レーザー CVD 法によって合成した YSZ 膜のナノ構造

木村 禎一 塗 溶 後藤 孝

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 12-16
Special Issue on Nano-Coating
© 2005 The Japan Institute of Metals

Nano-Structure of YSZ Films Prepared by Laser CVD

Teiichi Kimura, Rong Tu and Takashi Goto

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Nano-structure of YSZ films prepared by laser CVD (LCVD) was studied using TEM and SEM. LCVD-YSZ films had columnar structure which varied depending on deposition rates. The columnar grains had a significant (200) orientation. Each column with a diameter of 2~5 μm was constructed from sub-columns with 300~500 nm. At low deposition rates around 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ (14 nm/s), the sub-columns were almost single crystalline and pores of 20 nm in diameter were formed at column boundaries. At high deposition rates around 450 $\mu\text{m}/\text{h}$ (125 nm/s), the sub-columns were polycrystalline, and many nano-pores of 1-5 nm were formed in the grain. The thermal conductivity decreased with increasing deposition rates; and the lowest value of 0.7 W/mK was obtained at 450 $\mu\text{m}/\text{h}$.

(Received August 5, 2004; Accepted October 29, 2004)

Keywords: laser chemical vapor deposition, yttria-stabilized zirconia, nano-structure, nano-pore, thermal conductivity, columnar structure, coating

1. 緒 言

ガスタービンの運転温度は、熱効率の向上を目指して年々上昇しており、現在 1500 K 以上の運転温度が要求されている。これまで、ガスタービンプレード用の金属基材には、主に Ni 基超合金が用いられてきたが、Ni 基超合金の耐熱性、耐酸化性、機械的特性から、耐用温度は 1000°C 付近が上限であり、より高い運転温度を達成するためには基材の冷却システムや部材表面への遮熱コーティング (TBC: Thermal Barrier Coating) が不可欠である。

TBC は、高温雰囲気から金属基材への熱伝導を抑制し、熱を遮蔽するためのセラミックコーティングである¹⁾。TBC 材料には、優れた遮熱性能 (低い熱伝導度)、高い機械的強度、熱衝撃抵抗などが求められ、一般にはイットリア安定化ジルコニア (YSZ: Yttria Stabilized Zirconia) が用いられている²⁾。しかし、現在の TBC では、YSZ と基材との密着性の低下や熱伝導度の上昇による遮熱性能の低下が問題となっている。

YSZ-TBC の長寿命化と遮熱性能の向上には、ナノメートルレベルでの微細構造の制御が有望である。YSZ 中にナノメートルサイズのポアを導入することにより、基材との界面に生じる熱応力が緩和されて剥離が抑制されるとともに、熱伝導が低減すると考えられる。また、YSZ と基材との界面におけるナノ構造を制御することにより、密着性の向上も期待される。

コーティングのナノ構造は、コーティングプロセスに大きく依存する。現在、コーティングプロセスとして、大気圧プラズマ溶射 (APS: Atmospheric Plasma Spray) あるいは電子ビーム物理蒸着 (EB-PVD: Electron Beam Physical Vapor Deposition) が用いられている。APS は、プラズマトーチで YSZ 粉末を熔融して基材に吹き付ける方法であり³⁾、低コストで成膜速度が高いため、広く実用化されている。しかし、APS-YSZ では、未熔融の YSZ 粒子が含まれたり大きな空隙が生成して不均質になりやすく、ナノ構造の制御は難しい。EB-PVD は、YSZ 焼結体に高強度電子ビームを照射して加熱気化させてコーティングする方法であり⁴⁾、柱状晶が基材表面に垂直な方向に延びた異方性の大きい微細組織を示す。柱状晶間の空隙によって、金属基材とセラミックコーティング層との間に生じる熱応力を緩和できることから、過酷な熱サイクル下でもコーティングの破壊や剥離が抑制される。柱状晶中にはナノメートルサイズのポアが多量に含まれ、優れた遮熱性を持つ。しかし、柱状晶間の空隙が比較的大きいため、空隙を通して基材が酸化され、剥離しやすくなる問題点がある。

一方、CVD 法は、金属塩化物や有機金属などの前駆体原料を気化させ、基材表面での化学反応によって材料を合成する方法である。APS や EB-PVD での膜形成が主に粒子やクラスターの物理的な堆積によって進むのに対して、CVD では分子レベルでの化学反応によって膜が生成するため、CVD はナノ構造の制御に優れたプロセスであると考えられる。しかし、CVD-YSZ の成膜速度は通常数~数 10 $\mu\text{m}/\text{h}$

(数 nm/s)程度であり、数 100 μm の膜厚が必要な TBC への応用は困難と考えられていた。しかし、SiC や Si_3N_4 などの非酸化物セラミックス膜が 1000 $\mu\text{m}/\text{h}$ (280 nm/s)以上の高い成膜速度で合成できることが報告されており^{5,6)}、酸化物セラミックスについても原料化合物の選定や装置構成の改良、レーザーの導入などによって、高速成膜が期待される。本研究者は、縦型 cold-wall 式 CVD 装置に高強度レーザーを導入することによって 660 $\mu\text{m}/\text{h}$ もの高速成膜を達成した^{7,8)}。本研究では、レーザー CVD 法により合成した YSZ 膜の成膜速度とナノ構造および熱伝導度の関係を調べた。

2. 実験方法

Fig. 1 に、レーザー CVD 装置の概略図を示す。CVD 反応容器は縦型 cold-wall 式であり、石英窓を通してレーザーを基板に照射した。レーザーには Nd:YAG レーザー(波長: 1063 nm)を用い、出力を 0–200 W の範囲で変化させた。また、レーザーの焦点距離を調節して、レーザー照射部の直径を約 20 mm とし、基板全体にレーザーを照射した。出力 200 W のときレーザーのエネルギー密度は、64 kW/ m^2 である。CVD 原料には Zr および Y の DPM (dipivaloyl-methanato) 錯体を用いた。それぞれの原料を減圧下 (0.93 kPa) で加熱し、Ar をキャリアガスとして反応室内に導入した。原料濃度は、原料加熱温度によって制御した。原料ガス導入用の二重管を用い、内管から Zr および Y の原料ガスを、外管から酸素ガスを導入して、基板直上でを混合した。成膜条件を Table 1 に示す。基板にはアルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10 mm $\times$ 15 mm $\times$ 1 mm) 板を用いた。基材裏面中心に幅 1 mm 深さ、約 0.8 mm の溝を作り、熱電対を挿入し、成膜中の基板の温度を測定した。走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて得られた膜の微細構造を観察した。X 線回折により、膜の相同定、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) による組成分析を行った。光交流法 (アルバック理工, Laser-PIT)^{9–12)} により熱伝導度を測

Fig. 1 Schematic diagram for laser CVD apparatus used in this study.

Table 1 Deposition conditions for YSZ film by LCVD.

Vaporization temperature of precursors	
Zr(dpm) ₄ , T_{Zr}	523–573 K
Y(dpm) ₃ , T_{Y}	433 K
Substrate preheating temperature, T_{pre}	0–1023 K
Total Pressure, P_{tot}	0.93 kPa
Flow rate of carrier gas	
Ar gas for Zr precursor, FR_{Zr}	$8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$
Ar gas for Y precursor, FR_{Y}	$5.00 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$
Flow rate of oxygen gas, FR_{O}	$3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$
Total gas flow rate, FR_{tot}	$4.66 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$
Laser power, P_{L}	0–250 W

定した。

3. 結果と考察

Fig. 2(a) に、レーザー強度 100 W、基板予熱なしで合成した YSZ 膜の断面 SEM 像を、Fig. 2(b) に、レーザー強度 200 W、基板予熱温度 873 K で合成した YSZ 膜の断面 SEM 像を示す。成膜中の基板温度(成膜温度)は、Fig. 2(a) が 796 K、Fig. 2(b) が 1280 K で、成膜速度はそれぞれ 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ (14 nm/s)、450 $\mu\text{m}/\text{h}$ (125 nm/s)であった。いずれの膜も柱状晶が基板表面に対して垂直に成長した。各柱状晶の幅は、Fig. 2(a) で 1 μm 、Fig. 2(b) では 5 μm であり、成膜速度の増加とともに増大した。Fig. 3 に、それぞれの膜の表面 SEM 像を示す。Fig. 3(a) (成膜速度: 50 $\mu\text{m}/\text{h}$) では、丸みを帯びた表面(カリフラワー状組織)が観察された。一方 Fig. 3(b) (成膜速度: 450 $\mu\text{m}/\text{h}$) では、結晶面が発達したファセットが明瞭に認められた。Fig. 4 に、Fig. 3 に示した試

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of LCVD-YSZ films prepared at (a) 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ and (b) 450 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Fig. 3 Surface SEM images of LCVD-YSZ films prepared at (a) 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ and (b) 450 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Fig. 4 XRD patterns of LCVD-YSZ films prepared at (a) 50 $\mu\text{m/h}$ and (b) 450 $\mu\text{m/h}$.

料の XRD 回折図形を示す. いずれの膜も強い(200)配向を示し, 柱状晶の成長方向が $\langle 200 \rangle$ 方向であることがわかる. それぞれの試料の Lotgering 因子¹³⁾(P)から計算した(200)配向度($x(200)$)は, Fig. 3(a)では 0.48, Fig. 3(b)では 1.0 であった. ここで, $x(200)$ は式(1)から計算される.

$$x(200) = \frac{(P - P_0)}{(P_0 - 1)} \quad (1)$$

$$P = \frac{\sum I(200)}{\sum I(hkl)}$$

$I(hkl)$: (hkl) からの回折強度
 P_0 : 無配向試料の P 値

Fig. 5 に, Fig. 3(a)に示した YSZ 膜(成膜速度: 50 $\mu\text{m/h}$)の断面 TEM 像を示す. SEM で観察された幅 0.5 μm 程度の柱状晶の内部に, さらに微細な幅約 300 nm の柱状晶が観察された(Fig. 5(a)). これらの微細な柱状晶中には結晶粒界は観察されず, ほぼ単結晶であった. また, 柱状晶粒界には, 成長方向に沿って直径 20 nm 程度のポアが生成し, 連結して節状になっていた. その形状は成長方向に長い楕円形であった. 膜の基板近傍(Fig. 5(b))では約 100 nm の結晶粒からなる厚み約 500 nm の多結晶層が観察され, 結晶粒とほぼ同じ大きさのポアが多数生成した. これらのポアは, 球形ではなく, 角張った形状をしていた. さらに, 結晶粒内部にも 1–5 nm のポアが多数観察された(Fig. 5(c)).

Fig. 6 に, Fig. 3(b)に示した YSZ 膜(成膜速度: 450 $\mu\text{m/h}$)の断面 TEM 像を示す. 微細な幅約 500 nm の柱状晶が観察された(Fig. 6(a)). 微細な柱状晶の粒界には, 10–20 nm の角張ったポアが成長方向に沿って生成していた. それぞれの微細な柱状晶は多結晶であり, その内部にも 10 nm 以下の微細なポアが多数生成した(Fig. 6(b)). 一部の柱状晶粒界には 100 nm 程度の空隙が存在し, この空隙に面した柱状晶表面には周期的な凹凸が見られた(Fig. 6(c)). 膜の基板近傍(Fig. 6(d))では, Fig. 5 の試料と同様の, 100 nm 程度のポアが多数存在する多結晶層が観察された.

レーザー CVD で合成した YSZ 膜の微細組織の成膜速度による変化を Fig. 7 に模式的に示す. 成膜速度にかかわらず, 基板近傍には無配向の多結晶層が生成し, その上部に柱状晶が生成した. 一般に CVD での膜形成は, 基板上での核生成と, 核成長によって進行する. 本研究では, 多結晶アルミナ基板を用いており, YSZ との格子整合はなく, 核は基

Fig. 5 Cross-sectional TEM images of LCVD-YSZ films prepared at 50 $\mu\text{m/h}$.

Fig. 6 Cross-sectional TEM images of LCVD-YSZ films prepared at 450 $\mu\text{m/h}$.

Fig. 7 Schematic illustrations for nano-structures of LCVD-YSZ films prepared at (a) lower and (b) higher deposition rates.

板表面に無配向で生成する。このため、基板近傍の多結晶層は、CVD 初期の核生成過程で生成した無配向の結晶核で構成されていると考えられる。一方、核成長過程では、YSZ の(200)の原子密度が最も小さいため、(200)が最も速く成長し、(200)配向が顕著になると考えられている¹⁴⁾。

Fig. 8 に、成膜温度と成膜速度の関係を示す¹⁵⁻¹⁹⁾。一般に CVD では、成膜温度によって膜生成の律速段階が変化し、低温域では化学反応律速、高温域では気相中でのガス拡散律速となり、さらに高温では気相中の粉体生成などにより成膜速度が低下することが多い。本研究では、1300 K 以下の温度域では成膜速度が温度の上昇とともに単調に上昇し、活性化エネルギーは約 120 kJ/mol であった。一般の熱 CVD では、活性化エネルギーが数 10 kJ/mol 以上で化学反応律速、それ以下では拡散律速と考えられている^{16,17)}。また、拡散律速では、膜中にポアが生成しやすいことが知られているが、本研究では、拡散律速と考えるには活性化エネルギーの値が大きすぎるように思われる。多量のポアの生成機構については、今後の研究が必要である。

Fig. 9 に、レーザー CVD 法により合成した YSZ 膜の熱伝導度と成膜速度の関係を示す。成膜速度 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ で得られた YSZ 膜の熱伝導度は 1.3 W/mK で、バルク YSZ (2.2–2.9 W/mK²⁰⁾) の 1/2 程度の値である。この熱伝導度の低下は、主に基板近傍に生成した多結晶層中のポアや柱状品の粒

Fig. 8 Temperature dependence of deposition rate of CVD-YSZ films.

Fig. 9 Relationship between thermal conductivity of YSZ films and deposition rate.

界におけるフォノン散乱によると推察される。熱伝導度は、成膜速度とともに低下し、450 $\mu\text{m}/\text{h}$ では 0.7 W/mK であった。これは、柱状品の粒内に生成したナノメートルサイズのポアによる影響と考えられる。

4. 結 言

本研究では、レーザー CVD 法によって合成した YSZ 膜のナノ構造を調べ、以下のような知見を得た。

- (1) レーザー CVD 法で合成した YSZ 膜は、基板近傍の粒状多結晶層と、その上部の柱状晶層から構成されていた。
- (2) 柱状晶は<200>方向に成長し、特に成膜速度の高い条件で合成した膜で結晶配向が顕著であった。
- (3) 成膜速度 50 $\mu\text{m}/\text{h}$ で合成した膜では、柱状晶は単結晶の微細な柱状晶から構成されていたが、成膜速度 450 $\mu\text{m}/\text{h}$ では柱状晶は多結晶となり、粒子の内部に直径 1–5 nm のポアが多数生成した。
- (4) ナノメートルサイズのポアの生成によって、成膜速度とともに熱伝導度は低下し、450 $\mu\text{m}/\text{h}$ で合成した膜では

0.7 W/mK となった.

本研究は, 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託によるナノテクノロジープログラム「ナノコーティングプロジェクト」の一環として行われた.

文 献

- 1) D. R. Clarke and C. G. Levi: Annu. Rev. Mater. Res. **33**(2003) 383.
- 2) A. G. Evance, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier and F. S. Pettit: Progress in Mater. Sci. **46**(2001) 505-553.
- 3) N. Czech, H. Fietzek, M. Juez-Lorenzo, V. Kolarik and W. Stamm: Surf. Coat. Tech. **113**(1999) 157-164.
- 4) *Vapor Deposition*, ed. by C. F. Powell, J. H. Oxley and J. M. Blocher, Jr., (John Wiley & Sons, INC., 1967).
- 5) T. Hirai, N. Niihara and T. Goto: J. Japan. Inst. Metals **41**(1977) 358-367.
- 6) T. Hirai, N. Niihara and T. Goto: J. Mater. Sci. **12**(1977) 631-632.
- 7) T. Kimura and T. Goto: Mater. Trans. **44**(2003) 421-424.
- 8) T. Goto and T. Kimura: Ceramics Jpn. **38**(2003) 369-373.
- 9) F. Takahashi, Y. Hamada and I. Hatta: Jpn. J. Appl. Phys. **38**(1999) 5278.
- 10) I. Hatta, K. Fujii, A. Sakibara, F. Takahashi, Y. Hamada and Y. Kaneda: Jpn. J. Appl. Phys. **38**(1999) 2988.
- 11) I. Hatta, Y. Sugaya, R. Kato and A. Maesono: Rev. Sci. Instrum. **56**(1965) 1643.
- 12) J. Nakano, H. Miyazaki, T. Kimura, T. Goto and S. Zhang: J. Ceram. Soc. Jpn. **112**(2004) S908-S911.
- 13) F. K. Lotgering: J. Inorg. Nucl. Chem. **9**(1959) 11311.
- 14) G. Wahl, Ch. Metz and S. Samoilenov: J. Phys. IV France **11**(2001) 835-846.
- 15) R. Tu, T. Kimura and T. Goto: Mater. Trans. **43**(2002) 2354-2356.
- 16) Y. Akiyama, T. Sato and N. Imaishi: J. Cryst. Growth **147**(1995) 130-146.
- 17) N. Bourhila, F. Felten, J. P. Senateur, F. Schuster, R. Mader and A. Abrutis: Proceeding of the Fourteenth International Conference and EUROCVI-11, Electrochemical Society Proceedings Volume 97-25, Ed. By Mark D. Allendorf and Claude Bernard 417-424(1997).
- 18) G. Wahl, W. Nemetz, M. Giannozzi, S. Rushworth, D. Baxter, N. Archer, F. Cernuschi and N. Boyle: Trans. Am. Soc. Mech. Eng. **123**(2001), 520-524.
- 19) M. Pulver, W. Nemetz and G. Wahl: Surf. Coat. Tech. **125**(2000) 400-406.
- 20) D. P. H. Hasselman, L. F. Johnson, L. D. Bentsen, R. Syed and H. L. Lee: Am. Ceram. Soc. Bull. **66**(1987), 799.