

Large Sized MnZn Ferrite Single Crystals for Magnetic Heads of VTR



永田 俊郎
Shunro Nagata

川鉄鉱業(株)
技術研究所 課長・
工博



松崎 茂則
Shigenori Matsusaki

川鉄鉱業(株)
千葉製造所機能素材製
造部 課長



越前谷 一彦
Kazuhiko Echizenya

技術研究所
鉄粉磁性材料研究部門
主任研究員(課長補)

要旨

川鉄鉱業(株)は、従来から単結晶育成に利用されている3分割制御縦型ブリッジマン炉を改良することと、育成条件を最適化することにより、VTR用磁気ヘッド材料であるMnZnフェライト単結晶において、26kgという従来結晶の7倍強の重量を持ち、 $\phi 110\text{ mm} \times 580\text{ mm}$ 長という大型サイズの単結晶育成技術を開発した。育成された単結晶は、ほぼ結晶全域にわたり、組成変動が $\pm 0.5\text{ mol\%}$ 以内という組成均一性を持ち、クラックの発生もほとんど見られないという特徴を持つ。本報告では、大型MnZnフェライト単結晶の開発過程において問題となった、成長方向の組成変動とクラックの発生の抑制について述べる。

Synopsis:

Kawatetsu Mining Co., Ltd. has developed large sized MnZn ferrite single crystals mainly used as the magnetic heads of video tape recorders, by innovating the structure of the 3-heater-zone vertical Bridgman furnace and by optimizing crystal-growth conditions. The weight of a single crystal is 26 kg, which is 110 mm in diameter and 580 mm in length, approximately 7 times as heavy as those conventionally supplied. The distinctive features of the developed MnZn ferrite single crystal are the uniformity of the composition within $\pm 0.5\text{ mol\%}$, and almost free of cracks along the full length of the crystal. In this report, the control of the variation of the composition along the growth direction and the suppression of cracks, which were main problems to have been overcome during the development, are described.

1 緒 言

MnZn フェライト単結晶は、 MnO 、 ZnO と Fe_2O_3 からなる3系の酸化物単結晶である。この単結晶は磁気特性および耐摩耗性に優れているため、主にVTRの磁気ヘッド材料として使用されている。単結晶育成方法としては、一般的にるつぼ内で融液を固化させるブリッジマン法が用いられている。しかし、育成速度が数mm/hと小さいために育成期間が長く、生産性が低いことが難点である。

川鉄鉱業(株)では、生産性を向上させるべく、単結晶の大型化の開発に取り組んだ。その開発過程において問題となったのは、成長方向の組成変動とクラックの発生である。結晶中の組成変動は、単結晶の長尺化において歩留まり低下の原因となり、効果を低減させる可能性がある。これは、磁気ヘッド用材料として最も重要視される磁気特性が組成で決定されるため¹⁾、結晶中の組成ずれが最終製品である磁気ヘッド特性のパラッキへ直接影響し、製品歩留まりの低下を招くからである。また、結晶中のクラックの発生は、所定形状の製品切り出しが不可能となるため、歩留まりを悪化させる。したがって、これらの問題を解決しなければ、単結晶を大型化しても歩留まりが悪く、生産性は向上しない。我々は、上記の問題を解決することにより、 $\pm 0.5\text{ mol\%}$ の組成均一性を持ちクラックのほ

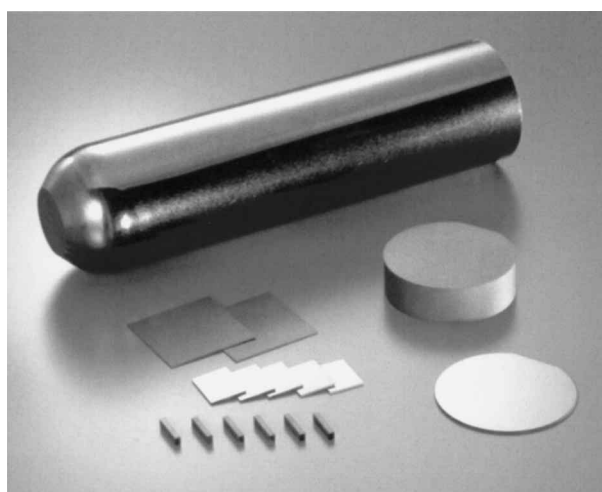


Photo 1 MnZn ferrite single crystal of $\phi 110 \times L 580\text{ mm}$ and cut pieces from the single crystal

とどない $\phi 110\text{ mm} \times L 580\text{ mm}$ という MnZn フェライト大型単結晶の育成を可能とし、現在安定的に工場生産を行っている(Photo 1)。本論文では、組成変動とクラックの防止方法について述べる。

* 平成14年4月5日原稿受付

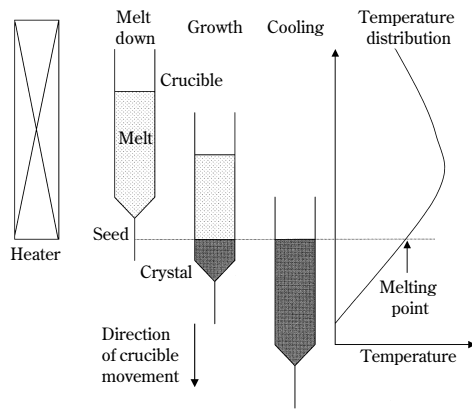


Fig. 1 Schematic drawing of crystal growing process by the Bridgman method

2 ブリッジマン法の原理

ブリッジマン法は、るつぼ内で融解した原料を一方向凝固させる単結晶育成方法である。結晶形状は、るつぼの形状で定まるため、形状制御が不要であり、比較的容易に大型の単結晶が得られるという特徴がある。

縦型ブリッジマン法の概略を Fig. 1 に示す。はじめに、育成炉のヒーター出力を制御して、炉内に原料の融点以上となる高温部と下方に向かって温度が低くなるような温度勾配部をつくり、原料および種結晶を装填したるつぼを所定の位置で保持する。これによりるつぼ内の原料および種結晶の一部が融解する。この時、たとえば、温度が高すぎるとるつぼの破断、また、低すぎると種結晶の融解不良による多結晶化などの問題が発生するため、温度制御は非常に重要である。その後、るつぼを適切な速度で降下させると、融点に相当する温度に到達した原料融液がるつぼ内で順次固化する。最初に固化する位置に種結晶と呼ばれる単結晶が存在するため、固化した結晶は種結晶と同じ方位を持った単結晶となる。つまり、種結晶を起点として、下方から単結晶が成長することとなる。このとき、るつぼ降下速度をむやみに大きくすると、多結晶化してしまう。るつぼ内の融液がすべて結晶化した後、所定の降下速度で室温まで冷却して、育成終了となる。MnZn フェライト単結晶の一般的な育成条件としては、育成速度が数から数十 mm/h で、冷却速度が数十 °C/h 程度である。原料にはあらかじめ所定の組成に調合して焼成した MnZn フェライト焼結体を使用する。またこの材料の融点は 1600°C 以上と高温であるため、Pt 製または Pt-Rh 製のるつぼが使用される。

3 組成の均一化

MnZn フェライトは、大きく 2 つに分けると MnFe_2O_4 と ZnFe_2O_4 の全率固溶体と考えられる。MnZn フェライトの状態図を Fig. 2 に示す²⁾。この図から分かるように、ある温度における固相線および液相線が交わる組成を見ると、固相線との交点は、液相線との交点より、 ZnFe_2O_4 側にずれる。このことは、ある融液組成より結晶を析出させた場合、その融液組成より ZnFe_2O_4 成分が多い (MnFe_2O_4 成分が少ない) 結晶が析出することを意味する。さらに連続して単結晶を育成していくと、 ZnFe_2O_4 成分が単結晶として融液からより多く析出していくため、残った融液は ZnFe_2O_4 成分の少ない組成へと徐々に変化していく。結果として、単結晶の組成は

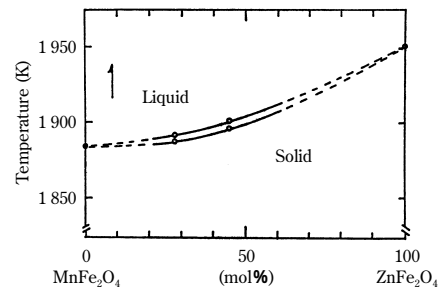


Fig. 2 Pseudo-binary system of MnFe_2O_4 - ZnFe_2O_4 ²⁾

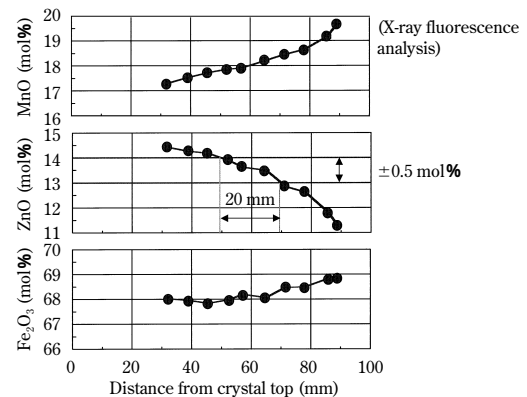


Fig. 3 Longitudinal distributions of MnO, ZnO and Fe_2O_3 in a crystal grown by the conventional Bridgman method

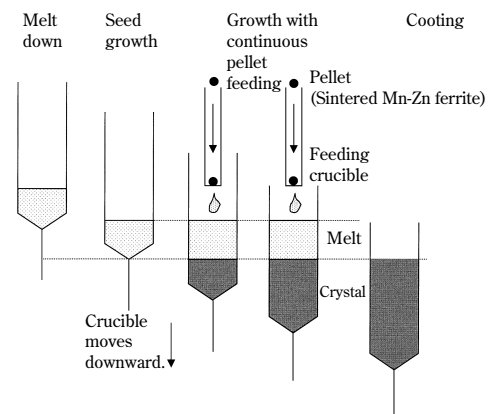


Fig. 4 Schematic drawing of the crystal growth process by the Bridgman method with pellet feeding

育成とともに、 ZnFe_2O_4 が減少し、 MnFe_2O_4 が増加するように変化する。これを 3 成分系で考えると、結晶の成長方向で MnO が増加し、ZnO が減少することになる。本材料の実用組成は Fe_2O_3 組成が 50 mol% よりも過剰に含まれているため、結晶中の Mn あるいは Zn サイトにも Fe が存在する。これにより上記の組成変化にもなって Fe_2O_3 組成も連続的に変化することとなる。

一例として、通常のブリッジマン法により育成した MnZn フェライト単結晶の 3 成分の成長方向組成分布を Fig. 3 に示す。3 成分とも、育成とともに組成が変化し、ZnO においては 20 mm の間に約 1 mol% も変化している。

上記の組成変化を抑える方法として、滴下育成法が提案され実用化されている³⁾。滴下育成法の原理を Fig. 4 に示す。るつぼを降下させて単結晶育成を行っている間、原料ペレット (MnZn フェライ

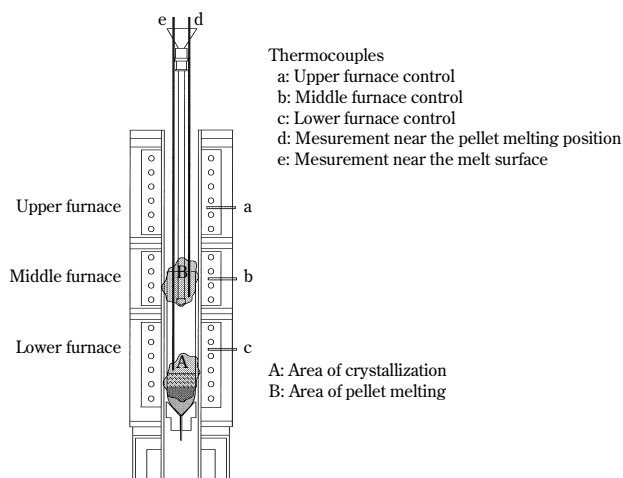


Fig. 5 Schematic drawing of the cross-section of the modified Bridgman furnace

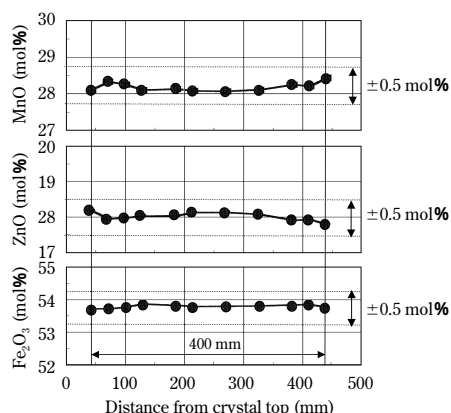


Fig. 6 Longitudinal distributions of MnO, ZnO and Fe_2O_3 in a crystal grown by the modified Bridgman method with pellet feeding

ト焼結体)を、炉頂より炉内の結晶育成用つば上部に設置された滴下るつば内へ一定の間隔で連続的に投入する。ペレットは滴下るつば内で融けて液滴となり、結晶育成用つば内の融液上へ滴下する。原料ペレットの供給速度を育成用つば降下速度すなわち単結晶育成速度と同期させ、かつ、液層から単結晶として析出する組成が一定となるように供給するペレットの組成を適切に選ぶ。このことにより、るつば内の液層厚と液層組成を常に一定となるように保つことができる。その結果、ペレットを投入しながらるつばを降下させる滴下育成を連続して行うことで、組成が均一で長尺の単結晶育成が可能となる。しかし、実際の結晶育成においてこの原理にしたがい単純に滴下操作を行っただけでは結晶の組成が均一にはならない。その原因としては、結晶育成中の炉内温度の変動が考えられる。すなわち縦型管状炉内で結晶育成を行った場合、ヒーター温度を一定に保ったままでは結晶の成長により炉内の温度が変動する。このため、固液界面位置が徐々に変化し上述のバランスが崩れ、析出する結晶組成を一定に保つことが難しくなる。この温度変動は、結晶を大型化することでより顕著になる。川鉄鉱業(株)では、この問題の解決策として、3分割の管状炉を使用した独自の炉内温度制御方法を考案した。Fig. 5に概略図を示す。結晶育成中に炉頂より炉内へ2本の熱電対を挿入する。1本は育成用つば融液直上へ、もう1本は滴下るつば近傍へ挿入し、下段炉と中段炉の制御をこれらの炉

内温度測定結果を用いて直接制御する。この結果、結晶育成中の炉内温度変動が抑制でき、育成するつば内の融液層の厚みを一定に保つとともに、滴下るつば内での原料ペレットの融解挙動を安定化させることが可能となった。

Fig. 6は、改良した滴下育成法により育成した結晶の3成分組成の結晶成長方向分布である。MnO、ZnO および Fe_2O_3 とともに、長さ 500 mm の単結晶のすべての位置で組成変動が $\pm 0.5 \text{ mol\%}$ に抑えられているのが分かる。上に述べた滴下育成法の確立により、組成均一な単結晶の安定育成が可能となった。

4 クラック発生の抑制

110 mm ϕ という大口径の MnZn フェライト単結晶の開発過程において、結晶中に多数のクラックが発生するという問題が生じた。Fig. 7は、クラックが発生した単結晶の観察結果の一例である。単結晶表面および輪切り断面の外周部に多くのクラックが発生している。

結晶中に発生するクラックの原因としては、熱応力が考えられる。これまでも $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 単結晶の例として、結晶径が大きくなるにしたがって、半径方向の熱応力が大きくなり、クラックが発生しやすくなるという報告がある⁴⁾。そこで、簡易な熱応力計算により、実際の MnZn フェライト単結晶の育成条件における熱応力を推定した。熱応力計算の概略を以下に示す。育成後の単結晶が炉内に置かれている状態を考える。Fig. 8(a)は、計算に使用した炉内の温度分布の一例である(結晶長 200 mm の範囲)。実際の炉内温度分

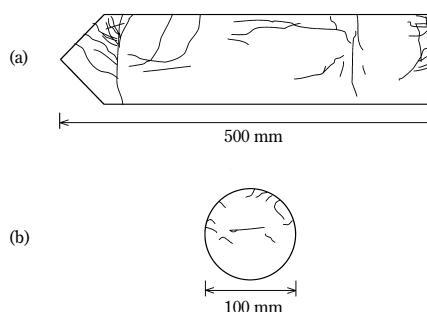


Fig. 7 Schematic illustrations of cracks on (a) as-grown crystal surface and (b) as-cut crystal surface

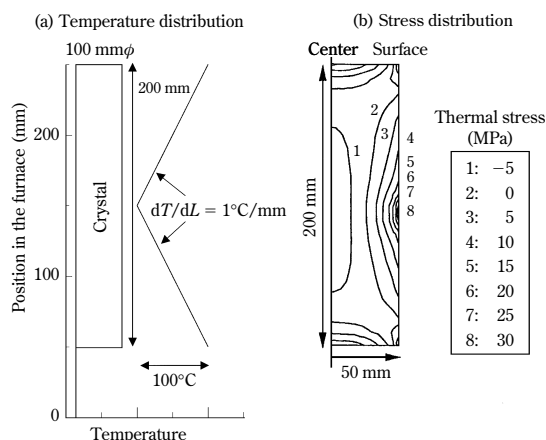


Fig. 8 (a) Temperature distribution used for thermal stress calculations, and (b) Calculated thermal stress distribution in a crystal

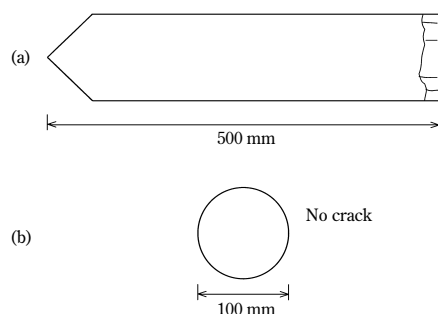


Fig. 9 Schematic illustrations of cracks on (a) the crystal surface and (b) cut surface of the crystal grown under the modified temperature distribution condition

布は計算を簡略化するため直線近似している。炉内の軸方向の中心部分で温度が低く、温度分布にくびれた部分が現れているのが特徴である。この状態から、炉内温度全体を一定速度で冷却した時の結晶内温度分布を計算し、その温度分布から熱応力を算出した。熱応力分布の計算結果を Fig. 8 (b) に示す。応力分布は半径方向に対称であるため、結晶を縦割りにした半分の領域のみを示す。熱応力が最も大きい場所は、軸方向の中心の結晶表面であることが分かる。この位置は、Fig. 8 (a) で示した温度くびれ部に対応している。したがって、温度くびれ部で発生する大きな熱応力により、単結晶中

にクラックが発生している可能性があるといえる。

上記の熱応力計算結果に基づいて、熱応力が低減できるように温度分布を改善してクラック抑制のための育成実験を行った。その単結晶のクラック観察結果が Fig. 9 である。結晶後端側の約 20 mm の領域に残留融液の大幅な組成変化が原因と見られるクラックが残るだけで、その他の領域では表面および輪切り断面のいずれにもクラックのない単結晶が得られた。これらの知見から、クラックの発生には熱応力が影響しており、熱応力を緩和するための炉内温度分布の改善により、最終的には $\phi 110 \text{ mm} \times L 580 \text{ mm}$ の MnZn フェライト単結晶において後端側のわずかな領域を除いて、クラック発生のしない状態での育成が可能となった。

5 結 言

MnZn フェライト大型単結晶の開発を進めたところ、組成の不均一化とクラックの発生という歩留まり低下を招く問題が生じた。それぞれ、組成均一化のための滴下育成法の改良と熱応力に着目したクラック抑制方法を確立したことで、 $\pm 0.5 \text{ mol\%}$ という均一な組成を持ち、かつ、クラックのほとんどないという優れた品質の $\phi 110 \text{ mm} \times L 580 \text{ mm}$ の大型 MnZn フェライト単結晶の育成が可能となった。この結果、MnZn フェライト単結晶の生産性および歩留まりを大幅に向上することができた。

参 考 文 献

- 1) Th. J. Barben and D. J. Perduijn: Ferrites, Proc. of the Int. Conf., Japan, (1980), 722-725
- 2) J. C. Brice: *J. Crystal Growth*, **42**(1977), 427-430
- 3) (株)フューテックファーマス: 特願昭 57-63911
- 4) T. Iimura, T. Shinohara, and M. Kudo: Ferrites, Proc. of the Int. Conf., Japan, (1980), 726-728