

## ゾル-ゲルセラミック薄膜製造工程で繰り返しコーティングを回避するために

関西大学工学部材料工学科

幸 塚 広 光

To avoid the cycles of gel film deposition and firing  
in sol-gel preparation of ceramic coating films

Hiromitsu Kozuka

Kansai University

### 1. はじめに

ゾル-ゲル法によるセラミックコーティング膜の作製は、(1)ゾルの調製（多くの場合、金属アルコキシドの加水分解・重合反応による）、(2)ディップコーティングやスピンのコーティングによるゲルコーティング膜の作製、(2)500℃以上の温度でのゲル膜の焼成からなる。ところで、ゲル膜の作製と焼成からなる1回の成膜操作によってサブミクロン以上の厚さをもつセラミック薄膜を作製しようとする、焼成過程で亀裂が発生することが多い。一方、誘電性や電気伝導性などの機能をゾル-ゲル薄膜において十分に発揮させるためには、サブミクロン以上の厚さが必要とされる場合が多い。このため、実験室では（論文を書くために）低粘度のゾルを使用し、1回の成膜操作によって得られる膜の厚さを0.1 mm以下に抑え、ゲル膜の作製と焼成を繰り返す。これは、生産現場でゾル

-ゲル成膜技術を使うことを躊躇させるに十分な泣き所である。

### 2. 焼成過程で発生する膜の内部応力と亀裂発生

ゲル膜を700℃の電気炉に投入して10 min熱処理し、炉から取り出してセラミック薄膜を得るものとする。この場合、焼成の全過程は「昇温」、「等温熱処理」、「室温への冷却」の3段階に分けられる。昇温途中あるいは等温熱処理途中にある任意の時点で発生する膜の内部応力は、その時点での膜の「真応力」とよばれる。一方、冷却段階では、膜と基板の熱膨張係数差によって熱応力が発生する。冷却後に室温で測定される膜の内部応力は「残留応力」であって、これは等温熱処理段階で発生した真応力と冷却段階で発生する熱応力の和である。

昇温・等温熱処理段階で、なぜ真応力が発生するのだろうか。ゲル片を加熱してみればわかるとおり、ゲルの体積は昇温過程で数十%減少する。この体積減少は、溶媒の蒸発によって発生する毛管力、膜中で進行する重合反応、それ

らの結果としての生じる気孔率の減少によってもたらされる<sup>1)</sup>。ところでゲル膜は基板表面に拘束されているため、面内方向で収縮することができない。その結果、基板に拘束されないフリーな状況下でおこるであろう数十%の体積収縮は、基板上では膜の歪みとして蓄積される。膜が弾性体である場合、歪みとヤング率の積は応力となるから、これが真応力の一部となるはずである。

昇温過程では、膜と基板の熱膨張係数差による熱応力も発生するであろう。膜厚が基板の厚さよりも圧倒的に小さい場合、熱膨張係数差  $\Delta\alpha$  と温度変化  $\Delta T$  の積が膜の歪み  $\epsilon$  となり、 $\epsilon$  と膜のヤング率  $E$  の積が熱応力となる。ところで、 $\Delta\alpha$  は  $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  のオーダーであり、昇温過程での  $\Delta T$  は  $10^2 \text{ K}$  のオーダーであるから、歪み  $\epsilon$  は  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  のオーダーとなり、これは、ゲル膜の緻密化・収縮によって生じる前記の歪み ( $10^{-1}$  のオーダー) よりもはるかに小さい。したがって、昇温過程で発生する真応力の大部分は膜の収縮・緻密化に起因するものであると考えられる。

亀裂は焼成膜を冷却したのちに目視で観察される場合が多いが、このような亀裂は、「昇温」、「等温熱処理」、「冷却」のいずれの段階で発生するのだろうか。この問いに答えるために、シリコン基板上に作製したゲル膜を、近赤外線集光加熱炉中で定速昇温し、実体顕微鏡を使って 40 倍の倍率でその場観察した<sup>2)</sup>。その結果、亀裂は昇温段階の  $100 \sim 400^\circ\text{C}$  の温度で発生し、チタニア薄膜においては結晶化 (約  $500^\circ\text{C}$ ) よりも低い温度で生じることがわかった。これらの観察事実は、膜の収縮・緻密化によって昇温過程で発生する真応力 (引っ張り応力) が亀裂発生を引き起こすことを示している。また、膜厚が大きくなると亀裂発生温度が低温側にシフトすること (図 1)、昇温速度を大きくすると亀裂発生温度が高温側にシフトすることもわかった (図 2)。

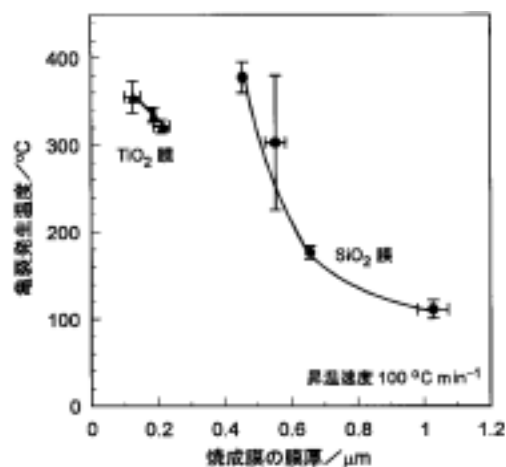


図 1 アルコキシド溶液をコーティング液としてシリコン基板上に作製したシリカならびにチタニア膜の亀裂発生温度と膜厚の関係。(膜厚は熱処理後に測定)

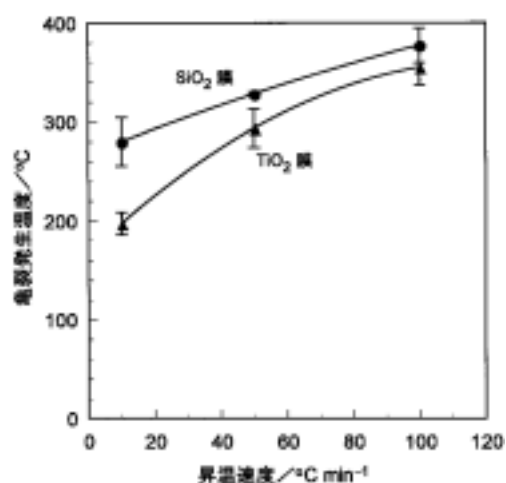


図 2 アルコキシド溶液をコーティング液としてシリコン基板上に作製したシリカならびにチタニア膜の亀裂発生温度と昇温速度の関係。

### 3. 1回のコーティング操作でサブミクロンをこえる厚さをもつセラミック薄膜を作るために

亀裂発生を伴わずに 1 回の成膜操作で達成できる最大の膜厚は、しばしば「限界厚さ」とよばれる。昇温過程で生じる真応力 (引っ張り

応力)が亀裂発生を引き起こすのであれば、真応力を低減することによって限界厚さを大きくすることができるであろう。膜が収縮・緻密化する過程で塑性変形あるいは構造緩和を促進させることができれば、真応力を低減することができるのではないか。

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶液への  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  の添加<sup>3)</sup>, あるいは金属アルコキシド溶液へのキレート剤の添加によって限界厚さが増大することが報告されている。岐阜大学のグループはジエタノールアミンをキレート剤とするアルコキシド溶液から厚さ 1.2 mm の PZT 薄膜を作製している<sup>4)</sup>。ジオールを溶媒とするゾル-ゲル法によって、厚さ 1 mm の PZT 薄膜を作製した例もあるが<sup>5)</sup>, この場合、ジオールがキレート剤としての役割も果たしているのであろう。メチル基やキレート剤はアルコキシドの加水分解を制限し、その結果、昇温過程における膜中での構造緩和がおこりやすくなっているものと考えられる。

筆者は「アミド基をもつ有機高分子との共存下でアルコキシドを加水分解すると、有機高分子の  $\text{C}=\text{O}$  基とメタロキサンポリマーの  $\text{OH}$  基との間で水素結合が形成され、分子レベルでハイブリッド化した有機無機複合体が生成する」との中條らの研究<sup>6)</sup>に触発された。これらの有機高分子をゲル膜に導入すればメタロキサンポリマーの  $\text{OH}$  基が有機高分子の  $\text{C}=\text{O}$  基によってキャッピングされ、その結果、昇温過程で構造緩和が促進されるのではないかと考えた<sup>7)~16)</sup>。アミド基をもつ有機高分子としてポリビニルピロリドン (PVP, 図 3(a)) をとりあげ、 $\text{BaTiO}_3$  薄膜について、種々の基板回転速度、基板引上げ速度のもとで種々の厚さをもつゲル膜を作製し、薄膜の焼成後に亀裂の有無を調べた<sup>13)</sup>。その結果、溶液に PVP を導入することによって限界厚さが飛躍的に増大することがわかった (図 4)。ただし、過剰の PVP を導入すると限界厚さはむしろ減少した。

実際、PVP を含む溶液から、1 回の成膜操

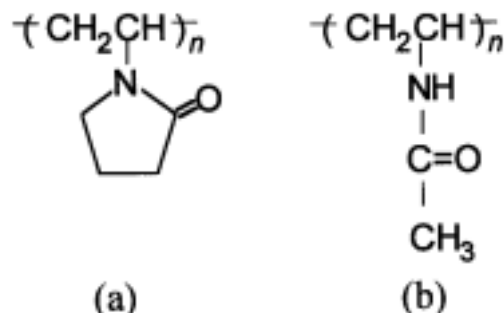


図 3 ポリビニルピロリドン(a)およびポリビニルアセトアミド(b)。

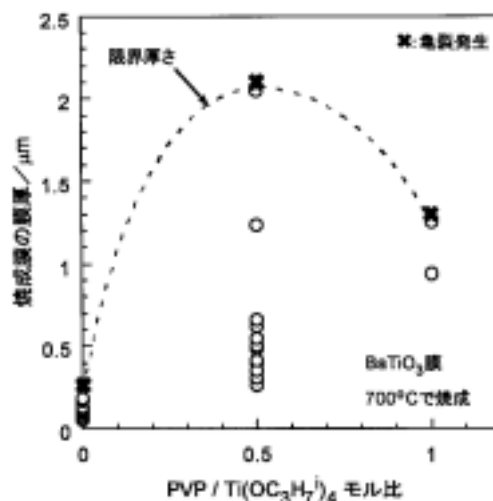


図 4 PVP を含有する  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ - $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液から作製した焼成膜の膜厚と溶液中の  $\text{PVP}/\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  モル比 (PVP モノマー換算, PVP 分子量  $6.5 \times 10^5$ ) の関係. 種々の基板回転速度あるいは基板引上げ速度のもとで種々の厚さのゲル膜を作製した。

作によって 1 mm をこえる厚さをもつ  $\text{BaTiO}_3$  薄膜や PZT 薄膜を作製することができ<sup>7)~15)</sup>, また、PVP の導入が複合酸化物を容易に单相化するという副次的効果も見られた。厚さ 0.75 mm の PZT 膜 (図 5) は強誘電体特有の P-E ヒステリシス (図 6) を示し<sup>14)</sup>, 厚さ 0.56 mm の  $\text{BaTiO}_3$  膜 (図 7) の 1 kHz での誘電率は 290 であり<sup>15)</sup>, これらの誘電特性は、繰り返し成膜操作によって作製された従来の膜と比

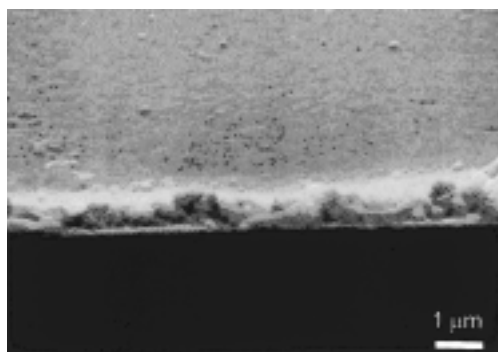


図5 モル比  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  : PVP :  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH} : n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1.1 : 0.53 : 0.47 : 1 : 0.5 : 2 : 30 : 0.98$  なる溶液 (PVP 分子量  $6.5 \times 10^5$ ) から1回のコーティング操作で作製した PZT 薄膜の SEM 写真.

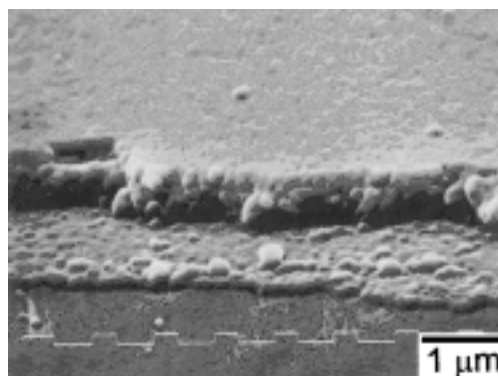


図7 モル比  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{PVP} : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 0.5 : 27 : 4 : 5$  なる溶液 (PVP 分子量  $6.5 \times 10^5$ ) から1回のコーティング操作でネサシリカガラス基板上に作製した  $\text{BaTiO}_3$  薄膜の SEM 写真.

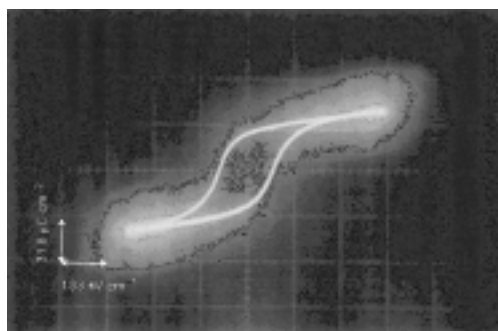


図6 図5に示した PZT 薄膜の P-E ヒステリシス.

べて遜色なかった。ゾルの粘度の長期安定性はゾル-ゲル成膜の工業化に必須であるが、溶液組成の調整によって室温で 1000 h 以上の安定性を確保することもできた<sup>14),15)</sup>。これらの焼成膜の気孔率はまだ測定していないが、焼成膜の透光性は高く、また、PVP が熱分解をおこす  $210 \sim 360^\circ\text{C}$  でゲル膜を仮焼すると、焼成膜が緻密化することを確認している<sup>9),15)</sup>。

PVP と同様にアミド基をもつポリビニルアセトアミド (図 3(b)) もまた、限界厚さを大きくする効果をもつ<sup>16)</sup>。また、産総研のグループはポリエチレングリコール (PEG,  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ ) を用いることによって1回の成

膜操作で厚さ 1 mm の  $\text{TiO}_2$  セラミック薄膜を作製している<sup>17)</sup>。PVP と同様に、PEG の O 原子はメタロキサンポリマーの OH 基と水素結合を形成するが、水素結合の形成が真応力の低減に役立っているのではないかと考えられる。

## 参考文献

- 1) C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science," Academic Press (1990).
- 2) 幸塚広光, セラミックス, 37, 143 (2002).
- 3) P. Innocenzi, M. O. Abdirashid and M. Guglielmi, J. Sol-Gel Sci. Techn., 3, 47 (1994).
- 4) 玉腰知玄, 伴 隆幸, 大矢 豊, 高橋康隆, 第 32 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, (2001), p. 137.
- 5) N. Sriprang, D. Kaewchinda, J. D. Kennedy and S. J. Milne, J. Am. Ceram. Soc., 83, 1914 (2000).
- 6) T. Saegusa and Y. Chujo, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 64, 1 (1992).
- 7) H. Kozuka and M. Kajimura, Chem. Lett., 1029 (1999).
- 8) H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano and K. Katayama, J. Sol-Gel Sci. Techn., 19, 205 (2000).
- 9) H. Kozuka and M. Kajimura, J. Am. Ceram. Soc., 83, 1056 (2000).
- 10) H. Kozuka, M. Kajimura, K. Katayama, Y. Isota

- and T. Hirano, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **606**, 187 (2000).
- 11) H. Kozuka, Y. Isota, A. Higuchi and T. Hamatani. in *Proceedings of International Symposia on Materials Science for the 21th Century*, vol. B, edited by N. Miyata, R. Ota, Y. Miyamoto and T. Shiono, p. 122.
- 12) H. Kozuka, Y. Isota and M. Hosokawa, *Ceram. Trans.*, **112**, 335 (2001).
- 13) H. Kozuka, K. Katayama, Y. Isota and S. Takenaka, *Ceram. Trans.*, **123**, 105 (2001).
- 14) S. Takenaka and H. Kozuka, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3485 (2001).
- 15) H. Kozuka and A. Higuchi, *J. Mater. Res.*, **16**, 3116 (2001).
- 16) H. Kozuka, S. Takenaka, H. Tokita, T. Hirano, Y. Higashi and T. Hamatani, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, in press.
- 17) 三木 健, 西澤かおり, 鈴木一行, 加藤一実, 日本セラミックス協会第 14 回秋季シンポジウム講演予稿集, p. 64.