

# ゾル-ゲル法による機能性薄膜

東京理科大学基礎工学部 土谷 敏雄

## Preparation of Functional Thin Films from Sol-Gel Process and Properties

Toshio Tsuchiya

Faculty of Industrial Science and Technology, Science University of Tokyo

### はじめに

最近、ゾル・ゲル法から機能性セラミックス薄膜の作製が非常に注目されるようになって来た。これはゾル・ゲル法の最も得意とする操作が簡単、高価な装置を必要としない、組成の制御が容易等が見直され、さらに、CVD法、スパッタ法等に物性面で負けないだけのデータが続々と各種機能性セラミックスで得られてきたためと考えられる。そこで、今後幅広い展開がなされる事も願って我々がゾル・ゲル法からディップ法で作製した薄膜の一例を述べる。

### 1. 透明な「はっ水」性機能を持つ薄膜

ゾル・ゲル法からのSiO<sub>2</sub>薄膜は、化学的耐久性の向上や金属の酸化防止、或いは多孔性を利用したの反射防止膜等広い応用がなされている。しかしながら、SiO<sub>2</sub>薄膜は透明であり本来持っている特徴を、もっと積極的に利用することが可能と考えられる。そこで、ガラス窓への表面コーティング、自動車用フロントガラス或いはバックミラー等への透明な「はっ水性」機能を持つSiO<sub>2</sub>系薄膜について検討した。TEOSに溶媒、水、触媒を加え攪拌した溶液にフルオロシリコンを滴下し攪拌し調製した。この溶液にガラス基板をディップするかスプレー法等により膜付けし、400°C程度で熱処理することにより薄膜が完成する。Fig.1はKBrに作製した薄膜のFTIRスペクトルの熱処

理温度依存性を示した。1000~1200 cm<sup>-1</sup>付近に表われるC-Fの吸収は、400°C迄観察され450°C以上では吸収を見出すことができない。この結果は、SiO<sub>2</sub>薄膜に含まれるフッ素が、450°C以上の熱処理によって飛散してしまったと考えることができる。Fig.2はスライドガラス基板上に作製した薄膜を各温度で熱処理し接触角を測定したものである。作製した薄膜の接触角は、118度を示し100°Cから00°C迄一定な値を示しており、FTIR

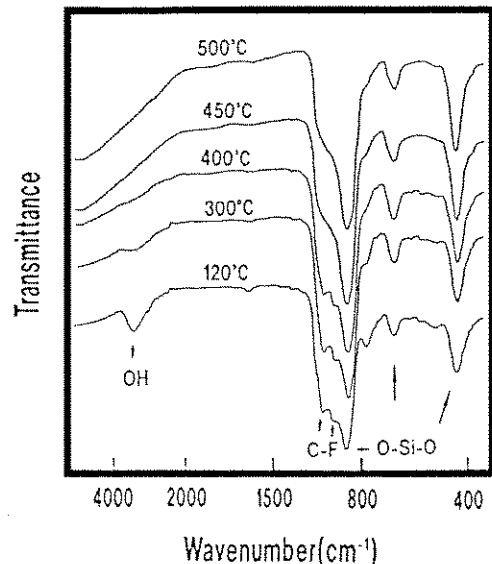


Fig. 1 Temperature dependence of IR spectra of the resultant films.

スペクトルの結果と同様な傾向が見い出された。400°C, 30 分の熱処理で得られた薄膜について、XPS により表面から深さ方向の分析を行った結果、F は極表面に分布しておりフルオロアルキルシランが Si に結合し表面に突き出ていると考えられた。以上からゾル・ゲル法を用いることにより、F を含む均一な SiO<sub>2</sub> 薄膜を容易に作製できる。また、最適な熱処理条件は 400°C, 1 時間以内であり、テフロンとの接触角 (115 度) に匹敵する大きな値 (最大で 118 度) を持つ薄膜を作製することができた。

## 2. 透明導電性 SnO<sub>2</sub>·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の作製と電気的性質<sup>18)</sup>

透明で高導電性を示す物質として SnO<sub>2</sub> や ITO 薄膜が知られ、近年、これらの薄膜は ECD や EL 等の素子或いは太陽電池等の透明電極としての応用が期待されている。従来からいろいろな方法で検討されて来た。ECD や EL 等の素子を実用化するためには、大型かつ複雑な形状の物へのコーティングが不可欠となってきたため、プロセッシングが容易な操作と簡単な装置で行うことができ、大型かつ複雑な形状の物にもコーティングが可能

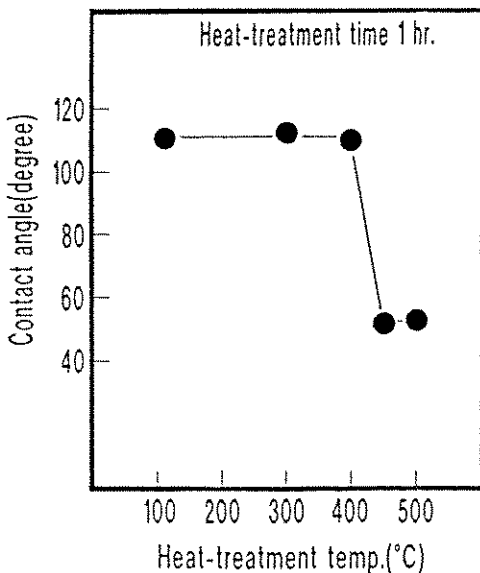


Fig. 2 Heat-treatment temperature dependence of contact angle of the resultant films.

なゾル・ゲル法によって検討した。また、SnO<sub>2</sub>·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系を選んだのは、ITO 系の In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料が高価なため、母体酸化物 SnO<sub>2</sub> の価数より 1 価多い Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加することによりキャリアを増加させ、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加と同程度の導電率を得たいためである。

原料として塩化スズ(II)及び塩化アンチモン(III)を溶媒のジエチレングリコールに溶解させ、コーティング溶液を作製した。検討した組成は (100-x)SnO<sub>2</sub>·xSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であり、x=0~5 mol% 迄添加した。酸素雰囲気下での導電率の熱処理温度依存性について検討した結果、600°C 付近で一定となりこれ以上の温度では、導電率が低下し、600°C 一定温度では、3 時間でほぼ一定値を示した。XPS による深さ方向の分析から 600°C 以上での熱処理により、薄膜の表面及び内部までアンチモンが少量しか存在せず、高温での熱処理によりアンチモンの蒸発が起っていると考えられた。次に、熱処理の雰囲気依存性を検討した結果、酸素雰囲気中での熱処理では log σ<sub>25°C</sub> = 3.05 (S/cm)、空気中の熱処理では log σ<sub>25°C</sub> = 2.29 (S/cm) を示した。この原因について XPS により解析すると、空气中で熱処理した薄膜では、Sbd<sub>3/2</sub> のピークが高エネルギーにシフトし 6 分のエッチングまで存在し、Sn3d<sub>3/2</sub>, Sn3d<sub>5/2</sub> のピークが高エネルギー側にシフトして 10 分のエッチングでも消失しなかった。

このことから、アンチモン及びスズ成分ともに基板のかなり内部にまで拡散していると考えられた。これは、Sn<sup>2+</sup> から Sn<sup>4+</sup>, Sb<sup>3+</sup> から Sb<sup>5+</sup> へ酸化される際に空气中の熱処理により酸素が不足し、SiO<sub>2</sub> 基板の酸素と結び付いたため、空气中で熱処理した薄膜の導電率が低下したと考えられた。

Fig. 3 には薄膜の導電率、キャリアとしての電子密度、移動度の組成依存性を示した。導電率と電子密度は x=2 で最大値を、移動度は x=3 付近で最小値を示した。これは、Sb のドーピングによってドナーが増加したためである。x=2 以上の Sb ドーピングにより X 線回折分析の結果から SnO<sub>2</sub> の結晶形が崩れ、この歪がキャリアの電導の障害となって導電率を低下させると考えられた。Fig. 4 には (100-x)SnO<sub>2</sub>·xSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の導電率の温度依存

SnO<sub>2</sub>·xSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin film

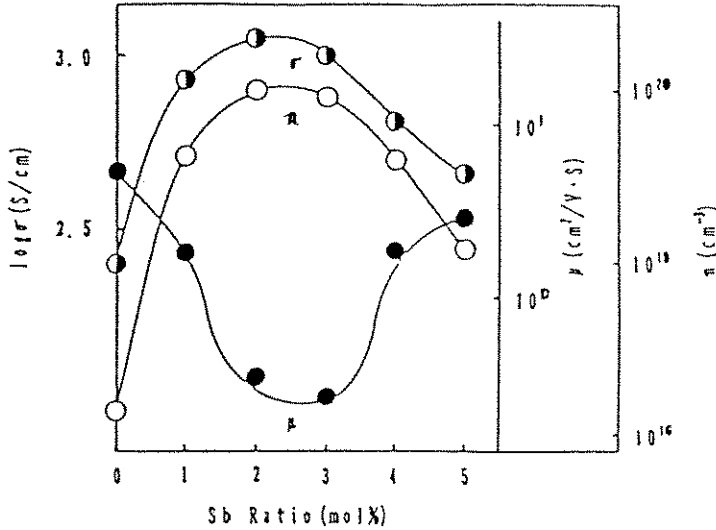


Fig. 3 Comparison of conductivity, carrier density, mobility in the system of (100-x) SnO<sub>2</sub>·xSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films (●: conductivity (σ), ○: carrier density (n), ●: mobility (μ).

性の結果を示した。いずれの組成の薄膜も負の傾きを持ち、半導体的挙動を示した。活性化エネルギーは、 $x=0$ では0.01 eV、他の薄膜は約0.002 eVであまり変化が見られなかった。また、 $x=0$ の薄膜は、他の薄膜と比較すると温度依存性が大きかった。この原因は、キャリア濃度が低く、酸素空孔のドナー準位が伝導帯から離れているため電子の励起が起きにくいと考えられた。一方、Sbをドーブした薄膜では酸素空孔とSbがキャリアとして働き、キャリア濃度が高く、SnとSbの原子番号が1番しか変わらず類似した電子配置を取り、Sbのドナー準位がSnの伝導帯に接近し不純物準位の電子の励起が起りやすくなって温度依存性が小さくなったと考えられた。一般にITO系薄膜は、高導電性と可視光の高透過性により透明導電性薄膜や熱線反射膜として利用されている<sup>1)</sup>。SnO<sub>2</sub>のバンドギャップ(約3.5 eV)が可視光のエネルギー域(約3 eV)より大きいため、価電子帯から伝導帯への励起による光吸収は300 nm以上の紫外部まで生じない。また、SnO<sub>2</sub>のキャリア濃度は図3に示したように10<sup>20</sup>個cm<sup>-3</sup>程度で金属より2けた程度小さい。このことからキャ

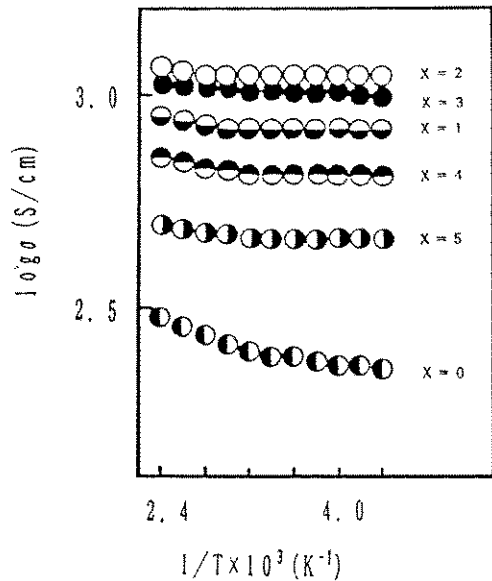


Fig. 4 Temperature dependence of conductivity in the system of (100-x)SnO<sub>2</sub>·xSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films.

りやによる可視光エネルギーの吸収があまり起こらない SnO<sub>2</sub> では、200 nm 以上の紫外線より長波長のみを反射し、可視光領域の光は都合よく透過する<sup>2)</sup>。このため、この薄膜の可視光の透過率は薄膜+石英ガラス基板で80%以上の高透過率を示した。また、この薄膜はn型半導体であり、電子のポテンシャルが高く、表面に電子親和性の強いガラス、特に酸素を吸着する。吸着した酸素は、バルクから電子を奪って陰性イオンとなり、表面堰層をますます助長する。すなわち、表面近傍の抵抗率の高い空乏層を押し広げる。一方、逆に水素等の還元性ガスによりこの酸素を除去すると、堰層の高さや幅は減少する。これらの薄膜の導電率は酸素及び水素雰囲気依存性、可逆性が観察された。この結果からこの薄膜は、透明高導電性だけでなくセンサーとしても有望と考えられた。

### 3. 高磁気記録密度を持つマグネトプランバイト薄膜<sup>19)</sup>

化学式が MFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M=Ba, Sr, Pb 等) で表わされるマグネトプランバイト型フェライトは、外部磁界により最初に磁化された向きに磁化ベクトルを保とうとするハードフェライト材料であり、永久磁石等に使用され、さらに、マイクロ波回路への応用も行なわれている。また、この磁性粉は六角板状の粒子形状で、板面に垂直な方向に磁化容易軸を持つため、現在用いられている  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの針状粒子がフィルムに平行に配向される面内磁気記録媒体に代わる高密度記録用の垂直磁気記録媒体として注目されており、実用化に向けて研究が行なわれガラス結晶化法<sup>3)</sup>、水熱合成法<sup>4)</sup>等により磁性粉末が作製されている。しかし、これらは塗布型媒体であり、非磁性の有機バインダーを含むため飽和磁化は低くなり、1 $\mu$ m以下の膜を得るのは困難である。そこで、本研究はマグネトプランバイト型フェライト (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) 結晶を含む薄膜をディップコーティング法を用いて作製し、また、Feの一部をTi, Coで置換し、磁気特性に対する添加効果を検討した。原料として各種硝酸塩を用い、溶媒としてグリセロール等を用いてゾル溶液を作製し、コーティング液とした。基板は石英ガラス板を用いた。検討

した組成は、yMO $\cdot$ (100-y)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ba, Sr, y=14.29, 15, 20, 25) 及び Ti, CO イオンで Fe を置換した MFe<sub>12-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (M=Ba, Sr), yBaO $\cdot$ (100-y)[(100-2x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\cdot$ xCoO $\cdot$ xTiO<sub>2</sub>] (y=14.29, 15, 20, 25, x=0~11.66) である。石英基板をゾル溶液にディップして作製した膜厚は、約0.08 $\mu$ mであり、ディップの繰り返し回数と膜厚には比例関係が見出された。この事から任意な膜厚を持つ薄膜の作製が可能となった。Fig.5には850 $^{\circ}$ C, 48時間熱処理した15BaO $\cdot$ 85Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20SrO $\cdot$ 80Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成の薄膜X線回析分析結果を示した。薄膜試料と従来からの固相反応法と比較すると、固相反応の場合、600 $^{\circ}$ Cでバリウムモノフェライト (BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) が生成し、これと400 $^{\circ}$ C付近で生成した  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が反応し800 $^{\circ}$ Cでバリウムヘキサフェライト (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) が生成する<sup>20)</sup> のに対して、薄膜の場合、400 $^{\circ}$ Cの熱処理で  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成し、750 $^{\circ}$ C, 5時間の熱処理でバリウムヘキサフェライト単相が得られた。この様に薄膜の場合、バリウムモノフェライトの生成を経ずに固相反応より低温でバリウムヘキサフェライトが生成し

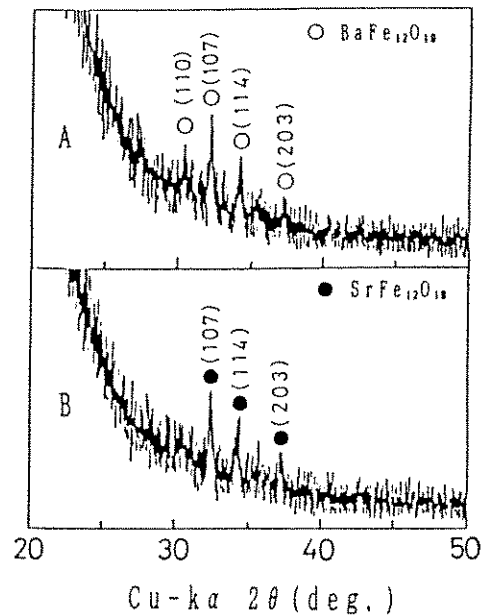


Fig. 5 X-ray diffraction patterns in the system of 15 BaO $\cdot$ 85 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film (A) and 20 SrO $\cdot$ 80Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film (B) heat-treated at 850 $^{\circ}$ C for 48h.

た。この原因は、ゾル・ゲル法が溶液からスタートするため分子オーダーで均一に混合が行なわれているためと考えられた。薄膜に於て、特徴的な性質は保磁力 (Hc) が非常に大きい事である。一般に磁壁のない粒子、つまり微粒子の磁性体の磁化の増加は回転磁化によって起こり、このとき保磁力は非常に大きくなる。得られた薄膜は熱処理温度が上昇する、つまり粒成長が進んでも保磁力が増大を示すことから、石英ガラス基板上に作製した薄膜は、単磁圧粒子から成っていると考えられた。この研究で得られた薄膜は保磁力が数千 Oe と非常に大きいため、このままでは磁気記録に適さない。したがってバリウムヘキサフェライト中の  $Fe^{3+}$  イオンの一部を  $Ti^{4+}$ ,  $Co^{2+}$  イオンで置換した薄膜について検討した。Fig. 6 は  $yBaO \cdot (100 - y)[(100 - 2x)Fe_2O_3 \cdot xTiO_2 \cdot xCoO]$  系の  $y = 15, 20, 25$  における Ti-Co 置換バリウムヘキサフェライト薄膜の Hc の変化を、Fig. 7 には飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) の変化を示す。保磁力はいずれの  $y$  においても置換量  $x$  の増加に従い減少し保磁力を 4000

Oe 以上から 200 Oe 程度まで低下させることができた。飽和磁化は  $y = 15, 20$  の場合  $x$  が増加するに従って増加し  $x = 8.33$  で最大となりその後減少した。保磁力は焼成条件等の違いにより粒径、板状比が異なるため、単純に比較できないが、Stoner-Wohlfarth の単磁圧理論によると、単磁圧粒子の磁性粉末の保磁力は次式に従う<sup>6)</sup>。

$$H_c = 0.48 \{ 2Ku / Ms - (N_{\perp} - N_{\parallel}) Ms \} \quad (1)$$

ここで Ms は飽和磁化,  $N_{\perp}$ ,  $N_{\parallel}$  は粒子の板面に垂直及び平行な方向の反磁界係数, Ku は磁気異方性定数である。バリウムヘキサフェライトの Fe を Ti, Co で同時置換すると磁気異方性定数が大きく減少し,  $x = 1.2$  でほぼゼロになることから<sup>7)</sup> 本実験で作製した薄膜の反磁界係数が一定と仮定すると、保磁力の低下は結晶磁気異方性の低下によると考えられる。しかし、飽和磁化の上昇の理由は現在明らかでない。以上の結果から、マグネトプランバイト型フェライト薄膜の結晶相は、750°C の熱処理で単相が観察され、850°C で十

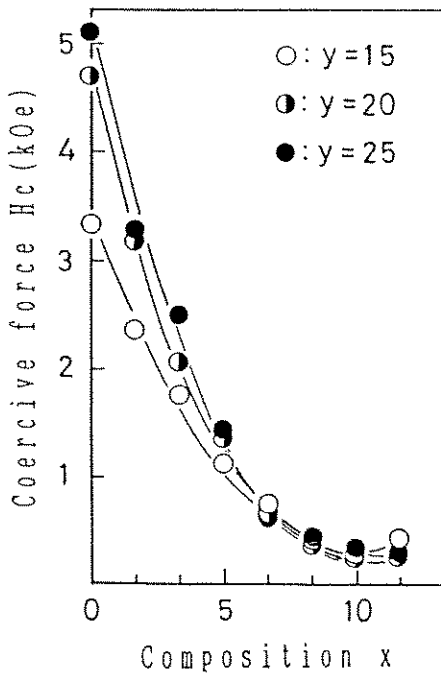


Fig. 6 Substitution effect of Ti and Co on coercive force in the system of  $yBaO \cdot (100 - y)[(100 - 2x)Fe_2O_3 \cdot xTiO_2 \cdot xCoO]$  films heat-treated at 850°C for 48h

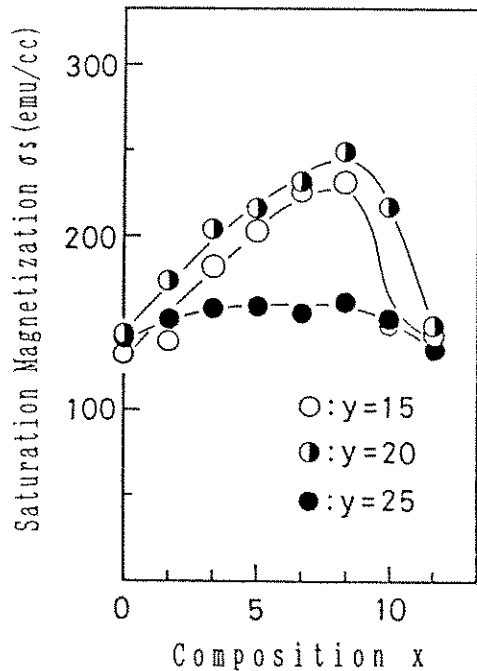


Fig. 7 Substitution effect of Ti and Co on saturation magnetization in the system of  $yBaO \cdot (100 - y)[(100 - 2x)Fe_2O_3 \cdot xTiO_2 \cdot xCoO]$  films heat-treated at 850°C for 48h.

分成長した結晶が得られた。また、Ti-Co 同時置換したバリウムフェライト薄膜の保磁力は 200 Oe から 4000 Oe 以上にわたり制御することが可能であった。薄膜の磁気ヒステリシスの角型比も非常に良好であり、高密度磁気記録媒体として有望と考えられた。

#### 4. ペロブスカイト型強誘電性 PLZT 薄膜<sup>20)</sup>

PLZT は鉛、ランタン、ジルコン、チタンの四元系複合酸化物のことで、 $Pb_{1-x}Lax(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$  の化学式で表される。このセラミックスは透過性が良好で、大きな電気光学効果<sup>21)</sup>を有することから、これを用いた画像表示装置、光記録素子、光変調器などのオプトエレクトロニクスデバイスへの応用が試みられており<sup>22)</sup>、デバイスの特性の向上あるいは集積化のために PLZT の薄膜化が不可欠になってきている。一般にペロブスカイト型



結晶薄膜の作製法としては、rfスパッタリング法、直流スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、気相成長法、液相エピタキシャル法等が用いられているが、最近、多成分系について均質性に優れているという点からゾル・ゲル法が注目されるようになって来た。これ迄、PLZT 薄膜の作製において、原料すべてアルコキシドを用いた例が見られるが、各々加水分解速度の違いのため特別な雰囲気が必要とされる。本研究では、原料として主に無機塩を用いゾル・ゲル法により PLZT 薄膜の作製を試みた。しかし、チタンの原料として適当な無機塩の入手が困難であるため金属アルコキシドを用いた。また、基板には、石英ガラス、白金、ITO 膜をスパッタコートした石英ガラスを使用した。無機塩、有機塩、アルコキシドの各種原料を検討し、原料として n-チタンブトキシド、酢酸鉛、酢酸ランタン、硝酸ジルコニル、溶媒としてトリエチレングリコールを用いてゾル溶液を調製した。この溶液に前述の基板をディップして引上げ乾燥後、熱処理して薄膜を得た。得られた薄膜は機械的な摩擦に対して剥がれない強固なものであった。Fig. 8 にコーティング回数が

薄膜の P-E ヒステリシスループの振幅依存性を示す。測定温度は 25°C、測定周波数は 200 Hz、測定回路はソーヤ・タワー回路である。この図から算出した自発分極 (Pr)、抗電界 (Ec) は、振幅 15 V の時、それぞれ 8.0 μC/cm<sup>2</sup>、20 kV/cm であった。これらの値は、rf スパッタリングによって作製された同組成の薄膜の値<sup>10)</sup>と同程度であった。PLZT が自発分極を持つ理由は、次のように考えられる。La<sup>3+</sup> は A サイトの Pb<sup>2+</sup> を部分的に置換

したもので格子コーナーに位置する。Pb<sup>2+</sup> イオン、La<sup>3+</sup> イオン及び酸素イオンのイオン半径 (La: 1.22 Å, Pb<sup>2+</sup>: 1.32 Å, O<sup>2-</sup>: 1.40 Å) はほぼ等しく、これらはともに格子定数が約 4 Å の面心立方配列を形成する。ペロブスカイトの立方体格子の中心に位置する 8 面体配位の B<sup>4+</sup> イオンに相当する Ti<sup>4+</sup> (0.68 Å) 及び Zr<sup>4+</sup> (0.82 Å) は、イオン半径が Pb<sup>2+</sup> イオンと酸素イオンに比べ小さいために C 軸方向に僅かに変位して位置している。したがって電氣的に正負のずれを生じ電気双極子となり自発分極を持つようになる。薄膜の透過率は、各組成とも 60% 以上を示し、吸収端は各組成とも 344 nm 付近であった。以上からこれらの薄膜は、オプトエレクトロニクスデバイス素子として充分期待できると考えられ、現在、検討中である。

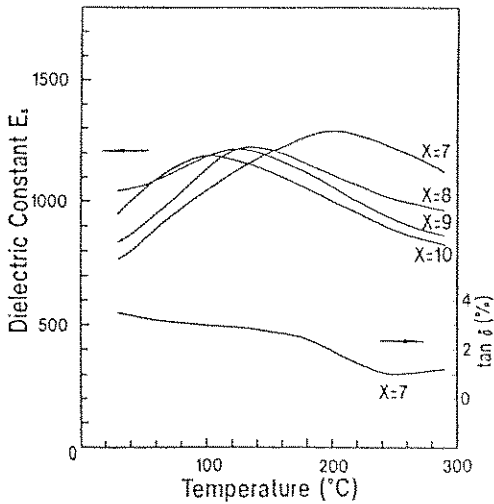
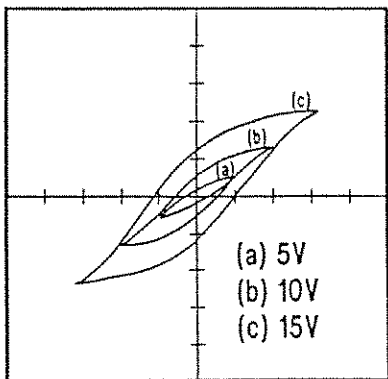


Fig. 9 Temperature dependence of dielectric constant and  $\tan \delta$  of PLZT ( $x/65/35$ ) films on platinum substrates.

## 5. 高い磁気光学効果を示す Bi: YIG ガーネット型フェライト系薄膜

比較的大きなイオン半径を持った 3 個の希土類酸化物 ( $R_2O_3$ ) と  $Fe_2O_3$  で構成されるガーネット型フェライトは、 $R_3Fe_5O_{12}$  組成または YIG と表わされ、外部磁界の微小な変化に対し敏感に反応するソフトフェライト材料であるが、最近、磁気光学効果を持つセラミックスとして非常に注目されるようになって来た。磁気光学特性の 1 つにファラデー効果がある。これは偏光方向が 45 度異なる 2 つの偏光素子の間に、永久磁石によって磁化されたファラデー回転子 (Bi: YIG 等) が配置されている。入射光が偏光子を通過後、ファラデー回転子で磁化方向に対応し 45 度偏光面が回転することにより、偏光子と 45 度偏光方向が異なる検光子をほぼ無損失で通過する。この時、磁化の方向と光の進入方向が同一で偏光面の回転方向が光の入射方向から見て右向きの時を +、左向きの時を - と定めている<sup>12)</sup>。ガーネット型フェライトが注目されるのは、立方晶系で複屈折を起こさず可視領域において大きな透光性を示し、光アイソレータ<sup>13)</sup>、光スイッチング、磁気センサー等の応用が考えられるからである。従来、この希土類鉄ガーネット薄膜の作製には、主としてフラックス中に単結晶ガーネット基板を導入し、単結晶基板上に



Vertical scale : 6.4 μC/cm<sup>2</sup>/div  
Horizontal scale : 20 kV/cm/div

Fig. 10 P-E hysteresis loop of PLZT (7/65/35) films (2.5 μm in thick) on platinum substrate heat-treated at 800°C

結晶を育成させる液相エピタキシャル (LPE) 法が用いられてきた<sup>14-16)</sup>。このLPE法は良質な単結晶が得られるかわりに単結晶育成に高度な技術を必要とし、育成装置が高価なためコスト面での難点を持っている。そこで、多成分系でも容易に作製可能なゾル・ゲル法を用いたディップコーティングから薄膜の作製を試みた。検討した組成は、 $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) 薄膜<sup>17)</sup>、Yの一部をBiで置換した  $Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ (Bi; YIG) 薄膜<sup>17)</sup>、さらに、Feの一部をAlで置換した  $Bi_xY_{3-x}Fe_{5-y}Al_yO_{12}$ (Bi, Al; YIG) 薄膜の3種類である。原料として各種硝酸塩を用い、これにエチレングリコール等の溶媒を加えて溶解させ、コーティング溶液を作製した。基板として透明石英ガラス或いはガドリニウムガリウム単結晶基板 (GGG) を用い、これらの基板をコーティング溶液に浸漬し、一定速度で引き上げ薄膜を付け、乾燥後、700~800°Cで熱処理することにより前述の3種類のセラミックス薄膜試料を得た。3種類の薄膜中YにBiを置換したのは、ファラデー回転角を増大させるため、さらに、Feの一部をAlで置換したのは、垂直磁化膜を得るためである。Bi; YIGについてGGG基板を用いて検討した結果、GGG基板の422面に配向した膜が得られ、Yに対するBi置換量が1.8すなわち  $Bi_{1.8}Y_{2.2}Fe_5O_{12}$  組成迄格子常数が直線性を示し、薄膜の垂直及び面内方向に磁場を印加して

測定したヒステリシスループからの角型比が3以上の良質な磁化膜が得られた。測定したファラデー回転角を Fig. 11 に示す。膜厚は0.44 $\mu$ mであり1 $\mu$ mの膜厚にすると約45.4度が得られることから、光磁気効果への材料として充分可能と考えられた。Bi; YIG 薄膜の特性をさらに向上させるためFeの一部をAlで置換した  $Bi_xY_{3-x}Fe_{5-y}Al_yO_{12}$  組成について検討した結果を Fig. 12 に示

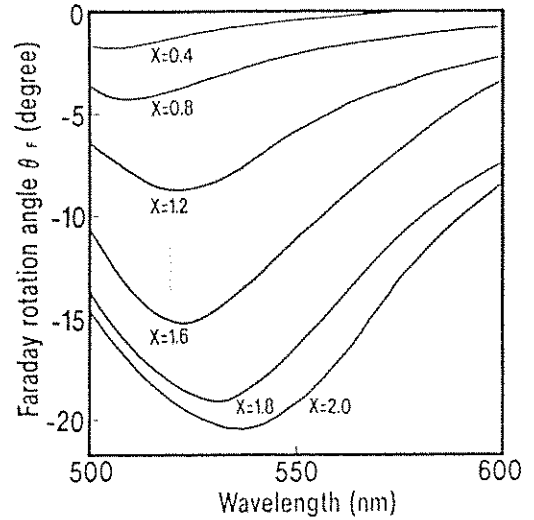


Fig. 11 Faraday rotation angle of  $Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$  system films on GGG substrate dependent on wavelength. (heat-treated at 650-750°C for 2 hr.)

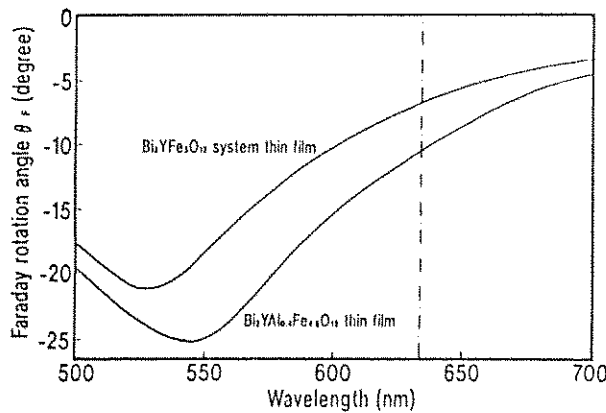


Fig. 12 Faraday rotation angle of  $Bi_2YAl_{0.4}Fe_{4.6}O_{12}$  system film on GGG substrate. (heat-treated at 650°C for 2 hr.)



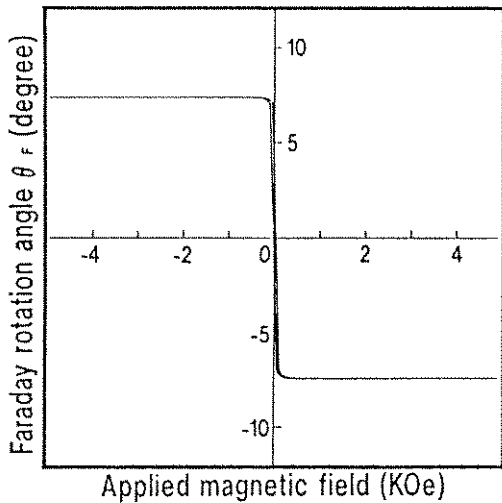


Fig. 13 Faraday hysteresis loop of  $\text{BiY}_2\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{4.8}\text{O}_{12}$  system film on GGG substrate. (heat-treated at  $650^\circ\text{C}$  for 2 hr.)

す。これは Bi 置換量が  $x=2.0$ , Al 置換量が  $y=0.4$  で  $650^\circ\text{C}$ , 2 時間の熱処理によって得られた薄膜である。膜厚は  $0.44\mu\text{m}$  であり、膜厚がディップ回数に正確に比例することから、 $1\mu\text{m}$  の膜厚では約  $56.8$  度のものが得られる。また、Fig. 13 には同組成のファラデーヒステリシスループを示した。角型性は非常に良好である。光アイソレータが LAN や加入者系ネットワークに広く適用されるためには、低価格化が実現されなければならない。ゾル・ゲル法からの成膜化は、低価格化の面で充分可能と考えられる。

#### おわりに

我々が研究しているゾル・ゲル法から作製した薄膜の一部を紹介させて頂いた。我々が行っているゾル・ゲル法は、薄膜化の場合、原料として無機塩、有機塩等を用い、出来るだけアルコキシドを使用しないという考えに立っている。この理由は、高価で扱い難いアルコキシド類よりも最終的な物性面でより有利であると考えられるからである。溶媒を工夫することにより、どの様な多成分系、蒸発性の成分を含むものでも仕込んだ原料と最終の薄膜の成分が違わないものが出来ると考えている。電子材料のみならずオプトセラミックス

材料としてもゾル・ゲル法からの薄膜が大いに利用される事を願って筆を置く。

#### 参考文献

- 1) 田村成敬, 東芝レビュー, **36**, 756-59 (1981)
- 2) 電気化学協会編「新しい電気化学」培風館 (1986) p. 189
- 3) O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama, IEEE Trans. Mag. Mag-18, [6] 1922-25 (1982)
- 4) 三浦洋, 橋本和生, 木村隆幸, 大段恭二, 電気通信学会技術研究報告, **85** [201] 29-32 (1985)
- 5) K. Takahashi, F. Kanamaru et. al., J. Non-Cryst. Solids, **42**, 157-60 (1980)
- 6) W. C. Stoner and W. P. Wohlfarth, Phil. Trans. Roy. Soc., **240**, 599-605 (1948)
- 7) 近角聡信, 太田恵造, “磁性体ハンドブック” 朝倉書店 (1975) p. 638-46.
- 8) G. H. Haerting and C. E. Land, J. Amer. Ceram. Soc., **54**, 1-10 (1971)
- 9) C. E. Land and Thacher. Proc. IEEE, **57**, 751-768 (1969)
- 10) T. Nakagawa, J. Yamaguchi, T. Usuki, Y. Matui, M. Okuyama and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys., **1**, [5] 897-902 (1979)
- 11) 宮内克巳, 戸田堯三, オプトセラミックス, (1984) p. 33.
- 12) 佐藤勝昭, 現代人の物理, 朝倉書店 (1988) p. 5-14.
- 13) T. Tamaki, H. Kaneda and N. Kawamura, J. Appl. Phys., **70**, [8] 1 (1991)
- 14) H. G. Warren and P. Chairperson, J. Appl. Phys., **53**, [3] 2478 (1982)
- 15) M. Gomi, T. Tanida and T. Abe, J. Appl. Phys., **57**, 3888 (1985)
- 16) P. Hansen, K. Witter and W. Torksdorf, Phys. Rev., **55**, 1052 (1984)
- 17) T. Tsuchiya, T. Sei and H. Kanda, J. Non-Cryst. Solids., in press.
- 18) 土谷敏雄, 小泉淳, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98** [9] 1011-16 (1990)
- 19) 土谷敏雄, 山城一秀, J. D. Mackenzie, 同上,

97 [9] 916-22 (1989)

- 20) T. Kawano, T. Sei and T. Tsuchiya, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, [9 B] 2178-2181 (1991)

[筆者紹介]



土谷 敏雄 (つちや としお)

1959年 東京理科大学大学院博士課程終了

1959～ 東京理科大学理工学部

1988年 工業化学科助手、講師、助教授、教授

この間、

1983～ 米国カリフォルニア大学 客員研究員

1988年3月 東京理科大学基礎工学部材料工学科教授、現在に至る。

[連絡先]

〒278 千葉県野田市山崎2641

TEL 0471-24-1501

Abstract

The dip-coating method from sol-gel process is a very simple film synthesizing method in which a specified substrate is dipped in uniform solution (sol), is withdrawn from the solution, dried, and heat-treated. With this method, films with a uniform composition can be obtained even in multicomponent systems since the materials are mixed in the solution state, and coating can be applied to large and intricately shaped objects. Although many types of functional films with various electrical, magnetic, and optical properties have been obtained by this method. In this report, thin films containing fluorine dope  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  system, magnetoplumbite type ferrite, PLZT, magneto-optical effect were prepared by sol-gel process, and the each properties of film obtained were investigated.