研究報告

ゾル・ゲル法による ZrO_2 系セラミックス 作製時の熱処理プロセスの影響

橋本正人*, 佐藤茂樹**, 吉村昇*

Effect of Heat-treatment Process on the Preparation of ZrO_2 Systems with Sol-Gel Method

by

Masato HASHIMOTO†, Shigeki SATO†† and Noboru YOSHIMURA†

Heat-treatment process is very important on sol-gel method. Because amorphous samples are crystallized by heat-treatment. Therefore, the heat-treatment process decides various properties of samples.

We measured TG-DTA, XRD and electrical properties for samples which were heat-treated under the conditions of various temperatures and atmospheres. And we investigated the effects of the heat-treatment conditions on the properties of samples.

As a result, it was found that crystallization of ZrO_2 doped with Y_2O_3 was advanced with increasing terminal temperature and oxygen concentration during heat-treatment process. On ZrO_2 thin films, it was found that the crystalline was false cubic under 700°C and changed to monoclinic above 800°C . On the other hand, on ZrO_2 doped with Y_2O_3 (4.4mol%), the thin films crystalline was cubic at 800°C . And these crystallization of ZrO_2 and YSZ were advanced with increasing heat-treatment temperature or with heat-treatment process with O_2 flowing. Especially, it was obtained that the crystallization of cube and O_2 ion conductivity was increased with O_2 atmosphere of YSZ.

Key Words : Sol-Gel Method, Heat-treatment, ZrO_2 Systems

1. はじめに

ゾル・ゲル法は、近年、機能性無機材料の低温合成法として注目されている。この方法は、粉末原料成形体を高温焼結させることによりセラミックスを作製する固相法、更にスパッタリング・化学蒸着 (CVD)・グロー放電などによってセラミックスを作製する気相法に対して、出発原料が溶液であることから液相法の一つに分類される。また、この溶液中の反応を制御す

平成5年9月24日受付

* 秋田大学鉱山学部電気電子工学科 〒010 秋田市手形学園町1-1

** TDK (株) セラミック事業本部、〒018-04 秋田県由利郡仁賀保町平沢字立沢200

† Department of Electrical and Electronic Engineering, Mining College, Akita University, Akita, 〒010 Japan

†† Ceramic Division, TDK Co., Ltd., Nikaho, 〒018-04 Japan

ることにより、バルク、ファイバー、コーティング膜、粉末といった形状のセラミックスを作製することが可能である。さらに低温合成であるという点に着目すれば、有機-無機複合材料の合成も考えられる¹⁾。

ゾル・ゲル法では、熱処理プロセスが非常に重要である。それは、従来の固相法での熱処理の役割である緻密化・粒成長・拡散などの他に、この方法では、非晶質のゲル状試料が熱処理によってはじめて脱脂・分解、および結晶化するためである。したがって、ゾル・ゲル法では、熱処理プロセスによってもセラミックスの性状の多くが決定するといっても過言ではない。しかし、ゾル・ゲル法に関する多くの報告の中でも、熱処理プロセスの影響に主眼をおいた報告はほとんど見られないのが現状である。

熱処理プロセスの条件には、昇降温速度、安定温度とその時間、降温速度、降温時間といった条件も、試料の収縮率や密度、結晶粒径に少なくない影響を与えるが、本研究では安定温度と雰囲気に着目した。これは、ゾル・ゲル法の場合前述したように結晶化過程を経るため、安定温度が試料の構造や電気的特性に与える影響が最も大きいと予想したためである。また、熱処理雰囲気については、脱脂・分解反応における反応状態、結晶化等への影響と、酸素濃度による酸素欠陥の生成およびその電気的特性への影響を考慮したためである。この熱処理条件と試料の内部構造および電気的特性の関係を明確化することで、ゾル・ゲル法の特徴である低温合成をさらに確実なものへとすることができると考えている。

そこで本研究では、温度と雰囲気の異なる条件で熱処理した試料について熱分析、X線回折、電気的特性の測定を行い、熱処理条件に対するそれらの変化について検討した。試料には、酸素イオン導電体として酸素センサなどへ応用できるジルコニアを選択した。はじめに、純粋なジルコニア (ZrO_2) に対して熱処理プロセスの影響を検討した。次に、安定化剤としてイットリアを添加した安定化ジルコニア (YSZ) を作製し、イオン導電体に対する熱処理プロセスの影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 ゾルの作製

ZrO_2 ゾルの作製に、ジルコニウムの金属アルコキシドの一種である $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ (Zirconium Tetra-

Fig. 1 Flowchart for preparing ZrO_2 sol.

n-Butoxide) と $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, H_2O , CH_3COOH を原料として用いた。また、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ と CH_3COOH は、吸着した水分を取り除くため、モレキュラーシーブ 3A によりあらかじめ24時間以上脱水精製しておいた。その作製手順を Fig. 1 に示す。はじめに、 H_2O と $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ と CH_3COOH を混合し加水分解用溶液 (A) を作製しておく。次に、アルコキシドの $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ に対する大気中の水分の影響を避けるため、 N_2 雰囲気のグローブボックス中で $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$ と $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ を混合し (B) 液を作製する。これに加水分解用溶液 (A) を漏斗により (B) 液に滴下しながら攪拌し、滴下終了後さらに30分間攪拌することによってゾルを作製した。これらの組成比は、 $\text{Zr}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} = 1 : 5 : 14$ (CH_3COO は全体量に対して15 Hvol %) となるように調整した。また、YSZ ゾルを作製する場合は、安定化剤 (Y_2O_3) の原料に $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Yttrium Nitrate Hexahydrate) を用い、加水分解用溶液中 (A) にこれを混合した。その量は、最終的に4.4 mol % の Y_2O_3 が固溶したYSZとなるように調整した。これは、一般的な固相法から作製する場合に立方晶が安定化する添加量よりも少ないが、ゾル・ゲル法から作製した場合にはこの添加量で安定化可能と予想し、組成を決定した。

2.2 測定試料の作製

熱分解には、乾燥させたゲル粉末を試料に用いた。これは、ゾルを自然放置 (室温約20℃で10日程度) して加水分解および重縮合反応を進めゲル化させた後、

Fig. 2 Flowchart for preparing ZrO_2 thin films.

50℃の恒温槽で48時間以上保持し完全に乾燥させた塊状ゲルを粉碎したものである。X線回折と電気的特性の測定試料は、将来的に応用する形態を考慮して薄膜とした。 ZrO_2 薄膜の作製手順をFig. 2に示す。 ZrO_2 ゾルに基板を浸漬し引き上げ、乾燥することによりゲルコーティング膜とする。なお、これも大気中の水分の影響を避けるため、 N_2 雰囲気グローブボックス中で行う。次に、脱媒とコーティング膜の基板への付着を目的として仮焼きを500℃で10分間行う。また、膜厚を調整するためにこれらの行程を所定回数繰り返す。そして、温度(500～800℃)、雰囲気酸素濃度

(Air, 100%)のパラメーターでそれぞれ熱処理し、 ZrO_2 薄膜を作製した。また、X線回折用の試料にはガラス基板(96%シリカガラス)を用い、引き上げ速度5 cm/min、繰り返し回数50回でコーティングを行った。熱処理後の膜厚は、熱処理温度により若干変化するものの、約2.2 μm であった。電気的特性測定用の試料にはシリコンウェハ(n型, (111)面, 抵抗率0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下)を基板として用い、引き上げ速度3 cm/min、繰り返し回数2回でコーティングを行った。熱処理後の膜厚は約0.1 μm であった。これに、Fig. 3に示すように金を蒸着し基板のシリコンウェハとで対向電極とした。YSZ薄膜試料の作製方法も同様である。

2.3 測定方法

熱分析としてTGとDTAの測定を行った。どちらも昇温速度は5℃/min、測定温度は室温～1000℃とした。また、雰囲気の影響もみるため、0%, Air, 100%の3種類の酸素濃度で行った。ここで、測定中のガスの総流量は40cc/minとし、窒素ガスについては酸素含有量が5 ppm以下であるものを用いた。ただし、分析機器内の酸素濃度については不明である。X線回折の測定は、 $\text{CuK}\alpha$ を用い走査速度1 deg/min、 $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ の範囲で行った。また、平均結晶子径はScherrerの式から算出した。電気的特性として ZrO_2 薄膜は、電気伝導特性と誘電的特性、YSZ薄膜は、電気伝導特性を測定した。電気伝導特性の測定は、試料に直流電源から電圧を印加したときの電流値を微小電流計(ADVANTEST R 8340 A)により計測し、 ZrO_2 の場合は抵抗率に、YSZの場合は導電率に換算した。誘電的特性としては、インピーダンスブリッジ(HEW-LETT-PACKARD 4192 A LF)により容

Fig. 3 Measurement sample of ZrO_2 thin films.

量と $\tan \delta$ を測定した。また、この容量の測定値から比誘電率を算出した。

3. 実験結果および検討

3.1 ZrO_2 に及ぼす熱処理プロセスの影響

a) 熱分析

DTA と TG の測定結果を、それぞれ Fig. 4 と Fig. 5 に示す。各測定温度での物理・化学的反応を、低温から順を追って説明する。室温～120℃ の減量を伴う吸熱ピーク (A) H_2O 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 等の溶媒成分の蒸発を示す。300℃～450℃ の減量を伴う2段階の発熱ピーク (B) は、ゲルを構成するアルキル基、有機鎖の酸

Fig. 4 DTA curve of ZrO_2 gel powder.

Fig. 5 TG curve of ZrO_2 gel powder.

化・分解を示す。520℃ 付近の小さな発熱ピーク (C) は、TG より小さな減量が認められることから、熱処理されたゲル粉末が、黒色～灰色を呈していることから、残留有機物のカーボン化と予想している。また、600℃～900℃ の緩やかな吸熱 (D) は、X 線回折結果と合わせて考えると、 ZrO_2 の結晶化 (アモルファス→立方晶) と考えられる。また、800℃～920℃ 付近の発熱ピーク (E) は、立方晶→単斜晶への結晶変態によるものではないかと予想している。

次に、分析雰囲気の影響について検討する。 H_2O と $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ の蒸発には、雰囲気酸素濃度の違いによる変化は見られなかった。しかし、残留有機物の酸化・分解の終了する温度に注目すると、酸素濃度 0% の場合は 550℃ 付近であるのに対し、Air では 500℃、酸素濃度 100% では 450℃ である。この結果から、酸素濃度 100% すなわち O_2 雰囲気での熱処理が、残留有機物の酸化・分解の低温化に有効であることがわかる。ただし、酸素分圧 100% でも 500℃ の熱処理では試料が黒色～灰色を呈しており不十分であった。

b) X 線回折

雰囲気に Air を用い熱処理した ZrO_2 薄膜の X 線回折パターンを Fig. 6 に示す。500℃ の熱処理で、すでに立方晶の結晶化がかなり進行していることがわかる。しかし、通常の場合立方晶は約 2300℃ 以上で析出する高温相であり、これは準安定相であると考えられる。さらに熱処理温度が 600℃、700℃ と高くなると、逆に立方晶の最強線である (111) のピークが小さくなる。そして、800℃ の熱処理ではじめて単斜晶のピークが現れ、それ以後立方晶から単斜晶へ変態している。この結果から、本研究でゾル・ゲル法から作製した ZrO_2 薄膜は、熱処理温度によっては室温でも立方晶が準安定的に存在する単斜晶-立方晶混合系であることが確認された。

次に、この変化を詳しく分析するため、熱処理条件に対する立方晶 (111) と単斜晶 ($\bar{1}11$) のピーク強度と結晶子径の変化を、それぞれ Fig. 7 と Fig. 8 に示す。Fig. 7 からは、前述したように熱処理温度が高くなるにつれて立方晶の最強線のピークが小さくなり、800℃ の熱処理で結晶相が単斜晶に完全に変態することがわかる。また、結晶子の熱処理温度による影響を Fig. 8 より見ると 500℃～800℃ の熱処理では、結晶子径は 300 Å と非常に小さいまま安定しており、800℃

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

以上では、立方晶が消滅し、単斜晶が出現していることがわかる。この準安定相の生因としては、不純物・粒径（表面エネルギー）・歪エネルギーなどの寄与によって高温相が熱力学的に安定となり、常温でも析出するという説と、固相や液相あるいは気相から非晶質相を経て結晶相を析出する場合には高温相が先に生成するという説の二つがある²⁾。本研究のようにゾル・ゲル法から作製する場合には、Fig. 8 で示したように結晶子径が小さいこと、熱処理前のゲル膜が非晶質であることから、このどちらの説も該当すると考えられるが、合成時の粒子径（結晶子）が非常に小さい為に、準安定立方晶が出現したと考えている。なお、熱

Fig. 7 Dependence of intensity on heat-treatment conditions of ZrO_2 films. Fig. 8 Dependence of crystallite size on heat-treatment conditions of ZrO_2 films.

処理雰囲気の影響については、ピーク強度と結晶子径とも大きな変化はみられなかった。

c) 電気的特性

それぞれの条件で熱処理した ZrO_2 薄膜の抵抗率の温度特性を、Fig. 9 に示す。はじめに熱処理温度の影響に注目すると、熱処理温度が高くなるにつれて抵抗率も高くなる。これは、結晶化が進行し電導に寄与する非晶質部分や残留有機物等の不純物が減少するためと考えられる。700℃と800℃で熱処理した試料では、抵抗率が 10^{15} ($\Omega \cdot \text{cm}$) 以上と高く十分に絶縁体といえるが、測定温度に対して一部異常な動きを示し

Fig. 9 Dependence of resistivity on temperature of ZrO_2 films.

ているが（高温になると抵抗値が異常に高くなる）、これはこのような高い抵抗率になると、膜厚が薄いため測定電流が数ピコオーダーと非常に小さくなり、特に低温の測定では湿度も含む外乱の影響を受けやすくなるためと考えられる。

次に熱処理雰囲気の影響に注目すると、500℃と600℃で熱処理した試料において、高い酸素濃度で熱処理した方の抵抗率が低いことがわかる。これは、Fig. 1のDTA曲線からわかるように、酸素濃度の高い雰囲気の方が残留有機物の酸化・分解がせまい温度範囲すなわち短時間で急激に起こるため、雰囲気の酸素濃度によらず一時的に供給酸素が不足し、酸素欠陥を生じて、これが最終的に作製した試料にも影響し、酸素欠陥による電導のため抵抗率が低下すると考えられる。

それぞれの条件で熱処理した ZrO_2 薄膜の比誘電率と $\tan \delta$ の温度特性を、それぞれ Fig. 10と Fig. 11 に示す。Fig. 10からは、測定温度の上昇に対して比誘電率の緩やかな増加が確認できる。また、熱処理温

Fig. 10 Dependence of dielectric constant on heat-treatment conditions of ZrO_2 films. (Measurement frequency : 1kHz)

Fig. 11 Dependence of dielectric loss angle on heat-treatment conditions of ZrO_2 films. (Measurement frequency: 1kHz)

度が高くなるにつれて比誘電率は低下し、温度依存性を示さなくなる。同じ熱処理温度での酸素濃度の違いによる比誘電率の変化に注目すると、500°C と 600°C で熱処理した試料ではあまり差異はみられないが、700°C と 800°C で熱処理した試料では、酸素濃度の低い方が比誘電率が低い。熱処理温度が高くなる、すなわち結晶化が進むにつれて損失が低くなり、見かけの比誘電率が低くなることから考えると、酸素濃度の低い方が結果的に良好な結果であったと考えられる。

Fig. 11に示す $\tan \delta$ は、ばらつきが大きく熱処理温度の違いによる傾向ははっきりしなかった。ただし、800°C で熱処理した試料に注目すると、測定温度が高くなるにつれて $\tan \delta$ が悪化する傾向がみられた。また、酸素濃度の高い方の試料が $\tan \delta$ は悪く、比誘電率の傾向と一致している。この原因は、膜の抵抗率が低下したためである。

3. 2 YSZ に及ぼす熱処理プロセスの影響

a) 熱分析

DTA と TG の測定結果を、それぞれ Fig. 12 と Fig.

Fig. 12 DTA curve of YSZ gel powder.

Fig. 13 TG curve of YSZ gel powder.

13に示す。 ZrO_2 ゲル粉末の測定結果と異なるピークのみ説明すると、220°C 付近の発熱ピーク (A) は Y_2O_3 の原料に含まれる硝酸塩の分解、800°C ~ 900°C の小さな発熱ピーク (B) は立方晶の結晶化によるものと考えられる。また、測定終了時の減量は ZrO_2 の 46% に対して YSZ は 50% とやや大きい、これも ZrO_2 には含まれない硝酸塩の分解によるものと考えられる。これ以外では、 ZrO_2 の測定結果とほぼ同じ傾向を示し、 O_2 雰囲気での熱処理の有効性も確認できた。

b) X 線回折

Air で熱処理した YSZ 薄膜の X 線回折パターンを Fig. 14に示す。熱処理温度によらず立方晶以外のピーク

Fig. 14 X-ray diffraction patterns of YSZ films.

クは現れないことから、本研究で作製した YSZ 薄膜は、室温でも安定的に高温相が析出する立方晶安定化ジルコニアであることが確認された。ただし、低温の熱処理で析出する立方晶は、 ZrO_2 薄膜の例からみても準安定相であると考えられる。

次に、熱処理条件に対するピーク強度の変化を Fig. 15 に示す。700°C 以下で熱処理した試料では、その温度が高くなるにつれて立方晶のピークは小さくなる。そして、800°C で熱処理した試料では逆に大きくなるのが特徴である。酸素濃度 100% で熱処理した試料では、その変化が減少・増加の場合とも大きく、酸素雰囲気での熱処理が準安定立方晶→立方晶への結晶化を促進していると考えられる。熱処理条件に対する結晶

Fig. 15 Dependence of intensity on heat-treatment conditions of YSZ films.

Fig. 16 Dependence of crystallite size on heat-treatment conditions of YSZ films.

子径の変化を、Fig. 16に示す。熱処理温度が高くなるにつれて結晶子径は大きくなり、結晶子の成長が確認できる。ただし、安定化剤の影響によってか、 ZrO_2 薄膜よりも結晶子径は小さい。また、 800°C で熱処理した試料において酸素濃度100%の方が結晶子径は大きく、結晶子の成長が進行していることがわかる。したがって、これらのX線回折結果から、酸素雰囲気での熱処理がYSZの結晶化に有効であると考えられる。

c) 電気的特性

熱処理条件による導電率の変化を Fig. 17に示す。これは、Fig. 15に示したピーク強度の変化と非常に良く似た傾向を示している。 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で熱処理した試料では、その温度が高くなるにつれて導電率が低下し、 800°C で熱処理した試料では、再び導電率が高くなる。これは、次のように説明できる。 700°C までの熱処理では、その結晶構造からも安定化ジルコニア

Fig. 17 Dependence of conductivity on heat-treatment conditions of YSZ films.

のイオン導電体となっておらず、電導因子としては ZrO_2 薄膜の場合と同様に非晶質部分や不純物等が考えられる。これは、熱処理温度が高くなるにつれてそれらが減少し、導電率が低くなることから裏付けられる。しかし、 800°C の熱処理では、結晶構造から安定化ジルコニアが生成しており、その電導因子は酸素イオンとなるため再び導電率が高くなると考えられる。熱処理雰囲気に対しては、導電率の低下も上昇も酸素濃度100%で熱処理した試料の方が、変化が大きかった。これは、ピーク強度の変化からもわかるように、酸素雰囲気での熱処理が非晶質部分の減少すなわち結晶化や不純物の分解に対して有効であることを示している。

次に、YSZが析出した 800°C で熱処理した試料の酸素イオン導電性を確認するため、導電率の温度特性の測定を行った。Fig. 18に示したその結果は、Arrhenius Plot に対して負の傾きをもった直線となり、イオン導電体としての一つの現象が確認できた。また、その値は測定温度と $0.1\mu\text{m}$ 厚の薄膜であることを考慮すると妥当なものであった。さらに、この結果から

Fig. 18 Dependence of conductivity on temperature of YSZ films. (Heat-treatment temperature: 800°C)

も酸素濃度100%で熱処理した試料の方が高い導電率を示し、酸素雰囲気での熱処理の有効性が確認された。

4. まとめ

ゾル・ゲル法により ZrO_2 と YSZ を作製し、その性状に及ぼす熱処理プロセスの影響を研究した結果、以下に示すような成果が得られた。

- (1) ゾル・ゲル法から ZrO_2 と YSZ の薄膜を作製すると、低温の熱処理では準安定的に立方晶が析出した。そして、800°Cの熱処理で ZrO_2 薄膜は安定な単斜晶となり、YSZ 薄膜は安定な立方晶となった。
- (2) 酸素雰囲気での熱処理は、残留有機物の酸化・分解の低温化に有効であることがわかった。
- (3) ZrO_2 薄膜は、熱処理温度が高い試料ほど、良好な絶縁体を得られた。(10¹⁵ Ω・cm 以上)
- (4) YSZ 薄膜は、800°C 以上で安定立方晶が生成し、良好な酸素イオン導電体を得られた。(10⁻¹ S cm⁻¹ at

700°C)

- (5) 熱処理における O₂ 雰囲気の効果は、 ZrO_2 薄膜ではみられなかったが、YSZ 薄膜では安定化立方晶相の増加、導電率の増加の効果が確認された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、大変有益な御指導、御協力を頂きました TDK(株)セラミック事業本部セラミック開発部部長岩谷昭一氏、同要素技術課佐藤茂樹氏、また編集に御協力頂きました大谷忠正氏に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 作花済夫, “ゾル・ゲル法の科学”, アグネ承風社 (1988)
- 2) 吉村昌弘, 宗宮重行, 宗宮・吉村編, “ジルコニアセラミック 2”, pp. 45—60, 内田老鶴圃 (1984)