

有機金属分解法における溶液の安定性と熱処理条件

安達信泰・藤内紗恵子

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Stability and Annealing Conditions of Metal Organic Solutions for Garnet Materials

Nobuyasu Adachi, Saeko Fujiuchi

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

The reproducibility of $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG) films prepared by metal organic decomposition (MOD) technique has been investigated. The MOD solutions had been considered to be stable, however, some films prepared with old solutions showed inferior quality of the magneto-optical properties under the same growth conditions. After the various experiments using the new and old MOD solutions, we concluded that the concentration of the solutions also affects the optimum growth conditions in the MOD technique.

1. はじめに

磁気光学イメージング素子として、直流磁界の空間分布強度の可視化や高周波電磁界の強度分布を可視化するプローブセンサーとして用いられる磁性ガーネットは、近年、ケミカルプロセスの一つである有機金属分解法 (MOD 法) により、合成可能となってきた [1-2]。スパッタ法やレーザー蒸着 (PLD) 法などの気相法で作製することもできるが [3-4]、そのためには焼結ターゲットが必要で、ターゲットの使用できる寿命や、膜の面積積化に関しては、制限があった。光通信に必須な光アイソレータでも知られる磁性ガーネットは、おもに液相エピタキシー法 (LPE 法) で、単結晶基板を用いて、高温融液中で成膜される [5]。その融液原料は繰り返し、使用可能であるが、組成原料の他にフラックス原料も混ぜて融液とする必要があり、さらにフラックスとして酸化鉛を使用することが多く、大量合成する際には、鉛の蒸気を安全に処理する対策や、融液の廃棄には注意を要する。鉛フリーの融液を使用する試みもあるが、一般に成膜温度が高くなり、エネルギーの節約という観点からは不利になる。

我々の研究グループは、磁性ガーネットに関して、スパッタ法や PLD 法、LPE 法による合成を行ってきており、最近 MOD 法にも取り組んでいる [2]。一般に有機金属溶液は、化学的に安定で、長期保存が可能である利点がある。実際に高純度化学から購入した有機金属溶液を使用開始後、数年経過しても、成膜した際の磁気光学特性によい再現性が得られている。さらに、当初は単結晶基板を用いた合成を行っていたが、緩衝層を導入することで、ガラス基板のほか、シリコンやサファイア等、他の電子デバイスで用

いられている基板にも成膜できるようになってきた。特に磁性ガーネット中、最大の磁気光学効果をもつビスマス鉄ガーネット: $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG) に関しては、従来、気相法でのみ合成可能であり、LPE 法では、融液温度が高すぎて、熱分解してしまうため合成ができなかったが、MOD 法では、 500°C 以下の熱処理条件で、結晶化できることが見いだされた。これは、セラミックスの低温合成という観点から大きな成果と考えられる。磁性ガーネット用の有機金属溶液は、高純度化学が製品化し、その製法も公開特許公報 [特開 2004-349670][6] に記されている。それらを参考に実際に自ら作製しようとした結果について、2013 年度のセラ研年報に記述した [7]。自作の溶液を用いた成膜実験では、ガーネットの結晶化は可能であったものの、膜の磁気光学特性は、市販品の溶液を用いた場合よりも劣っていたことを報告した。その後、市販の溶液を用いた場合でも、特性の再現性にばらつきが生じることがでてきたため、改めて、有機金属溶液の化学的安定性を検証することとした。それらを確認するうえで、付随的に得られた結果についても、本稿で述べることとする。

2. 実験

成膜は、まず、基板に BIG 合成用の有機金属溶液をマイクロピペットで滴下量を調整したのち、2 滴程度、基板に滴下した。その際に、基板は 3000 rpm 程度に回転させて、膜厚の一様性を心掛けている。一回のコーティング毎に 100°C で乾燥、 400°C で仮焼成し、有機成分を蒸発させ、所定の膜厚まで積層させて、 480°C で結晶化させた。膜厚一定で比較することが必要なことから、10 回コーティングの

膜を主に用意し、20回コーティング、あるいは5回コーティングした膜をいく種類か作製した。のちに述べることとするが、この際の熱処理温度は、電気炉の設定温度で、実際は、表示温度よりも低い温度であった。当初は、高速昇温による高速熱処理を目的として、赤外線加熱炉で、熱処理条件を調べていた。磁性ガーネットは、赤外線領域での光透過率が高いため、赤外線で加熱する効率は悪いと考えられる。そこで、白金板の上に基板を置き、その近くに置いた熱電対の温度を基板温度とした。十分時間をおいた状態で、白金表面温度と基板の温度は、同じになるという仮定のもと、この熱電対の指示値を基板温度と考えた。この時の、最適な設定温度は550℃であった。その後、カンタル線ヒーター加熱式の電気炉を用いて、熱処理実験を行い、480℃のより低温の設定で熱処理結晶化が起こることが判明したので、ヒーター線加熱による方法で統一するようになった。熱電対は、試料付近上部5cmほどに位置した場所に設置した状態で加熱した。この設定温度で再現性のある磁気光学薄膜がしばらく得られていたので、設定温度と膜の結晶化温度の実際との正確な評価することをしなかったが、のちに磁気光学特性の再現性にばらつきが出るようになったことから、今回、詳細に膜の結晶化温度の最適化を行う過程で、実際の基板温度が設定値よりもさらに20度ほど低い温度であることが付随結果として判明した(Fig.1)。すなわち、これまでBIGの最適結晶化温度として設定していた480℃は、実際は460℃程度となり、考えていた温度よりも、さらに低温の結晶化温度であった。

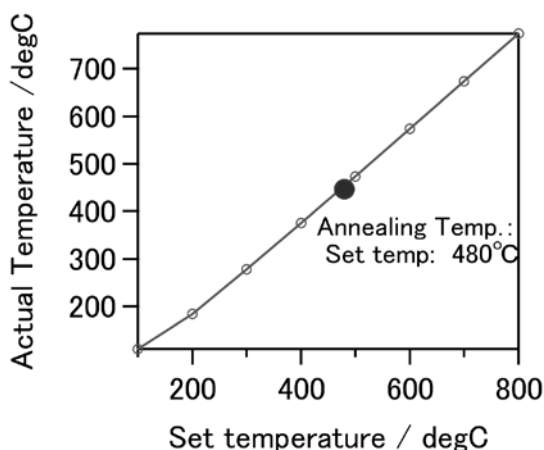


Fig.1. Temperature of actual substrate temperature and setting temperature

3. 結果と考察

BIGの成膜プロセスの研究では、単結晶基板を用いた成膜からアモルファス基板への成膜を可能とするための条件探索、また、種々の基板上への成膜が可能かを調べることに研究内容が進展していった。(BiY₂)Fe₅O₁₂や(Nd₁Y₂Fe₅O₁₂などの磁性ガーネットは単結晶基板を用いなくても、ガラス基板上に有機金属溶液をコーティング後、直接熱処理化ができる。そこで、それらのガーネット多結晶膜

をガラス基板上に緩衝層として成膜し、その上に、BIG用の有機金属溶液をコーティングして熱処理をすることでBIGが結晶化できた。Fig.2には、石英、コーニング社製耐熱ガラスであるEagle Xg、サファイアを用いた場合のBIG薄膜の磁気光学特性を示す。ガーネット構造のバッファ層上にMOD溶液を10回コーティングして結晶化させたBIG膜のファラデースペクトルは、550 nm付近に負の方向に大きな回転を示し、それより低波長側で、正に反転する分散曲線を示す。通常は、波長500 nm以下は光吸収が強いために光が透過しないが、10回程度のコーティングだと膜厚が薄いため一部的光が透過するので、ファラデー回転を測定することができる。Fig.2からわかることは、透明な基板であれば、バッファ層を導入することで、アモルファスやガーネット以外の単結晶基板を用いても、同様なファラデー回転特性が得られることである。

緩衝層の組成によって、BIGの磁気光学特性に優劣ができるが、それは、BIGの結晶性に起因すると現時点では考えている。緩衝層の特性を調べていくと、BIGの格子定数に近い緩衝層を用いた場合、あるいは、緩衝層の表面モルフォロジーが平滑である場合にBIGの磁気光学特性が優れる傾向がある。

さて、BIG膜のMOD法による合成に関して、大きな磁気光学特性を得るための作製条件は、一定の成果が出揃った。新規機能性を求める観点からは、現在では、組成の一部置換による磁気異方性の改良や、金属微粒子添加によるさらなる磁気光学効果の増強を目指して研究を行っている。しかしながら、デバイスや材料の実用化を視野に考えると、BIGの成膜に関して、まだまだ、細かな条件の最適化を行う必要がある。

以下には、有機金属溶液も長期間使用するには、注意が必要であることを、この1年ほどで実際に経験した事例をもとに紹介する。

熱的に分解しやすいBIGは、成膜の際の各種条件に敏感であることは、気相法で作製する際に、これまで経験してきた。たとえば、イオンビームスパッタ法で、長時間スパッタする際に、酸素濃度、基板温度を一定に制御したつもりでも、磁気特性の異なる膜ができることは度々あり、そのたびに、ターゲットを作り直したり、ターゲット表面を研磨しなおしたりすることがあった。特性のばらつきは、レーザー蒸着法による成膜でも起こり、気相法による成膜方法では、大容量で安定した磁気光学特性を実現することが実用化するには課題であった。その点、LPE法では、原料の秤量と成膜温度が決まれば、同一特性の磁気光学薄膜が得られる方法であり、実用化の観点からも普及しやすい技術であった。MOD法に関して、LPE法と同様な再現性があり、実用化しやすい成膜技術と考えていた。但し、1回のコーティングがナノオーダーの膜厚であるため、デバイスとして厚膜化するには、繰り返しコーティングが必要である。この繰り返しコーティング過程は、ロボット作業化して(Active

社、ロボットアーム付スピナーを特注)、人間が行う作業工程を簡略化できたため、効率よく厚膜作製ができるようになった。しかしながら、複数の実験者に BIG の成膜を実験させると、基板や蒸着条件が同じであるにも関わらず、磁気光学特性の違う膜ができる事例がこの1年間で頻発するようになった。ガラス基板上の BIG 膜は、成膜工程にバッファー層のガーネット結晶化、BIG 相の結晶化と工程が複数あるので、再現性の比較には不向きである。そこで、単結晶基板を用いることにし、その上に BIG を成膜し、様々な熱処理条件での特性比較を行い、再現性のチェックを行うこととした。

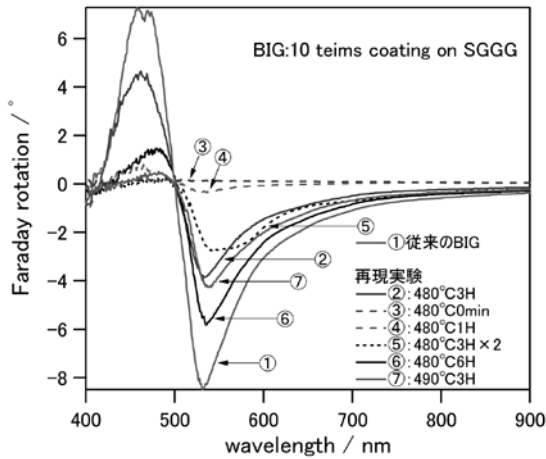


Fig.3 Faraday spectra of BIG under the various annealing conditions.

Fig.3 に大きな磁気光学特性を示していた BIG 薄膜と再現性が得られなくなった膜のファラデースペクトルの比較を示す。480℃での熱処理時間を変化させた膜②～⑥と490℃で熱処理した条件での膜⑦を従来の再現性が得られていた膜①と比較するといずれも特性が落ちている。結晶化の特徴としては、熱処理温度が480℃の条件下で、熱処理時間がゼロ、すなわち、昇温してすぐに冷却するとガーネットはほとんど結晶化しない。1時間の熱処理時間を経てもあまり結晶化はせず、3時間程度の熱処理時間が結晶化には必要であることがいえる。ただし、今回、3時間の熱処理を2回繰り返した実験と6時間熱処理する実験を比較したところ、6時間熱処理した膜⑥で最も大きな磁気光学特性を示した。この違いの原因に関しては、現時点でよくわかっていない。また、490℃で3時間熱処理した膜⑦は480℃で熱処理した膜⑥よりも特性が優れた結果となった。470℃の熱処理も行ったが回転角は大きくならなかった。これらの結果から、BIG の結晶化に伴って発現する磁気光学特性は、狭い温度領域で敏感に変化し、さらに結晶化が十分に進行するためにはある程度の時間を要することがわかる。また、②～⑦までの一連の実験では、1枚の基板に有機金属溶液をスピナーコートしたのち、いくつかの試料片を分割して熱処理したので、特性の違いは、熱処理の工程のみで生じたと言える。その際の最適な熱処理条件は、従来

の①が作られた条件とは異なり、また、①の膜より磁気光学特性が低い結果となった。これらことから、磁気特性の再現性が得られない原因を推察すると、有機金属溶液の変性が挙げられる。

経年劣化と言っても、金属元素の組成比は変わらないはずなので、有機金属を形成しているときの金属イオンと配位分子との状態が変化し、とも考えられるが、これに関しては、簡単に判別はつかない。そこで、従来成膜に使用していた有機金属溶液と、未使用状態で1年間保管していた溶液、新たに購入した溶液を用いて成膜実験を行い、膜の磁気光学特性の比較を行った。その結果、新たに購入して成膜した場合に、Fig.3 に示した①の膜と同じ磁気光学特性が再現できた。また、保管してあった溶液を使用した場合は特性が劣化した。保管してあった溶液の容器を見ると、有機溶媒が蒸発した形跡がみられたため、溶媒を希釈して実験してみると特性が変化した。Fig.4 には、未使用状態で保管してあった溶液を希釈して、10回コーティングして結晶化させた BIG 膜の単位膜厚あたりのファラデー回転スペクトルを示す。希釈した分、10回コーティングした際の膜厚は小さくなるが、単位膜厚あたりの磁気光学特性を比較すると、特性は向上した。これらの経緯から、時間が経過すると有機溶媒が蒸発することで溶液の濃度が高くなり、そのことが原因で熱処理の最適条件の変化や磁気光学特性に影響を与えるのではないかと考えられる。

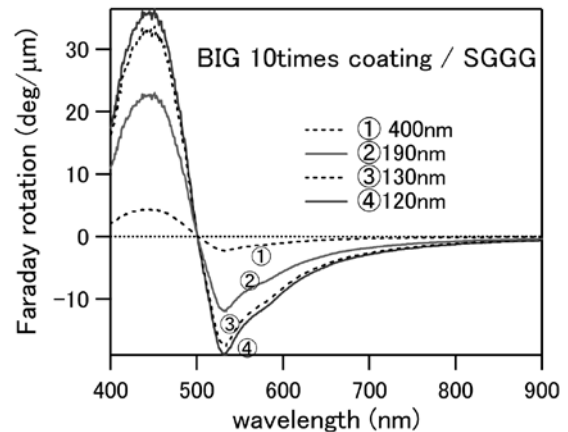


Fig.4. Faraday spectra of BIG 10 times coating prepared by MOD diluted solutions.

2013年度の年報において、市販の有機金属溶液と自分らで作製した有機金属溶液による BIG 膜の磁気光学特性の比較をし、後者の場合に磁気光学特性が低くなったを報告した [7]。

Fig.5 に再録するように、有機金属溶液の示差熱分析に現れる傾向は、吸熱、発熱反応ともに類似しており、有機金属が分解する温度や結晶化の温度は類似している。しかしながら、磁気光学特性に明確な違いがみられたのは、熱処理過程の最適化が市販溶液と自作溶液を用いるときの最適条件が異なる可能性があるかと考察した。今回、同じ組成、

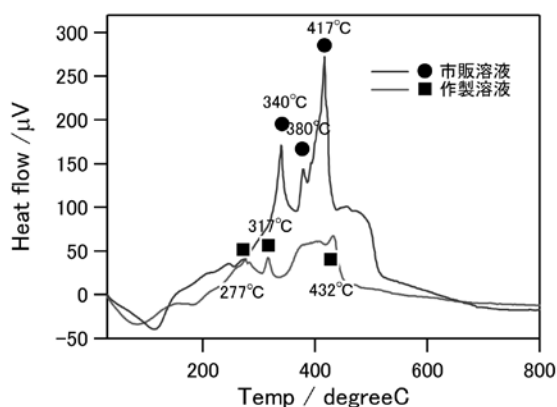


Fig.4 DTA analysis of industrial products and our preparation solutions.

同じ濃度条件で購入した市販の有機金属溶液で、時系変化の疑いからBIGの磁気光学特性の再現性を確認した結果、同一溶液を用いた場合での最適条件が変わってしまったこと、古い溶液を希釈することで特性が向上したことなどから、溶液の濃度も結晶化の際の条件パラメータに関わっていると考えられる。そのような経緯でMOD法によってBIG磁性ガーネット膜の最高の磁気光学特性を発揮するには、有機金属溶液ごとに、仮熱処理温度と時間、結晶化温度と時間を注意深く最適化していく必要があると結論づけられる。

特に、BIGに関して、結晶化の最適温度前後20°C以内で特性が大きく変化する、温度条件にデリケートな系であることも改めて浮き彫りになった。

4. 結論

MOD法で作製する磁性ガーネット薄膜の磁気光学特性の再現性に関して、詳細に調査したところ、有機金属溶液に経年変化と思われる膜の磁気光学特性の劣化が観測された。金属元素に配位する有機分子の状態変化とも考えられるが、溶媒を希釈することで、特性が回復する傾向がみられたことから、溶液の濃度が異なると最適な熱処理条件も変化する。磁気光学特性を最大に発揮するための成膜条件は、今後は溶液濃度もパラメータとして含める必要がある。

謝辞

磁気特性評価の一部は、自然科学研究機構分子科学研究所ナノスケールセンターの藤原基靖様の協力をいただきました。ここに感謝いたします。

References

- [1] T. Ishibashi, Z. Kuang, S. Yufune, T. Kawata, M. Oda, T. Tani, Y. Iimura, K. Sato, Y. Konishi, K. Akahane, X. Zhao, T. Hasegawa, Journal of Applied Physics Vol.100, 093903, 2006.
- [2] N. Adachi, K. Yogo, T. Ota, M. Takahashi, K. Ishiyama, "Magneto-optical effect and ferromagnetic resonance of Bi-Fe garnet for high frequency electromagnetic sensor", Journal of Applied Physics, Vol.109(7), 07A506/1-07A506/3, 2011.
- [3] T. Okuda, N. Koshizuka, K. Hayashi, K. Satoh, H. Taniguchi and H. Yamamoto, "Magnetic properties of bismuth iron garnet $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ", Journal of Applied Physics Vol.67, 4944-6, 1990.
- [4] N. Adachi, V.P. Denysenkov, S.I. Khartsev, A.M. Grishin, T. Okuda, "Epitaxial $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}(001)$ films grown by pulsed laser deposition and reactive ion beam sputtering techniques", J. Appl. Phys. Vol.88, 2734-2739, 2000.
- [5] 河合 博貴, 梅澤 浩, 富士電機化学, 公開特許 特開 1998-001398
- [6] 佐藤勝昭, 石橋隆幸, 株式会社高純度化学研究所 公開特許 特開 2004-349670 (2004)
- [7] Annual Report of the Advanced Ceramics Research Center Nagoya Institute of Technology **2**, pp.29-33 (2013)