

MOD 法に用いるガーネット用有機金属溶液の作製について

安達信泰・船田 渉

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

Synthesis of Metal Organic Solutions for Garnet Materials

Nobuyasu Adachi, Wataru Funada

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

The process of preparing metal organic solutions which are used in metal organic decomposition (MOD) technique for preparing magnetic garnet films have been reported. The solutions for Bismuth and Iron oxides have been compared with the order made solutions by chemical manufacture company. The preparing processes have been already described in the Open Patent, however, the detail process to achieve the each reactions needs careful techniques. For the changing the composition ratios of the solutions freely and easily, it is better to prepare the solutions by our own laboratory. We demonstrated the preparing solutions by using commercial chemical products as starting materials.

1. はじめに

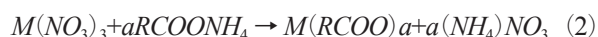
巨大磁気光学効果を有する磁性ガーネットは、IT 産業の要である光通信技術で、すでに、光アイソレーターと呼ばれる戻り光カットのためのフィルタリング素子として、広く普及している [1]。もともと、マイクロ波デバイス、磁気メモリの用途から研究が端を発し、最近では、静磁波、スピン波を媒介としたスピホール効果の研究対象として注目を集めたり、また、スピンゼーベック効果による熱電素子への応用の道が開かれたりと、スピントロニクスでの分野でも話題になっている物質である。我々の研究グループは、特に、磁気光学効果について興味を持ち、光アイソレータへの応用のみならず、磁区観察のイメージング素子として、さらには変動する磁界、すなわち、電磁界のイメージング素子開発を目的に研究を行ってきた。既に様々な方法で磁性ガーネット結晶の作製を行ってきており、オーソドックスな液相エピタキシー成長 (LPE) 法や、フローティングゾーン (FZ) 法、イオンビームスパッタ法、パルスレーザー蒸着法も駆使して、結晶作製を行ってきた [2-4]。最近、石橋らの研究グループの報告 [5] を参考に、有機金属溶液をもちいた有機金属分解 (MOD) 法をもちいて、基板にコーティングし熱処理結晶化を行うことによるガーネット結晶の作製を行っている [6]。その過程でわかってきたことは、光学薄膜としての光特性は LPE 法よりは劣るものの、結晶粒がナノメートルレベルの微細構造のために、可視光領域では、粒界による散乱の影響を受けにくく、透明性が高い。ピスマス置換のガーネットは、

気相法による合成では、ミクロンオーダーの結晶粒ができやすく、光学散乱の大きな膜ができやすかったが、この MOD 法による合成方法では、透明性のよい、より光学特性の優れた膜ができている。磁性ガーネット中、最も大きな磁気光学効果を示す $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG) は、結晶化の温度範囲は 500°C 前後でセラミックスとしては低く、かつ、高温で容易に熱分解する。そのため、 PbO 系フラックス融液中では、高温で分解するため、LPE 法では合成が難しい。そのため、BIG はこれまで、気相法でのみ合成可能であったが、有機金属溶液を単結晶基板上でコーティングし、熱処理することで、 500°C 以下の温度で合成できるようになってきた。磁性ガーネットを作製するための有機金属溶液は、高純度化学が製品化し、販売しており、その製法も公開特許公報 [特開 2004-349670] [7] に記されているところであるが、実際に作製しようとする、と、記されていない点も多い。受注生産であることを考えると、様々な組成の結晶成長を試みるには、組成を自ら調べることが望ましい。そこで、文献を参考に、実際に行ったコーティング材料である有機金属溶液の作製について報告する。

2. 実験

2-1 金属せっけんの作製

文献では、 RCOOH としてオクチル酸 (2-エチルヘキサノ酸) を使用している。



有機酸 RCOOH は、オクチル酸、カプリル酸、デカン酸、ナフテン酸の中から一種あるいは二種以上から選び、有機酸塩 $M(RCOO)_a$ を溶解させる有機溶媒としては、プロピオン酸、オクチル酸、カプリル酸、デカン酸、ナフテン酸、テレピン油、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソアミル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、キシレン、オクタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンから一種あるいは二種以上から選ぶ。金属元素ごとに選択する有機酸も異なり、鉄・ビスマスにはオクチル酸、ガリウムにはカプリル酸を用いている。

我々は、オクチル酸アンモニウムを使用することとし、(1)の反応で NH_4OH と RCOOH の溶液を混合、攪拌し、 MNO_3 水溶液に徐々に加えて、 $M(RCOO)_a$ と $(NH_4)NO_3$ に分離した溶液を作製した。これらを分液漏斗に入れキシレンを溶媒として加えて、 $M(RCOO)_a$ を溶解させ、有機酸塩を分離した。有機酸塩の溶液が合成できたら、化学量論どおりの組成になるように各種溶液を混合した。有機酸塩中の金属酸化物の量は、重量を測定した有機酸塩を金属酸化物に分解し、その酸化物の重量を測ることによって求めた。

長鎖脂肪酸やナフテン酸、ロジン酸などの有機酸の金属塩を総称して「せっけん」というが、金属せっけんとはこのようは金属塩のうちアルカリ金属以外の金属塩をいう。金属せっけんは一般に水に不溶であるが、アルカリ金属せっけんは水に溶けやすく、アルカリせっけんまたは単にせっけんと呼ばれる。

金属せっけんの非水溶液中でのミセル (micelle) と呼ばれる分子集合体の形成には、大きく分けて会合ミセルと高分子ミセルの2つの型が知られている。高分子ミセルは配位結合によって形成されたもので、会合ミセルとは3分子またはそれ以上の分子が溶液中で会合し、分子の双極子間相互作用により形成されたもので、熱力学的に安定な平衡状態で存在する系と定義される。金属せっけん-非水溶媒系においては、金属の結合する極性基を中にして炭化水素鎖により取り囲まれた構造のものと考えられ、会合分子数は10個程度までで、会合数の小さい金属せっけんは溶解性がよい。極性の大きな溶媒中ではミセルをつくりにくくなるので一般に溶解しにくくなる。

MOD 溶液に適した金属せっけん $M(RCOO)_n$ の代表的な特性を有機酸ごとで示す^[30]。

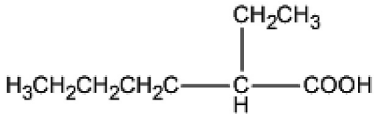
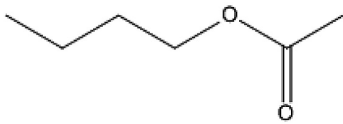
Table 3-1 Characteristic property of ROOOH

オクチル酸 (C=8, 分枝状)	粘性のある液状で、有機溶剤に透明に溶解する。
ナフテン酸 (C=4,5)	比較的低融点であり、安定性がよく、溶解性も良い。

本研究で使用した有機溶液について、RCOOH には

すべてオクチル酸を用いた。その理由は、オクチル酸の MOD 溶液でガーネット薄膜が作製可能であることがすでに報告されているためであるが、オクチル酸の化合物は炭素数が C_8 と低くて構造も枝分かれ形なので、常温で固化しないうえに水に溶けにくく扱いやすいからである。 $M(RCOO)_a$ に対する溶媒は、無極性の有機溶媒であればよいので、酢酸 n-ブチルを用いた。以下にその2つの有機溶液の基本的な特性を示す。

Table 3-2 Physical properties of ROOOH

オクチル酸	非水溶性 沸点 227.6℃ 融点 -100℃以下	$C_8H_{16}O_2$ のカルボン酸で分子量 144.21 
酢酸 n-ブチル	非水溶性 沸点 126℃ 融点 -74℃	$C_6H_{12}O_2$ のエステルで分子量 116.16 

[*] 吉田時行、進藤信一、大垣忠義、井出製裘市、金属せっけんの性質と応用 幸書房 (1988)

2-2 複分解反応

MOD 溶液の合成法は2段階の反応からなる。まず、アンモニア水 NH_4OH とオクチル酸 RCOOH を縮合反応させアルカリせっけん $RCOONH_4$ を合成した。次に、水溶性のアルカリせっけん $RCOONH_4$ の末端炭素原子がラジカルなので、蒸留水に溶かした金属硝酸塩 $M(NO_3)_3$ と反応させて水不溶性の金属せっけん $M(RCOO)_a$ と水溶性の硝酸アンモニウム NH_4NO_3 を合成し、分離させる。この2段階目の反応は不純物の少ない高純度な金属せっけんを合成する一般的な反応手法であり複分解反応とよばれる。

以下に複分解法で MOD 溶液を作成する場合の特徴を示す。^[30]

- 複分解反応は非常に容易に定量的に進行するので、アルカリせっけんと金属塩の水溶液を混合することにより、一般に水不溶性である金属せっけんは直ちに沈殿として析出する。
- 得られる金属せっけんの純度が他の方法に比較して高く、研究室レベルでの合成に向いている。不純物として混入する恐れのあるものは、未反応のアルカリせっけん、遊離脂肪酸、原料の金属塩、副生したアルカリ金属塩、金属水酸化物である。アルカリ金属塩以外のものは反応時の仕込みモル比が正確であれば、その量はごくわずかである。アルカリ金属塩は反応後に水洗すればかなり除去できる。

- (c) 複分解法は水に不溶性の金属せっけんの製造には適しているが、水可溶性や水易溶性の金属せっけん、例えば炭素数 10 以下の直鎖の脂肪酸の金属せっけんでは良い収率を得ることは困難である。
- (d) 品質的には希薄な溶液で反応させる方がよいが、あまり薄いと生産効率が悪い上、アルカリせっけん液の加水分解のため遊離酸が副生する。
- (e) 本実験での複分解反応ではアンモニア水 NH₄OH を用いたが、苛性ソーダ NaOH や苛性カリ KOH を用いることも可能である。アルカリの種類によってアルカリせっけんの水に対する溶解性などが異なるので、濃度や温度などの反応条件に合わせて選択するのが望ましい。

実際に行った溶液作製手順を①～⑥のを記す。

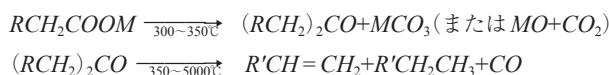
まず、金属元素 M が Fe, Bi の金属せっけん M(RCOO)_a を、Bi と Fe の物質質量比が Bi : Fe=3.0 : 5.0 となるように、それぞれ①～④の操作を行って作製した。

- ① まず、オクチル酸 RCOOH (2-エチルヘキサン酸 CH₃(CH₂)₇COOH) にアンモニア水 NH₄OH を加え、とろみがつくまで 30 分スターラーでかきまぜ RCOONH₄ を合成した。
- ② 一方で、M(NO₃)₃ の硝酸塩を蒸留水または希硝酸で溶解させておいた。
- ③ 次に、②の溶液に①の溶液を少しずつ加え、スターラーでかき混ぜながら 80 度ほどに加熱した。すると反応が起こり、有機金属の層と水の層の 2 層に分離した。
このときの反応について、RCOONH₄ に対して蒸留水が過剰だと反応が進行しにくくなる。それに伴って下記の分量が適切でない可能性があり、そのことについて生じる課題について 4-2 で考察する。
- ④ そこに有機溶媒として酢酸ブチル CH₃COO (C₄H₉) を加えて金属せっけんを単分子分散させ、有機溶液と水溶液の分離を促進させた。そうして分離させた有機金属溶液を抽出した。
各有機金属溶液を⑤～⑥の操作を行って混合し、磁性ガーネット薄膜作製用 MOD 溶液を合成した。
- ⑤ ④で作製した金属元素 M が Fe, Bi の溶液それぞれをすべて混合し、組成比 Bi:Fe=3.0:5.0 の金属せっけんを作製した。
- ⑥ その後、数 ml 秤量した混合溶液に酢酸ブチルを加えることで適当な濃度になるように調整した。
また、同様の方法を用いて白色の Ga の金属せっけんを作製し、溶液の混合によって組成比 Bi : Fe=3.0 : 4.5、Bi : Fe : Ga=3.0 : 4.5 : 0.5、Bi : Fe : Ga=3.0 : 4.5 : 1.0 の金属せっけんを作製した。

2-3 MOD 溶液の熱分解過程^[30]

磁性ガーネット薄膜の結晶化は、基板に MOD 溶液を塗布しそれを焼成することで行う。この焼成過程で MOD 溶液に含まれる有機成分を気体として除去するが、実際は炭素が焼成後も薄膜中にわずかに残る傾向がある。

焼成過程における有機成分の除去については、一般に、脂肪酸塩類を加熱し適切な条件下で熱分解させると、通常、ケトンや炭化水素が得られ、強く加熱すると、これらがさらに分解し低級の炭化水素などを生じ燃焼に至る。アルカリ金属塩の場合は、特殊な例を除き、炭化水素が主生成物となる。アルカリ土類金属やその他の金属の塩の場合にはケトンが主として得られやすいが、温度を高くすると炭化水素が主生成物となる。すなわち、金属せっけんは加熱により次式のような化学変化を起こす。



金属の種類によっては熱分解生成物中にケトンのほかに酸無水物が存在する例も知られている。例えば、Fe³⁺ の鉄 (III) せっけんや亜鉛せっけんは高温ではケトンが主生成物であるが、低温では酸無水物の生成が優勢になるという一方、炭化水素鎖長と熱分解性との関係についても、測定条件によって相違が認められるが、C₂ ~ C₆ の低級酸の金属せっけんの例では、炭素数が大きいほど分解開始温度がやや高くなる傾向にある。

3. 結果と考察

3-1 鉄とビスマスの作製溶液の組成分析

鉄の硝酸塩、ビスマスの硝酸塩から作製した有機金属溶液を ICP で分析した結果 Table 3-1 のようになった。

Table 3-1
Composition ratios of industrial products and our preparation solution by ICP analysis

	市販有機金属溶液 Fe : Bi=3 : 5		作製した有機金属溶液 Fe : Bi=3 : 5	
	濃度 (ppm)	組成比	濃度 (ppm)	組成比
Fe	39.86	5.00	32.22	5.00
Bi	97.54	3.27	79.99	3.32

濃度は重量比で組成比はモル比で表してある。このことから作製した有機金属溶液の組成比は Fe : Bi ≒ 5 : 3 であることがわかった。有機金属溶液といっしょに生成した水溶液も ICP で測定した結果、Fe, Bi ともに検出されなかった。これらのことから作製した有機金属溶液

は $Fe : Bi = 5 : 3$ の組成比であることがわかった。

3-2 ガリウム添加の有機金属溶液

同様の方法を用いて、鉄とビスマスの有機金属溶液に、ガリウムの有機金属溶液を加えて ICP 測定した。

本実験では、ガリウムの硝酸塩の n 水和物を原料として用いたが、手持ちの原料が少なく取扱いの都合上 n の値を ICP などで求めてから正確に秤量して使用するということができなかったため、 $n=0$ と仮定した上でアルカリせっけんと反応させてガリウムの有機金属溶液を作製した。

実際に必要なガリウムの有機金属溶液は $n=0$ として秤量した量よりも多いので、それを踏まえたうえで一定量の鉄とビスマスの混合有機金属溶液に対して組成比が異なるようにガリウムの有機金属溶液を加えた複数の溶液を作製し ICP で測定した。各溶液の鉄あるいはビスマスの濃度が同じになるように加えたガリウムの有機金属溶液の量に対する作製溶液中のガリウムの濃度を決定した。②次に、そのデータを基に一定量の鉄とビスマスの混合有機金属溶液に対して設計組成比になるようにガリウムの有機金属溶液の量を見積もった。設計組成どおりになっているか ICP で測定した結果を Table 4-3 に示す。 $Fe : Bi = 3.0 : 4.5$ 、 $Fe : Bi : Ga = 3.0 : 4.5 : 0.5$ 、 $Fe : Bi : Ga = 3.0 : 4.5 : 1.0$ といった組成比の有機金属溶液が作製できた。

ここでは、ガリウムに対する有機酸 $RCOOH$ としてオクチル酸を用いたが、市販の有機金属溶液ではカプリル酸を使用しており、両者における形状や融点の違いから合成のしやすさが変わる可能性もある。

Table 3-3

Composition ratios of industrial products and our preparation solutions by ICP analysis

	市販品	自作溶液	自作溶液	自作溶液
	$Fe : Bi : Ga = 3.0 : 4.5 : 0.5$	$Fe : Bi : Ga = 3.0 : 4.5 : 0.5$	$Fe : Bi : Ga = 3.0 : 4.5 : 0.5$	$Fe : Bi : Ga = 3.0 : 4.5 : 1.0$
	組成比	組成比	組成比	組成比
Fe	4.50	4.50	4.50	4.50
Bi	3.25	3.25	3.23	3.33
Ga	0.52	0.00	0.55	1.11

3-3 膜の特性評価

市販品と自作溶液で成膜を行い、磁気光学特性の比較を行った結果を Fig.3-1 に示す。成膜条件は、どちらも溶液を GGG 単結晶基板上にスピンコーティングしたのち、 $400^{\circ}C$ で仮焼成し、所定の膜厚まで積層させて、 $480^{\circ}C$ で結晶化させた。ファラデー回転は示すものの、自作溶液を用いて作製した膜は、大きな磁気光学特性を示していないことがわかる。

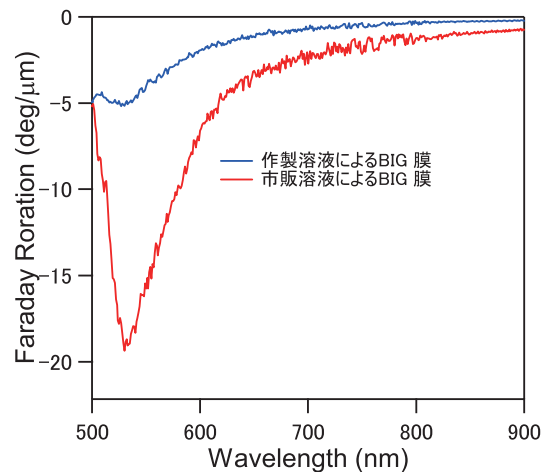


Fig.3-1 Faraday spectra of the BIG films prepared using industrial MOD product and our preparation solution

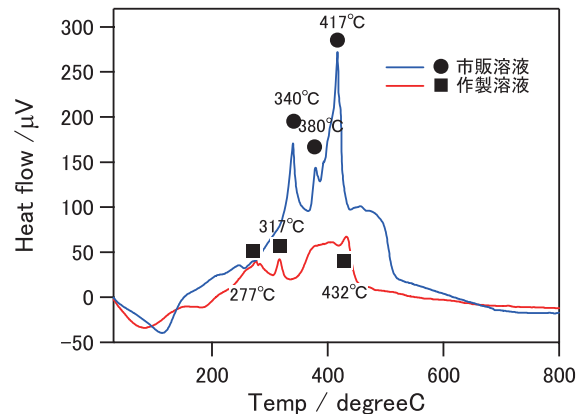


Fig.3-2 DTA analysis of industrial products and our preparation solutions

溶液の金属元素の組成比は、ほぼ等しいことを考えると焼成での分解過程が異なる可能性が考えられる。そこで、示差熱分析により、反応熱の発熱、吸熱過程をプロットしたところ Fig.3-2 のような結果が得られた。いくつか $300^{\circ}C$ から $400^{\circ}C$ にかけていくつかピークが現れ、そのパターンは類似しているように見えるが、有機物質が分解する温度と考えている $400^{\circ}C$ 付近のピーク温度に差が見られることから、成膜条件の仮焼成温度の最適条件が、市販品と違う可能性も挙げられる。自作溶液を用いた成膜の最適化までは至っていないので、はっきりとした原因は現段階では、不明だが、MOD 溶液を作製するうえで、金属せっけんを作製するプロセスなどの細かな点での違いにより、有機溶液の分解、結晶化プロセスの熱処理条件の最適条件が異なることは十分に考えられる。

4. 結論

磁性ガーネット薄膜用に市販されている MOD 溶液

オーダーメイドで作製されているのが現状で、我々は、組成を自由に調整できるように、実際に実験室内で作製を試みた。パテントの内容を参考に作製したところ、金属せっけんを分離、合成する過程において、組成に関しては、市販のものと同じ組成比の有機金属溶液ができるようになった。磁性ガーネットの磁気光学特性を比較したところ、大きなファラデー回転能を示さなかったことから、熱処理温度などの成膜条件の最適な条件が、市販のものとは異なることが推察される。組成の違いの比較実験をするまえに、本実験で用いた手法で作製した有機金属溶液での最適な合成条件を探索する必要があるに生じることとなった。

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] Homepage: FDK product information <http://www.fdk.co.jp/cyber-j/business-j.html>
- [2] T. Okuda, N. Koshizuka, K. Hayashi, K. Satoh, H. Taniguchi and H. Yamamoto, "Magnetic properties of bismuth iron garnet (Bi₃Fe₅O₁₂)", *Journal of Applied Physics* Vol.67, 4944-6, 1990.
- [3] M. Takahashi, H. Ota, N. Adachi, K. Arai, "A study on the high frequency magnetic field distribution measurements using magnetic garnet crystals", *IEICE Tech. Rep.*, vol. 106, pp. 77-82, 2007.
- [4] N. Adachi, V.P. Denysenkov, S.I. Khartsev, A.M. Grishin, T. Okuda, "Epitaxial Bi₃Fe₅O₁₂(001) films grown by pulsed laser deposition and reactive ion beam sputtering techniques", *J. Appl. Phys.* Vol.88, 2734-2739, 2000.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 佐藤勝昭、石橋隆幸、株式会社高純度化学研究所 公開特許公報 特開 2004-349670 (2004)