ基があるものは溶液系で、CF<sub>2</sub>があるものは蒸気で行う方が安定なSAM膜が得やすい。SiO<sub>2</sub>の酸化膜の厚さは20 nmで、800 °Cで熱酸化膜として安定に作る、というプロセスを採用している。図6に2種類のSAMとFETによる集積化バイオセンサの概念図を示す。

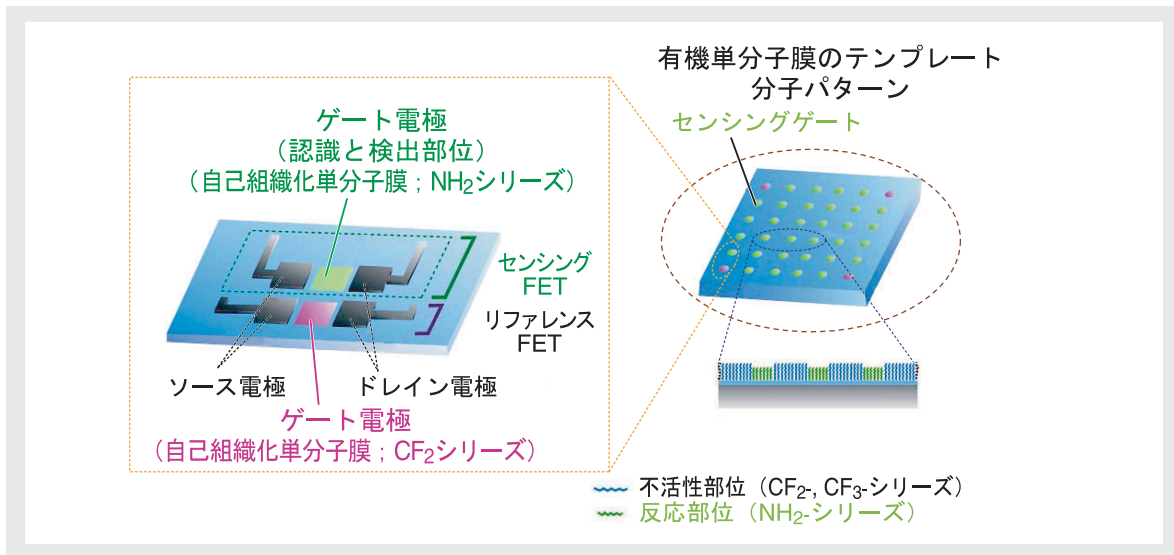


図6 集積化バイオセンサの製作

図7に、pHセンサとして用いた例を示すが、従来の1/1000以下の小型化を実現したものである。

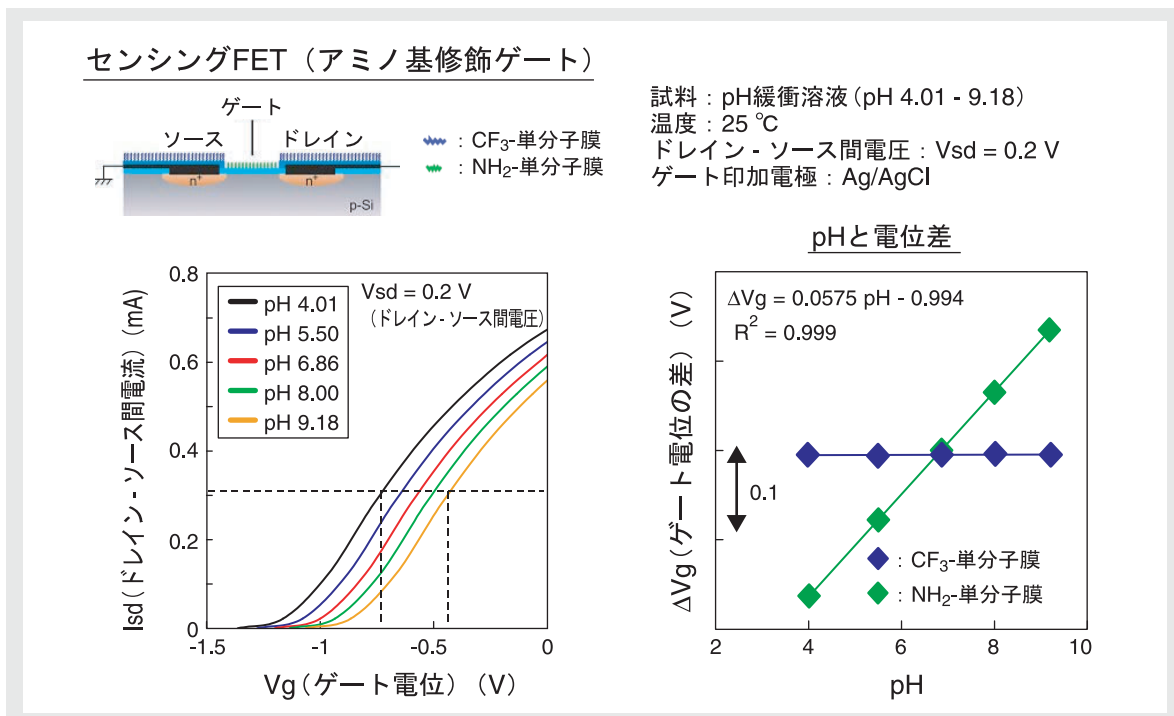


図7 アミノ基の単分子膜を付けたFETの応答特性

---

## おわりに

電気化学とナノテクノロジーを組み合わせることで各種機能を持つ膜を合成し、高機能材料を創製して、世の中で役に立つような材料創製を試みてきた。

これからも社会のニーズを忘れず、そのニーズから基礎的に重要な研究を設定し、自由な発想を常に心掛けながら、基本である原子・分子オーダーの制御から研究を展開していきたいと考えている。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2004年6月22日)より抜粋>