β -ジケトン金属錯体を原料に用いた CVD 法による $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系酸化物薄膜の合成

相沢正信・小林千尋・山根久典*・平井敏雄*

東陶機器(株)基礎研究所, 253 茅ヶ崎市本村 2-8-1

*東北大学金属材料研究所, 980 仙台市青葉区片平 2-1-1

Preparation of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Films by CVD Using β -Diketone Metal Chelates

Masanobu AIZAWA, Chihiro KOBAYASHI, Hisanori YAMANE* and Toshio HIRAI*

R&D Division, TOTO Ltd., 2-8-1, Honson, Chigasaki-shi 253

*Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi 980

[Received May 22, 1992; Accepted September 22, 1992]

Films in the system $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ were prepared at 600° to 1000°C by chemical vapor deposition using β -diketone chelates of Zr and Y and O_2 . The films having Y_2O_3 contents from 2 to 12% were obtained at various evaporation temperatures of the sources. The films containing less than 3 mol% Y_2O_3 were composed of cubic and tetragonal phases. The films containing more than 3 mol% Y_2O_3 had a cubic crystal structure. The lattice parameter of the cubic phase increased from 5.11 to 5.16 Å with increasing Y_2O_3 content. The deposition rates of the cubic-phase films at 620° and 660°C were 1.8 and 9.0 $\mu\text{m/h}$, respectively. The film deposited at 660°C was composed of randomly oriented fine grains. Dendritic structures were observed for the films deposited above 660°C. The films exhibited a crystallographic orientation of (100) parallel to the substrate plane.

Key-words: Film, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, YSZ, β -diketone metal chelates, CVD, Cubic phase, Crystallographic orientation

1. 緒 言

酸化ジルコニウム (ZrO_2) に酸化イットリウム (Y_2O_3) が固溶した立方晶イットリア安定化ジルコニア (YSZ) は、優れた酸素イオン伝導性を有することから、酸素センサー、固体電解質型燃料電池、酸素分離膜などとして利用されている¹⁾。これらの用途においては、YSZ の薄膜化が重要な技術課題となっている。

薄膜化技術としては、物理蒸着 (PVD) 法、化学気相析出 (CVD) 法、溶射法、溶液塗布熱分解法などがある。なかでも CVD 法は組成制御が容易で緻密な薄膜が得られ、量産にも適した方法として知られている²⁾。

CVD 法による ZrO_2 膜や安定化 ZrO_2 膜の合成において、原料としては ZrCl_4 や YCl_3 などのハロゲン化物^{3)~8)} のほかに、金属アルコキシド^{9)~11)} や β -ジケトン金属錯体^{12)~19)} などの金属有機化合物 (metalorganic compound) が利用されている。これらの原料のうちハロゲン化物を用いた場合、ハロゲン化物は吸湿性が強く変質しやすいこと、CVD に必要な原料の蒸気圧を得るために 300°~900°C の高い気化温度が必要なことや、副生成物として HCl や Cl_2

などの腐食性ガスが発生し、これらのガスにより薄膜や基板及び装置が腐食しやすいことなどの欠点がある。一方、ハロゲン元素を含まない金属有機化合物である Zr や Y の β -ジケトン金属錯体は大気中の取り扱いでも変質が少なく、比較的高い蒸気圧を有する。また、分解後の主な副生成物は炭化水素化合物、 CO_2 , H_2O などで腐食性のガスは発生しない。

β -ジケトン金属錯体原料を用いた CVD 法によって、 ZrO_2 ^{12)~15)} のほか $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系^{16)~18)} や $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 系¹⁹⁾ の膜の作製が報告されている。このうち $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の CVD に関しては、Ding-kun らはプラズマ CVD 法を用い、Y と Zr 原料を混合することによって Y/(Zr+Y) モル比が 10 から 56% の無配向 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系膜を作製した¹⁸⁾。それ以外には $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の膜組成の制御に関する報告はなく、また膜組成と結晶相との関係などは明らかにされていない。

本研究では、Zr 及び Y の β -ジケトン金属錯体及び酸素ガスを原料とした CVD 法により $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系酸化物膜の作製を行い、おのおのの原料気化温度を調節することによって膜組成の制御を試みるとともに、膜組成と結晶相との関係及び析出温度と膜組織の関係を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

原料に用いた β -ジケトン金属錯体は、Zr 及び Y の DPM 錯体 ($\text{Zr}(\text{DPM})_4$, $\text{Y}(\text{DPM})_3$; DPM: dipivaloyl-methanato, $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{O}_2$, (トリケミカル研究所製)) であった。本実験に用いた CVD 炉は横型外熱式であった。図 1 に CVD 装置の概略を示す。 $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ 及び $\text{Y}(\text{DPM})_3$ の気化量と基板上の析出量との関係を調べる実験では、おのおの原料を白金製のポートに入れ気化器 A を用いて気化させた。 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系膜の作製では気化器 A と B の部分にそれぞれ $\text{Y}(\text{DPM})_3$ と $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ を入れたポートを置いた。

実験条件を表 1 に示す。 $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ と $\text{Y}(\text{DPM})_3$ の原料気化温度 (T_e) は、それぞれ 160°~180°C と 130°~160°C 範囲で設定された。キャリアーガスに Ar (99.99%)

Fig. 1. Schematic diagram of the CVD apparatus for preparation of ZrO_2 , Y_2O_3 and ZrO_2 - Y_2O_3 thin films.

Table 1. CVD conditions for preparation of ZrO_2 , Y_2O_3 and ZrO_2 - Y_2O_3 thin films.

Evaporation Temperature (T_e)	
Zr(DPM)_4	$160^\circ \sim 180^\circ \text{C}$
Y(DPM)_3	$130^\circ \sim 160^\circ \text{C}$
Carrier Gas (Ar) Flow Rate	
Zr(DPM)_4	100 ml/min
Y(DPM)_3	100 ml/min
Oxidation Gas (O_2) Flow Rate	
	100 ml/min
Total Gas Pressure	
	10 Torr
Deposition Temperature (T_{dep})	
	$600^\circ \sim 1000^\circ \text{C}$
Deposition Time	
	0.5 ~ 1.0 h

を、酸化ガスに O_2 (99.99%) を用いた。基板は熔融石英ガラス ($10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$) である。基板の脇に挿入したアルメル-クロメル熱電対で測定した温度を析出温度 (T_{dep}) とした。 T_{dep} は $600^\circ \sim 1000^\circ \text{C}$ とした。炉内全ガス圧力は

10 Torr とした。

合成した試料の膜厚は、基板の一部を白金でマスクしたところと膜表面との段差を触針式膜厚計 (Talystep, Rank Taylor Hobson Ltd. 製) を用いて測定した。原料の気化速度は、原料の重量減少量より算出した。線源に Ni フィルターを通した $\text{Cu K}\alpha$ を用いた X 線回折 (XRD) 法により膜の結晶相の同定を行った (日本電子製, DS-GO-S)。膜の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製 S-800, MSM-4) で観察した。膜組成は、 Y_2O_3 を 6 mol% 及び 8 mol% 含む ZrO_2 共沈原料 (第一稀元素化学工業製) から作製された焼結体を標準試料とし、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (EDX: 堀場製作所製, EMAX-300) を用いて分析された。

3. 結果と考察

3.1 原料気化温度と気化速度

図 2 に Zr(DPM)_4 の気化速度と原料気化温度及び $T_{\text{dep}} = 700^\circ \text{C}$ で基板上に析出した膜の成膜速度との関係を示す。原料気化速度の対数は絶対温度の逆数に対してほぼ直線関係を示した。各原料気化温度で得られた膜は、XRD の結果より (010) 面が基板面に平行に優先配向した単斜晶 ZrO_2 であることが分かった。 ZrO_2 膜の析出速度も原料気化温度の上昇とともに大きくなった。

図 3 に示すように、 Y(DPM)_3 についても Zr(DPM)_4 と同様の関係がみられた。得られた膜は (100) 面が基板面に平行に優先配向した Y_2O_3 で、析出速度は原料気化温度の上昇とともに増加した。

これらの結果から、 Zr(DPM)_4 及び Y(DPM)_3 の原料気化温度により ZrO_2 膜と Y_2O_3 膜それぞれの析出量が制御できることが明らかになった。

3.2 Y_2O_3 含有量と結晶相

図 4 には $T_{\text{dep}} = 700^\circ \text{C}$ と 1000°C の各温度において、種々の Y(DPM)_3 と Zr(DPM)_4 の原料気化速度の比と得られた ZrO_2 - Y_2O_3 系膜中の Y_2O_3 含有量 (mol%) との関係を示す。

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 2. Evaporation rate of Zr(DPM)_4 and the deposition rate of ZrO_2 films at $T_{\text{dep}} = 700^\circ \text{C}$ as a function of evaporation temperature.

Fig. 3. Evaporation rate of Y(DPM)_3 and the deposition rate of Y_2O_3 films at $T_{\text{dep}} = 700^\circ \text{C}$ as a function of evaporation temperature.

Fig. 4. Relationship between Y_2O_3 content and the ratio (Y/Zr) of evaporation rate at the deposition temperatures of 700° and 1000°C .

示す。原料気化速度比と Y_2O_3 含有量はほぼ比例関係にあり、同一原料気化速度比では 1000°C の方が Y_2O_3 が多く含まれていた。 Y_2O_3 を 3 mol% 以上含む膜は立方晶で、それ以下では立方晶と正方晶及び単斜晶の混相であった。

Y_2O_3 を 3 mol% 以上含む立方晶単相の膜について、格子定数と Y_2O_3 固溶量との関係を図 5 に示す。図中には、EDX 分析の標準試料に用いた ZrO_2 -6 mol% Y_2O_3 及び ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 焼結体で測定された値を併せて示した。いずれの T_{dep} で得られた膜ともほぼ同一の関係を示し、 Y_2O_3 固溶量の増加とともに格子定数は $5.11\text{\AA}$ から $5.16\text{\AA}$ まで増大した。

伊藤らは Zr のアルコキシドと Mg の β -ジケトン錯体を原料に用い析出温度 $450^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ において ZrO_2 -MgO 系膜を作製したところ、MgO が 8 mol% 以上で立方晶安定化膜が得られることを報告した¹⁹⁾。この立方晶の MgO 固溶領域の下限濃度は、報告されている MgO-ZrO₂ 状態図によると約 2000°C での下限領域に対応することが指摘された。本実験の結果でも、Stubican らが報告した状態図によると²⁰⁾、 Y_2O_3 3 mol% で立方晶が存在できる温度が約 2300°C となっている。平衡相境界からはずれた原因は不

Fig. 5. Relationship between the lattice parameter of the ZrO_2 - Y_2O_3 cubic phase and the Y_2O_3 content.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of ZrO_2 - Y_2O_3 films.

明だが、結晶粒径の効果²¹⁾のほかに成膜速度や膜の組織などが影響していることも考えられる。

3.3 膜組織と成膜速度の析出温度依存性

図 6 に T_{dep} が 620°C 、 640°C 及び 660°C で合成した試料の XRD パターンを示す。 $T_{\text{dep}} = 620^\circ\text{C}$ で得られた膜では特定の結晶配向は認められなかったが、 T_{dep} が上昇するにつれて (100) 面が基板面に平行に配向するようになった。 700°C 以上の温度で得られた膜の XRD パターンは 660°C で得られた膜の (100) 面配向の回折パターンにほぼ一致した。

Kamata らが β -ジケトン原料を用いて 735°C で作製した YSZ 膜では本研究と同様 (100) 面が優先配向することが報告された¹⁶⁾。ハライド原料を用いた CVD 法においても 1100°C で (100) 面配向した YSZ 膜が作製されている⁸⁾。

図 6 に XRD パターンを示した試料の破断面の SEM 写真を図 7 に示す。 T_{dep} が 620°C で作製された無配向膜は、微粒多結晶からなっており、膜組織は、 T_{dep} の上昇とともに柱状晶組織から樹枝状組織へ変化した。

立方晶 YSZ 膜の成膜速度と T_{dep} の関係を図 8 に示す。 $T_{\text{dep}} = 600^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲では、成膜速度の対数が T_{dep} の逆数に比例して成膜速度は温度とともに増加した。図中の直線の傾きから求めた活性化エネルギーは 127 kJ/mol で、 T_{dep} が 650°C 以上では成膜速度が減少した。

Fig. 7. Scanning electron micrographs of the fracture cross sections of ZrO_2 - Y_2O_3 films.

(a) $T_{\text{dep}} = 620^\circ\text{C}$, (b) $T_{\text{dep}} = 640^\circ\text{C}$, (c) $T_{\text{dep}} = 660^\circ\text{C}$.

Fig. 8. Dependence of the deposition rate of cubic $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ films on deposition temperature.

これまで、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 膜の成膜速度に関する活性化エネルギーの報告はされていないが、 ZrCl_4 , YCl_3 と O_2 を原料としコールドウォール型反応炉を用いた CVD では、析出温度 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で ZrO_2 及び Y_2O_3 の成膜速度について、それぞれ 33 kJ/mol と 406 kJ/mol の値が報告されている⁴⁾。これらの値はいずれもガス拡散によるものではなく化学反応律速とされている。また最近、秋山と今石により Zr(DPM)_4 を用いた ZrO_2 膜の CVD において 627°C 以下の表面反応速度定数の活性化エネルギーが 188 kJ/mol であることが報告された¹⁵⁾。本研究で、 T_{dep} が $600^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ で得られた Y_2O_3 安定化 ZrO_2 膜の活性化エネルギーはこれらの値に近いことから、 $600^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ では化学反応律速過程になっているのではないと思われる。 T_{dep} が 650°C 以上での成膜速度の低下は、本実験ではホットウォール型 CVD 炉を用いていることから、原料が基板に到達する前に熱分解や反応してしまうことによって基板に到達する原料濃度が低下したためと思われる。

4. まとめ

Zr と Y の β -ジケトン金属錯体及び O_2 を原料とした CVD 法により炉内ガス圧 = 10 Torr , $T_{\text{dep}} = 600^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ の条件で $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系膜の合成を行い以下の結果を得た。

(1) Zr(DPM)_4 及び Y(DPM)_3 の気化温度を制御することによってそれぞれの気化量と ZrO_2 及び Y_2O_3 析出量を制御できることが明らかになった。

(2) Zr(DPM)_4 と Y(DPM)_3 の気化量比を変化させることによって $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系膜中の Y_2O_3 モル量を約 2 から 12% まで制御することができた。この組成変化に伴い、膜の格子定数は、 5.11Å から 5.16Å の範囲で変化した。

(3) T_{dep} が 620°C で析出した膜の生成速度は、約 $1.8\text{ }\mu\text{m/h}$ であり、その組織は無配向で微粒多結晶よりなっていた。 T_{dep} が 660°C で析出した膜の生成速度は約 $9.0\text{ }\mu\text{m/h}$ であり、また、これ以上の析出温度で作製した膜の組織は、(100)面が基板面に平行に配向した樹枝状組織

であった。

(4) T_{dep} が $600^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ の範囲で得られた Y_2O_3 安定化 ZrO_2 膜の生成速度の活性化エネルギーは、約 127 kJ/mol であった。

謝 辞 本研究の一部は平成 3 年度文部省科学研究費補助金(創成的基礎研究：課題番号 03NP0501 代表者 仁科雄一郎)を充当して行われた。

(本研究の一部は 1990 年 5 月、日本セラミックス協会第 64 回年会で発表された。)

文 献

- 1) 斎藤安俊, “シリコニアセラミックス 1”, 宗宮重行編, 内田老鶴園 (1983) pp. 109-25.
- 2) “セラミックス工学ハンドブック”, 日本セラミックス協会 (1989) pp. 679-97.
- 3) R. N. Tauber, A. C. Dumbri and R. E. Caffrey, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 747-54 (1971).
- 4) G. Wahl, S. Schlosser and F. Schmaderer, Proceedings of the 7th International Conference on Chemical Vapor Deposition, Los Angeles, 1979, Ed. by T. O. Sedgwick and H. Lydlin, Electrochem. Soc., Princeton (1979) pp. 536-48.
- 5) K. Brennfleck, E. Fitzer and G. Mack, Proceedings of the 8th International Conference on Chemical Vapor Deposition, Gouvieux, 1981, Ed. by J. M. Blocher, Jr., G. E. Vuillard and G. Wahl, Electrochem. Soc., Pennington (1981) pp. 672-84.
- 6) H. Yamane and T. Hirai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1229-30 (1987).
- 7) J. Minet, F. Langlais and R. Naslain, *J. Less-Common Met.*, **132**, 273-87 (1987).
- 8) H. Yamane and T. Hirai, *J. Cryst. Growth*, **94**, 880-84 (1989).
- 9) K. J. Sladek and W. W. Gibert, Proceedings of the 3rd International Conference on Chemical Vapor Deposition, Utah, 1972, Ed. by F. A. Glaski, The American Nuclear Society (1972) pp. 215-31.
- 10) Y. Takahashi, T. Kawae and M. Nasu, *J. Cryst. Growth*, **74**, 409-15 (1986).
- 11) 大村敏夫, 市村博司, 小林邦明, 化学工学論文集, **16**, 494-97 (1990).
- 12) M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai, *Thin Solid Films*, **47**, 109-20 (1977).
- 13) M. Balog, N. Schieber, M. Michman and S. Patai, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1203-07 (1979).
- 14) L. Ben-Dor, A. Elshtein, S. Halabi, I. Pinsky and J. Shappir, *J. Electr. Mater.*, **13**, 263-72 (1984).
- 15) 秋山泰伸, 今石宜之, 化学工学論文集, **18**, 212-18 (1992).
- 16) K. Kamata, S. Matsumoto and Y. Shibata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 46-47 (1982).
- 17) K. Brennfleck, E. Fitzer and G. Schoch, Proceedings of the 5th European Conference on Chemical Vapor Deposition, Uppsala, 1985, Ed. by J. O. Carlsson and J. Lindstrom, Uppsala University (1985) pp. 63-70.
- 18) P. Ding-kun, F. Qi, H. Ke-ao and M. Guang-yao, Proceedings of the 8th International Symposium on Plasma Chemistry, Tokyo, 1987, Ed. by K. Akashi and A. Kinbara, P-085, pp. 1142-47.
- 19) 伊藤秀章, 田中隆司, 鈴木 豊, 杉山幸三, セラミックス論文誌, **97**, 1077-81 (1989).
- 20) V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 17-21 (1978).
- 21) J. E. Bailey, D. Lewis, Z. M. Librant and L. J. Porter, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **71**, 25-30 (1972).