ゾル-ゲル法によるジルコニア配向膜の合成

山村 博・岩田 豊・松野千加士

神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

Synthesis of Highly Oriented Zirconia Film by Sol-Gel Method

Hiroshi YAMAMURA, Yutaka IWATA and Chikashi Matsuno

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221

ZrO₂ and Y₂O₃-doped ZrO₂ gel films were obtained by spin-coating of a sol from Zr-*n*-propoxide, *n*-propanol, acetylacetone, water, and nitric acid on a silica glass as a substrate. The dried-gel films crystallized to monoclinic, tetragonal, cubic and their mixed phases, depending on the firing temperature and Y₂O₃ content. The ZrO₂ films with highly preferential orientation were successfully obtained from a solution containing a large amount of *n*-propanol. The highly oriented ZrO₂ film was found to have high transparency compared with the non-oriented films.

[Received February 27, 1997; Accepted July 4, 1997]

Key-words: ZrO₂ film, Y₂O₃-doped ZrO₂ film, Sol-gel method, Preferential orientation

1. 緒 言

3 mol%のY₂O₃を添加することにより、室温で正方晶として安定化したジルコニアは高強度で高靱性セラミックスとして知られ、その耐摩耗性を利用することにより、粉碎用ボールを始めとした機械材料として注目されている¹⁾。更に8 mol%のY₂O₃を添加した系は酸素イオン伝導材料であり、酸素センサーとして使用されており、また固体電解質型燃料電池(SOFC)用電解質として期待されている²⁾。

一方、金属アルコキシドを用いたゾル-ゲル法は高純度微粒子を始め、薄膜、繊維など種々の形態を持ったセラミックスを合成する手法として広く使用されている³⁾。セラミック膜についてはSiO₂⁴⁾、TiO₂⁵⁾、PZT⁶⁾などの研究が多数報告されている。また、ゾル-ゲル法によるジルコニア膜についても多くの研究例が知られているが^{7)~12)}、配向膜、及び系統的にY₂O₃をドーピングした研究例は少ない。しかも、これらの研究の多くはディップ・コーティング法が採用されている。また、神谷ら¹³⁾及びGanguliら¹⁴⁾はゾル-ゲル法によるジルコニアの繊維化に成功している。一般にZrアルコキシドから得られたゾルは非常に不安定である。そのため、あらかじめグリコール類やβ-ケトンなどの安定化剤を用いている^{7), 15)}。しかし、彼等の繊維化に成功したゾル溶液は比較的安定であることが報告されている。

そこで本研究では、基本的には神谷ら¹³⁾及びGanguliら¹⁴⁾のジルコニア繊維の合成で用いたゾルを参考として、ジルコニア及びY₂O₃をドーピングしたジルコニア膜をスピニング法で合成したところ、強く配向した膜が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 ジルコニア膜の作製

出発原料としてZr-*n*-プロポキシド(Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄)を含む*n*-プロパノール溶液(Aldrich Chemical社製、和光純薬工業販売)を使用した。使用に先立ち、Zr溶液中のZrO₂量を正確に知るために、加水分解により沈殿させた後、1000°Cで焼成してその重量を求めた。その結果、出発試料溶液中には76.8 mass%のZr-*n*-プロポキシドを含むことが判明した。

これに溶媒として*n*-プロパノール(*n*-CH₃CH₂CH₂OH)(和光純薬工業製、純度99.5%)及びアセチルアセトン

(CH₃COCH₂COCH₃)(和光純薬工業製、純度99.0%以上)、水、更に加水分解用触媒として極微量の硝酸をマグネチックスターラーでかくはんしながら加えることによってゾルを作製した。反応実験はすべて室温で行った。このとき外部からの水分をできるだけ遮断するよう注意して実験を行った。得られたゾルは黄褐色の透明な溶液であり、透明性は数週間保たれた。溶媒として*n*-プロパノールの使用も試みたが、成膜性については*n*-プロパノールの方が優れるため、本研究では溶媒として*n*-プロパノールを使用した。

こうして得たゾルを石英基板(20×20×1 mm)上にスピニングコート(Mikasa製, Spincoater 1H-DX)した。スピニングコートは800 rpm, 30 sの条件で行った。この後、450°C, 5 minの乾燥工程を、目的とする膜厚になるまで繰り返し、最後に600°C以上の温度で熱処理した。この成膜工程のフローチャートは図1に示す。

本実験においては、基本的にはZr-*n*-プロポキシド、アセチ

Fig. 1. Flow chart for preparing ZrO₂ and Y₂O₃-ZrO₂ films by the sol-gel method.

ルアセトン、水の混合モル比を1:1:5と固定し、*n*-プロパノールの溶媒だけをZr-*n*-プロポキシドに対するモル比で5~25と種々変化させ、膜に及ぼす効果を検討した。

Yの添加は出発試料として酢酸イットリウム四水和物 (Y(CH₃COO)₃·4H₂O) (和光純薬工業製、純度99.5%)を使用し、Zr-*n*-プロポキシドの*n*-プロパノール溶液に加えた。酢酸イットリウムが完全に溶解したことを確認した後、次の工程に進んだ。

2.2 膜のキャラクタリゼーション

膜の同定はX線回折 (XRD) 装置 (理学電機製、ガイガーフレックス2028) を用い、X線源としてグラファイトモノクロメーターにより単色化したCu K α 線を用いて行った。

膜の厚さ、形状を観察するため、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製、JEOL JSM-35C) 及び金属偏光顕微鏡 (オリンパス製、BHSM-313MD) を使用した。

3. 実験結果及び考察

Zr-*n*-プロポキシド、アセチルアセトン、水、*n*-プロパノールの比を1:1:5:5で固定し、スピンコーティング、乾燥を10回繰り返した後、種々の温度で熱処理したZrO₂膜のXRDパターンを図2に示す。600°Cで熱処理した試料は既に結晶化

しているが、多量の正方晶シリコニアと少量の単斜晶シリコニアの混合相になっていることが分かる。800°Cでは逆に単斜晶シリコニアに微量の正方晶シリコニアが残存しているが、1000°Cで単斜晶シリコニアの単一相が得られた¹⁶⁾。またX線回折線の強度は粉末試料の回折強度とほぼ一致しており、配向性は認められなかった。

得られた膜の厚さをSEMで観察したところ、この溶液組成から得られた膜においては、4回のコーティングで約2 μ mと得られたので、一回のコーティングで約0.5 μ mの膜になると推定された。

図3はZr-*n*-プロポキシド、アセチルアセトン、水の比を1:1:5で固定し、*n*-プロパノールを5~25まで変化させ、スピンコーティング、乾燥を6回繰り返した後、1000°Cで熱処理したZrO₂膜のXRDパターンを示す。*n*-プロパノールが比較的小さい場合は粉末と同様のXRDパターンを示すが、*n*-プロパノール量が多量になるにつれて、($\bar{1}11$), (022)面などの特定の回折線の消滅が認められる。*n*-プロパノールのモル比が25のとき、(111), (003), (113)面のみを残す回折パターンが得られた。シリコニア膜の透明性は*n*-プロパノールのモル比が少ないときは不透明であるが、*n*-プロパノールのモル比が多くなり、膜の配向度が高くなるに従って透明性も高くなった。

Fig. 2. X-ray diffraction profiles of ZrO₂ films heat-treated at various temperatures; (a) 1000°C, (b) 800°C and (c) 600°C.

Fig. 3. X-ray diffraction profiles of ZrO₂ films prepared by changing the amounts of *n*-propanol, and heat-treated at 1000°C. Zr-propoxide/*n*-propanol ratios are as follows; (a) 1/5, (b) 1/10, (c) 1/15, (d) 1/20 and (e) 1/25.

一方、膜の厚さにも変化が認められた。Zr-*n*-プロポキシドに対する *n*-プロパノール量が5のときの膜厚は約3 μm であったが、25になると膜厚は約1 μm であった。すなわち *n*-プロパノール量の割合が多くなるにしたがって膜厚が薄くなることが判明した。これは図3において、コーティング回数は6回と変わらないにもかかわらず、配向性が高くなるにしたがって基板に由来する22°付近のブロードな回折線の強度が強くなっていることと対応している。また配向度が高くなるにもかかわらず、配向ピーク、例えば(111)は次第に弱くなる傾向も膜厚の

変化と対応している。

配向度の違いによって膜の表面状態にも著しい違いが生じた。これらの膜の表面を光学顕微鏡で観察した結果を図4に示す。*n*-プロパノールのモル比が少なく、膜に配向性がないときは表面も微結晶になっているが、*n*-プロパノールのモル比が多くなると繊維状に粒界が存在した状態になる。更に配向した膜は数mmに成長した板状結晶が配列している。

図5はYを添加したジルコニア膜のXRDパターンを示す。この場合、溶液の組成をZr-*n*-プロポキシド、アセチルアセトン、水、*n*-プロパノールの比が1:1:5:15になるように固定した。

1 mol%の Y_2O_3 を添加した膜のXRDパターンは正方晶ジルコニアと少量の単斜晶ジルコニアの混合相になっている。3 mol%及び8 mol%の Y_2O_3 を添加した膜のXRDパターンはいずれも立方晶で指数付けされた¹⁷⁾。しかし、3 mol%の Y_2O_3 を含む膜の回折ピーク((200)及び(220))はかなりブロードであり、正方晶への歪みを示唆している。またこの溶液組成ではYを含まない系ではかなりの配向性が認められているが(図5(a)), Yを含むジルコニア膜に関しては配向性は認められなかった。

ゾル-ゲル法により多くのセラミック膜の作製例が報告されており、中でも PbTiO_3 ¹⁸⁾を始め、 LiNbO_3 ¹⁹⁾や $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ²⁰⁾などの膜は基板に MgO や Al_2O_3 の単結晶を用いて、加水分解時での水の量や酸触媒の量を変化させることにより、強く配向した膜になることが知られている。その際、配向膜はコートされる単結晶基板の面の方向によって左右される、いわゆるエピタキシー成長であると結論している。

しかし、本研究のように石英ガラス基板上に溶媒量の変化だけで配向させた膜の報告は知られていない。当然、エピタキシー成長ではないことは明らかである。

本研究で認められた配向性の出現の原因については現在研究中であるが、溶媒量の変化による膜の配向性に影響を及ぼす因子としては、(1)ゾル粒子径の影響、(2)一回当たりコートする膜厚の影響、(3)ゾル粒子の重合構造の影響などが推定される。

一方、Ganguli らは¹⁴⁾ジルコニアの繊維化の研究において、アルコキシドとアセチルアセトンの比が1:0.75から1:1の範囲、及び H_2O とアルコキシドの比が6:1のとき、最も繊維化しやすいことを報告している。彼等はこの理由として、Zr-*n*-プロポキシドは多量のイソプロパノール中では二量体として存在し、これにアセチルアセトンを加えるとアセチルアセトンがZrに配位することにより、加水分解後の組成単位が $\text{Zr}(\text{acac})\text{O}(\text{OH})$ で表わされるZr二量体がはしご状に連なった高分子(ladder-shaped linear polymer)になっていると推定している。

本研究の場合も基本的にはGanguli らと同様なゾルを用いているので、繊維状に重合したゾルを含む溶媒をスピンコートすることにより、基板上でゲル化したとき、既にある程度形状が保持された状態になっており、焼成した後もその規則性が保たれると仮定した。しかしながら、溶媒である *n*-プロパノールが少ないときは配向しないで、溶媒が多量のときのみ配向することは別の要因の存在を示唆している。一方、繊維状に重合したゾルの配列は特に膜厚に影響されることは十分予想される。本研究ではたまたま *n*-プロパノールの量が多くなるに連れて1回のコーティングによる膜厚が薄くなり、配向しやすくなったと理解される。しかし、溶媒のゾル粒子径に及ぼす影響は現在のところ不明である。

Fig. 4. Photographs of the ZrO_2 films heat-treated at 1000°C, when the amounts of *n*-propanol changed. Zr-propoxide/ *n*-propanol ratios are as follows; (a) 1/5, (b) 1/10, (c) 1/15, (d) 1/20 and (e) 1/25.

Fig. 5. X-ray diffraction profiles of the Y_2O_3 - ZrO_2 films heat-treated at 1000°C ; (a) 0 mol%, (b) 1 mol%, (c) 3 mol% and (d) 8 mol% Y_2O_3 doped ZrO_2 .

Yを含むゾルからでは、配向膜が得られないことが判明しているが、この理由としてYの存在がZr二量体の形成を疎外したか、あるいはこの二量体のはしご状に連なった高分子の形成を疎外したかのいずれかであろうと理解される。

この様子は表面の光学顕微鏡写真に特徴的に現われている。 n -プロパノールの量が少ないときの膜は微粒子からなっており、したがって、光も粒界で散乱されるため、不透明な膜である。しかし、 n -プロパノールの量が多くなるに従って、膜の表面はあたかも繊維が網目状に走っているように見える。これはGanguliらの結果を反映したものと推定される。更に n -プロパノールの量が多くなり、Zr-プロボキシドに対するモル比が25になると、大きな板状に成長した結晶が配列した状態となり、透明な膜となる。

4. 結 論

金属アルコキシドを用いて、 ZrO_2 及び Y_2O_3 添加 ZrO_2 ゾルをスピンコート法で膜化を試みたところ、以下のような結論が得られた。

(1) 単斜晶の ZrO_2 膜はZr-アルコキシド、アセチルアセトン、水及び n -プロパノールの比が1:1:5:5~25の組成範囲で 1000°C 焼成で得られた。

(2) n -プロパノールの溶媒量が増加するにつれて、 ZrO_2 膜は強く配向するとともに、膜の透明性が著しく増加した。

(3) 1~8 mol% Y_2O_3 をドーパした ZrO_2 膜の作製にも成功した。 1000°C 焼成で得られた膜は Y_2O_3 量に応じて単斜晶、正方晶、立方晶と変化した。しかしYの添加によって配向性は消滅した。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、有益な助言、コメントを頂いた三重大学・神谷寛一教授、ならびにスピンコーターを貸

与して頂いた東ソー株式会社に深く感謝致します。

文 献

- 1) 例えば, K. Tsukuma, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1386-89 (1986).
- 2) 高橋武彦, *Denki Kagaku*, **55**, 190-93 (1987).
- 3) 作花済夫, “ゾル-ゲル法の科学”, アグネ承風社 (1994).
- 4) B. D. Fabs, W. F. Doyle, B. J. J. Zelinski, L. A. Silverman and D. R. Uhlman, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 349-55 (1986).
- 5) 横尾俊信, 神谷寛一, 作花済夫, 日本金属学会会報, **28**, 176-83 (1989).
- 6) 例えば, G. Yi, Z. Wu and M. Sayer, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2717-24 (1988).
- 7) 高橋康隆, 丹羽勝弘, 小林啓佑, 松木理悌, 窯協, **95**, 942-48 (1987).
- 8) A. Maddalena and A. Raccaneli, *J. Non-Cryst. Solids*, **151**, 115-18 (1992).
- 9) K. Yamada, T. Y. Chow, T. Horihata and M. Nagata, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 316-20 (1988).
- 10) K. Shinmou, N. Tohge and T. Minami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L1181-84 (1994).
- 11) M. Atik, S. H. Messadeo, M. A. Aegerter and J. Zarzyvki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1868-71 (1996).
- 12) J. F. Quinson, C. Chino, A. M. DeBeccdelievre, C. Guizard and M. Brunel, *J. Mater. Sci.*, **31**, 5179-84 (1996).
- 13) 神谷寛一, 横尾俊信, 田中勝久, 伊藤弘則, 窯協, **95**, 1157-63 (1987).
- 14) G. De, A. Chatterjee and D. Ganguli, *J. Mater. Sci.*, **9**, 845-46 (1990).
- 15) J. C. Debsikdar, *J. Non-Cryst. Solids*, **86**, 231 (1986).
- 16) JCPDSカード, 57-1484.
- 17) H. K. Schmid, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 367-76 (1987).
- 18) C. H. Chen and D. F. Ryder, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1495-98 (1989).
- 19) 平野真一, エレクトロニク・セラミクス, No. 9, 20-25 (1991).
- 20) H. Yamamoto, T. Yoko and S. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1668-74 (1989).