

# 有機金属分解法による マイクロロッド型マルチフェロイック 複合体薄膜の作製とその諸特性

兵庫県立大学 大学院工学研究科 化学工学専攻  
無機機能材料工学研究グループ

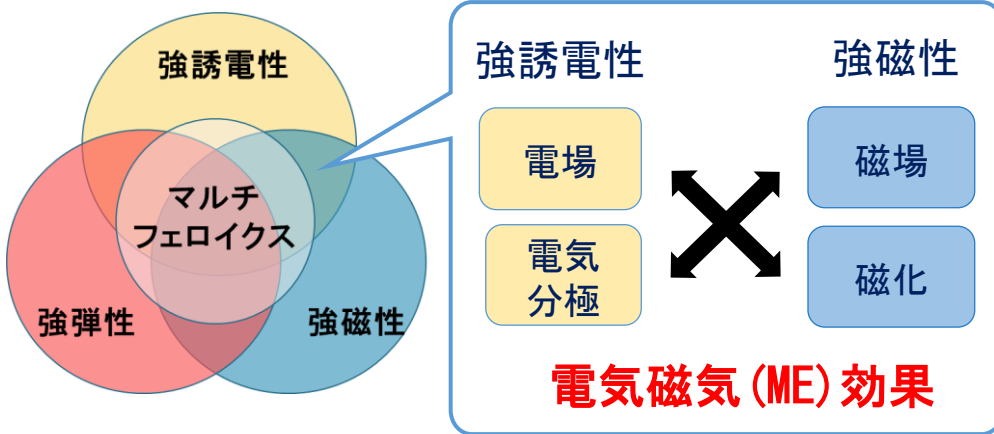
©吉井正光, 小舟正文, 伊藤稜, 高崎英幸, 右田翼,  
菊池文幸, 神田健介, 前中一介

# 1. 研究背景

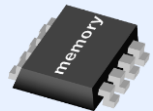
近年、電子機器の小型化、高集積化に伴い機能材料の高性能化が求められている。電気-磁気間の相互変換を可能にするマルチフェロイクスが「次世代多機能デバイス材料」として注目されている。

## マルチフェロイクス (MFs) とは、

強磁性 (ferromagnetic), 強誘電性 (ferroelectric), 強弾性 (ferroelastic) から3つの強的 (ferroic) 性質を有する物質の総称である。



### 応用例



大容量メモリ



電源不要磁気センサ

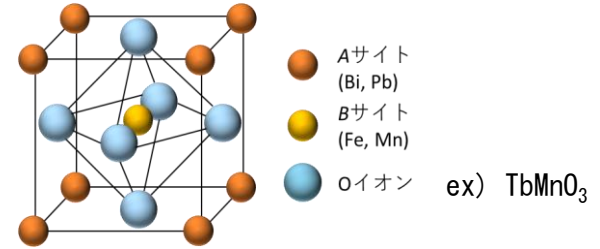


エネルギーハーベスト

## MFsの種類と現状の課題

### MFs 1) 単相型

単一物質中でME効果を発現



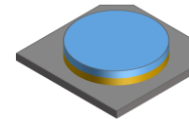
TbMnO3は40 K以下の極低温でしか強磁性及び強誘電性を示さない。このように単相型の多くは、室温付近においてマルチフェロイック特性を示さないことが大きな課題となっている。

### 2) 複合型

積層構造

プレート構造

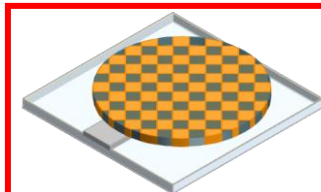
ロッド構造



積層構造



プレート構造



ロッド構造

ロッド構造は、基板からの拘束を極限まで減らし、大きな電気磁気結合効果が期待できる(クランプ効果の低減)。

## 2. 研究目的

- 高性能なマルチフェロイクス材料の開発。  
→強磁性体材料の性能向上。

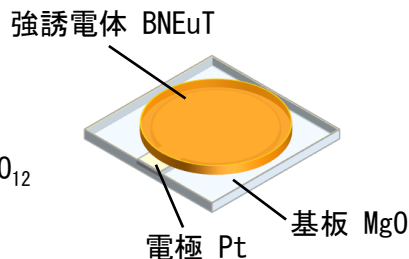


- 将来的には、  
小型電源・大容量のメモリデバイス  
電源不要磁気センサ等への応用。

## 本研究の位置づけ

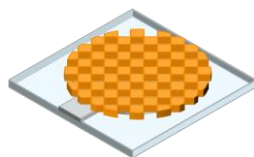
### スパッタリング法

強誘電体  $(\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.65}\text{Eu}_{0.1})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$   
(BNEuT) 薄膜の作製。



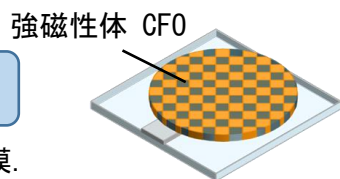
### 反応性イオン エッチング (RIE) 法

BNEuT薄膜のマイクロロッド加工。

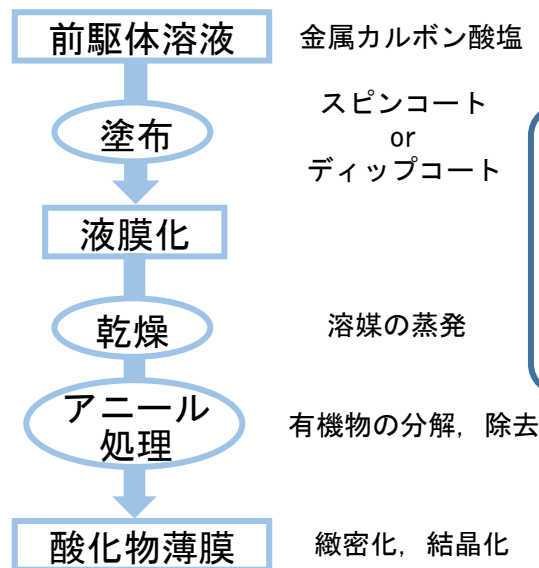


### 有機金属分解 (MOD) 法

強磁性体  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) の成膜。



## 有機金属分解 (MOD) 法



### メリット

- ・プロセスが簡易
- ・低コスト
- ・大気圧下で作製可能
- ・複雑な形状に適用
- ・原料を均質に混合可能
- ・溶液の時間変化がない

## 3. 実験

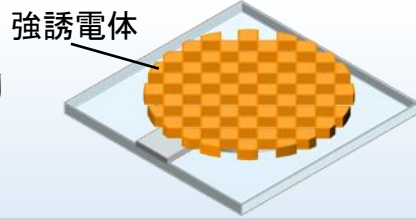
### 3.1 実験の目的

- ・MOD法を用いて、マイクロロッド型マルチフェロイック複合体の作製。
- ・ポストアニール時間を変化させることにより結晶構造解析、微細構造観察、粒子径、磁気特性、強誘電特性、組成分析の調査。

## 3.2 実験方法

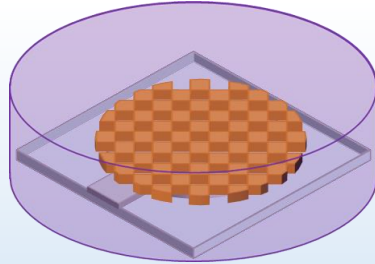
### ① RIE加工

プラズマ処理により  
5  $\mu\text{m}$ の空隙を作製。  
(エッチング)



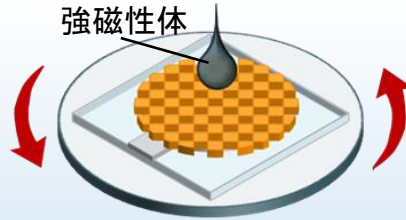
### ② 親媒化処理

溶媒に近い性質に  
することで、空隙深く  
まで強磁性体が充填。



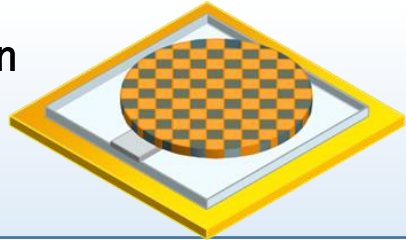
### ③ 液膜形成

強磁性体の原料溶液  
を滴下，回転。  
溶液主原料：Fe, Co



### ④ 乾燥 450°C, 10 min

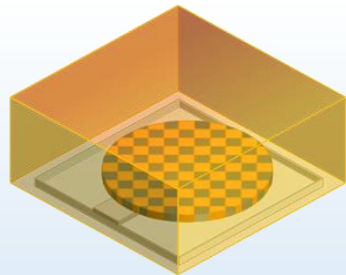
溶媒の除去，  
強磁性体の結晶化



### ⑤ ポストアニール

700°C, 0-10 h

粒子サイズの増加  
結晶化の向上



## 3.3 各種特性評価のポイント

### ① 結晶構造解析

物体の構成をX線により解析する。

(測定装置：XRD)

### ② 微細構造観察

表面及び断面SEM像により  
複合体の表面及び断面の形態の観察。  
粒子サイズの測定。

(測定装置：SEM)

### ③ 磁気特性評価

- ・ 磁化 ( $M_r$ ) : 磁石の強さ
- ・ 保磁力 ( $H_c$ ) : エネルギー消費量

$H_c$  : N極とS極を反転するのに必要なエネルギー。

(測定装置：VSM)

### ④ 強誘電特性評価

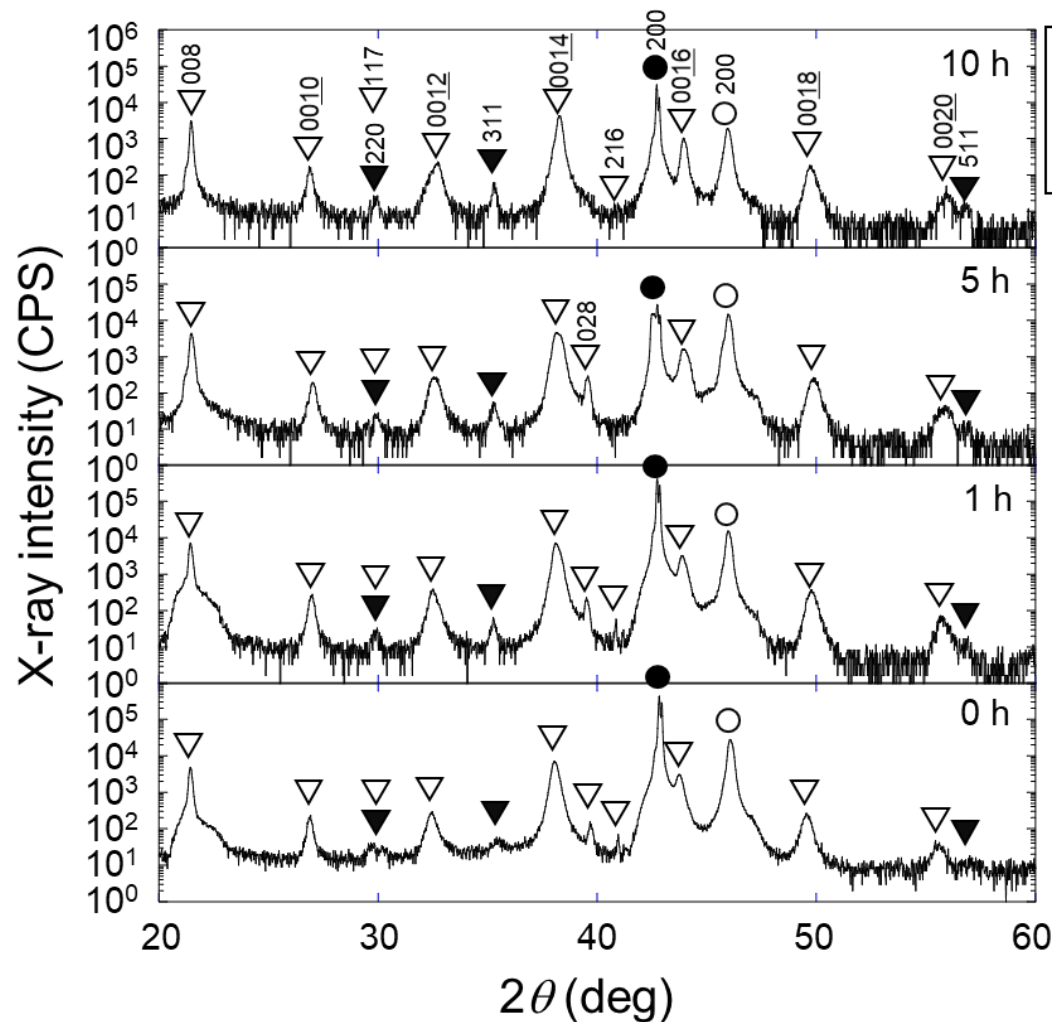
- ・ 残留分極 ( $P_r$ ) : 電力の大きさ
- ・ 抗電界 ( $E_c$ ) : エネルギー消費量

$E_c$  : 正極と負極を反転するのに必要なエネルギー。

(測定装置：強誘電体測定装置)

## 4. 結果及び考察

### ① 結晶構造解析



- ・ 0–10 hの全試料で逆スピネル型立方晶系の $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 単相構造を示す(CF0 220, 311, 511ピークを確認).
- ・ 不純物相は観測されなかった.
- ・ ポストアニール処理を施した1–10 h 試料で結晶性が向上した.

強誘電層と強磁性層がほとんど  
反応することなく複合化に成功した.

Fig.1. ポストアニール(700°C, 0–10 h) 処理した CF0/BNEuT複合体のXRDプロファイル

## ②微細構造観察

### 表面SEM像

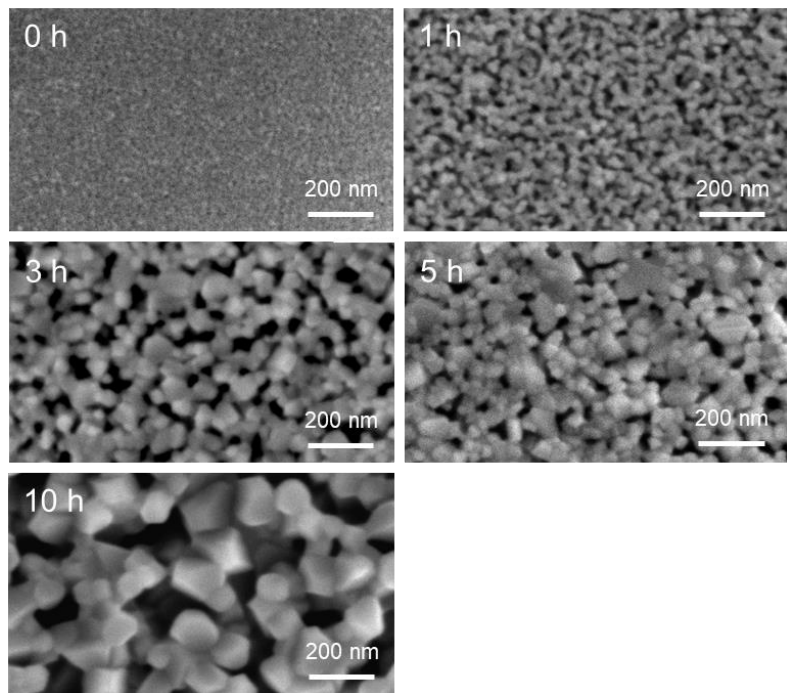


Fig. 2. 表面粒子径のポストアニール時間依存性

ポストアニール時間の増加に伴い粒子径は著しく増加した。

10 hの平均粒子径 : 120 nm **最大粒子径**

### 断面SEM像

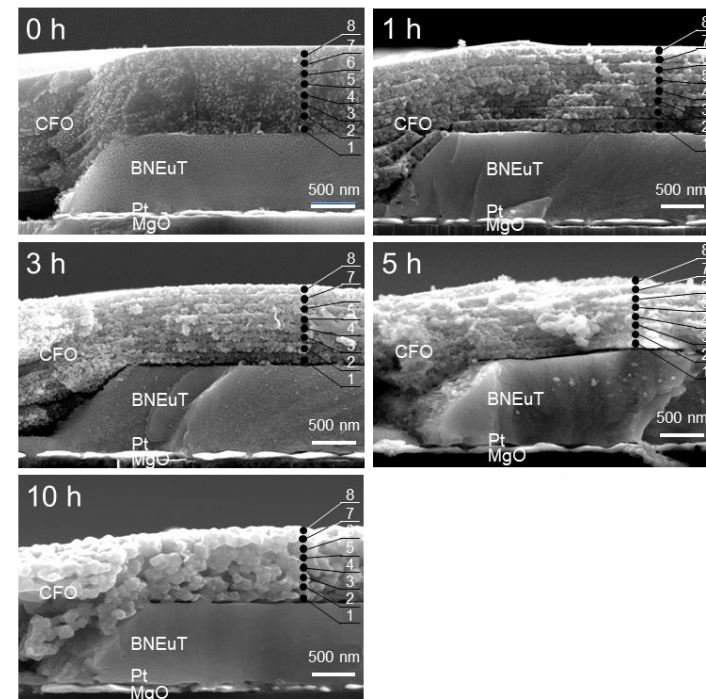


Fig. 3. 断面微細構造のポストアニール時間依存性

CFO膜厚 : 約 900 nm

8層のCFOは、0 hではほとんど判別しにくい状態であるが、1 hで明瞭になり10 hでは著しい粒成長が認められる。CFO層とBNEuT層は明瞭な二層界面を有している。

→**2層間での反応なし**

### ③磁気特性評価

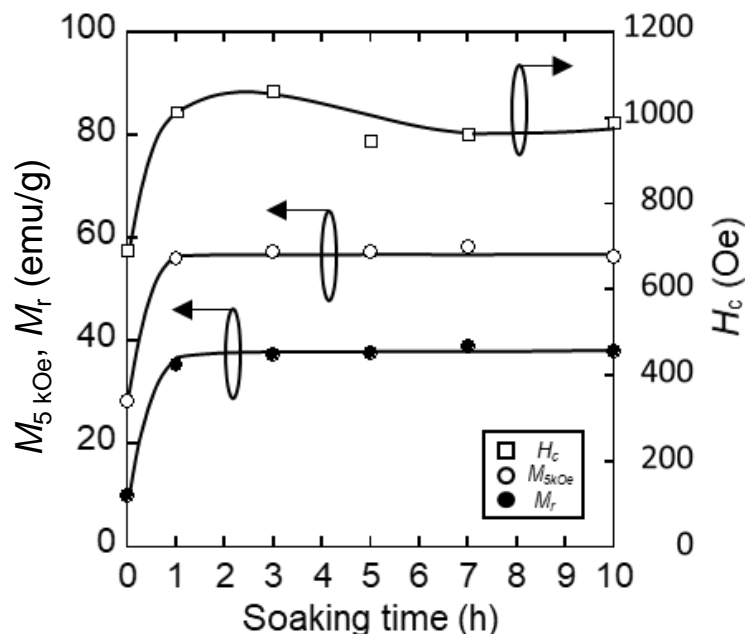


Fig. 4. 磁化及び保磁力のポストアニール時間依存性

- 磁化 ( $M_r$ ,  $M_{5\text{ kOe}}$ ) : 0-1 h 増加  
1-10 h 減少

ポストアニール処理により**結晶性が向上**  
より**強い磁石**に変化

- 保磁力 ( $H_c$ ) : 0-3 h 増加 **単磁区領域**  
3-10 h 減少 **多磁区領域**

保磁力が最小となる**10 h**が最も**消費エネルギーが小さい**

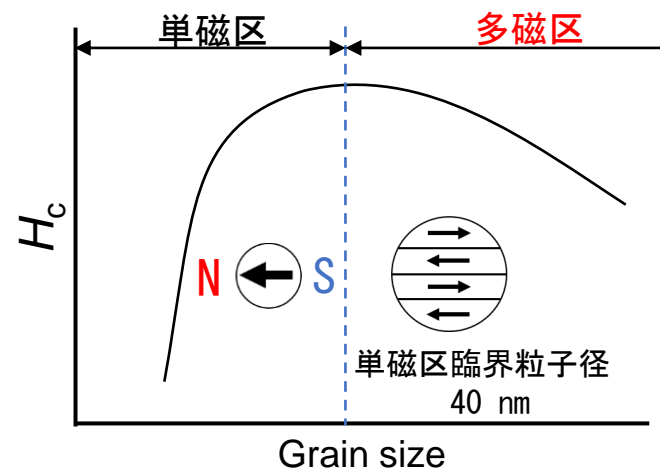
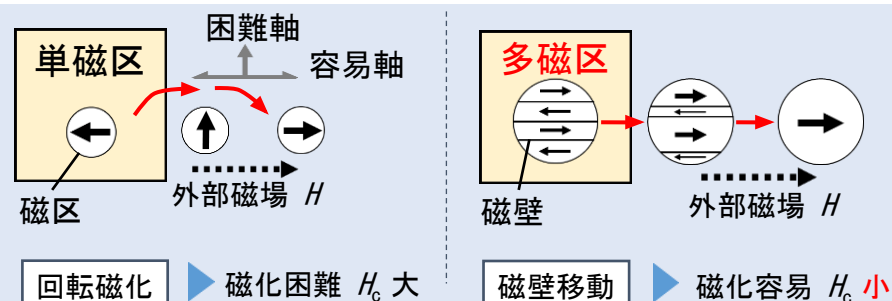


Fig. 5. 保磁力と粒子径の関係



保磁力は粒子径依存性を示す。

粒子が臨界粒子径(40 nm)以下では単磁区、それ以上では多磁区構造をとる。

単磁区と多磁区では磁化反転機構に明瞭な相違があり、磁壁を介して磁化反転する多磁区では必要なエネルギーが単磁区より小さいため、粒子径の増加に伴い、保磁力が低下する。

### ③強誘電特性評価

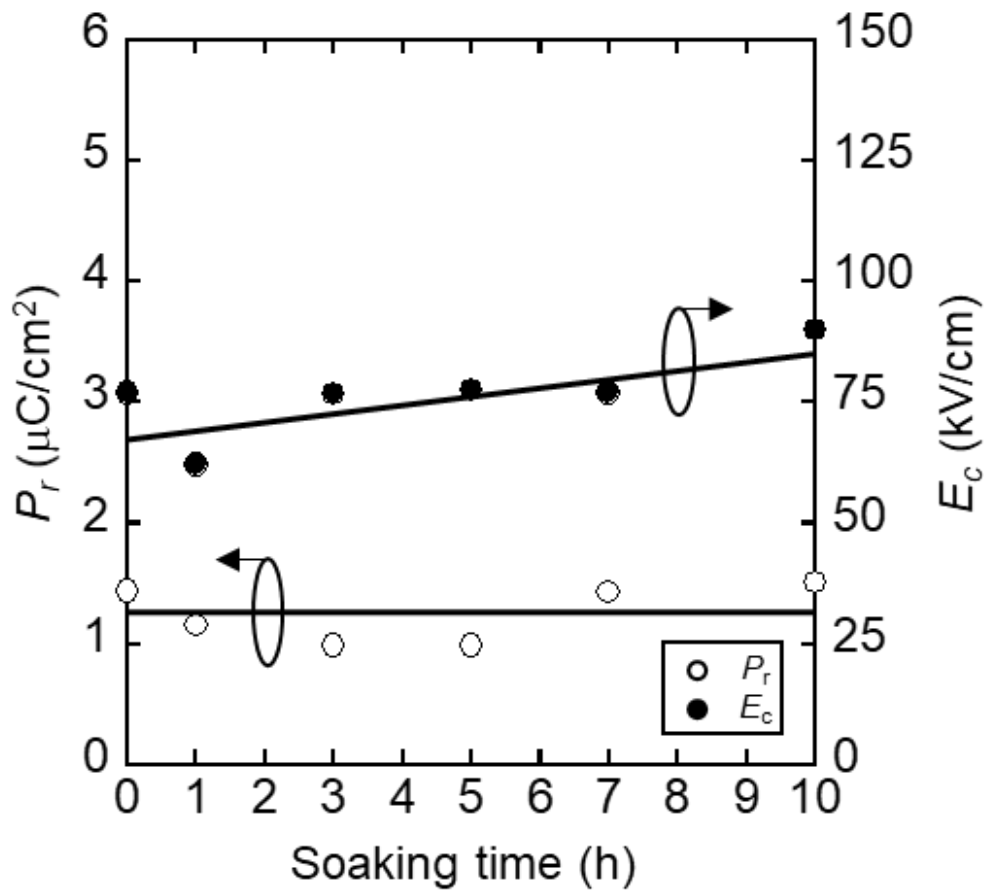


Fig. 6. 残留分極及び抗電界のポストアニール時間依存性

- ・ 残留分極 ( $P_r$ ) : ポストアニール処理の影響を受けることなく一定値 (約1.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) を示した.
- ・ 抗電界 ( $E_c$ ) : ポストアニール時間の増加に伴い直線的に増加した.  
→ 粒子径の増加により電極と試料間に生成した空間電荷に起因する.

全てのポストアニール時間において強誘電性を低下させることなく強磁性体との複合化に成功した.

結晶構造解析, 微細構造観察  
磁気特性評価, 強誘電性特性評価の結果より,  
最適なポストアニール時間を10 hに決定した.



# 総括

本研究では、エピタキシャルc軸配向BNEuT薄膜をMEMS加工して得られる強誘電性ピラーをテンプレートに用いた。それらの間隙にMOD法により強磁性CF0ナノ粒子を高密度に堆積させて世界で初めてピラー型MF複合体薄膜の作製に成功した。

- 1) MOD法を用いて作製したCF0層は、逆スピネル型立方晶系の多結晶であった。
- 2) SEM観察より、CF0粒子径はポストアニール処理 (N<sub>2</sub>気流中, 700°C, 1-10 h)により33 nmから120 nmまで増加した。
- 3) VSM測定より、作製した複合体薄膜はポストアニール処理10 hにおいて最も大きな $M_{5\text{ kOe}}$  (= 58 emu/g) 及び小さな $H_c$  (= 980 Oe)を示した。
- 4) CF0/BNEuT複合体薄膜は、ポストアニール処理により著しい粒成長を示すとともに高い強誘電・磁気特性を維持した。