

中低温動作マイクロ SOFC のための Gd 添加 CeO₂ の堆積と微細加工

高橋 智一*

Deposition and Microfabrication of Gd-doped CeO₂ for Micro SOFC Operating at Low Temperature

Tomokazu TAKAHASHI

概要

携帯機器に搭載できる SOFC の構造として極薄の Gd 添加 CeO₂ (GDC) 膜を自己支持にし、そこに局所加熱のためにマイクロヒータを配した構造を提案した。これを実現するために GDC 膜の残留応力を成膜中の酸素分圧によって制御する方法を試み、-160 MPa の低応力膜を得た。GDC 膜のエッチング耐性を調査し、その結果に基づいて作製プロセスを設計し、提案したマイクロ SOFC の基本構造を作製した。作製した GDC 自己支持膜のイオン導電率は報告されているバルク GDC の値より低いが 400°C 以下の低温ではバルク YSZ よりも高い値を示しており、GDC 自己支持膜を用いてマイクロ SOFC の低温化が期待できる。

1. はじめに

ノートパソコン、デジタルビデオカメラなどの携帯機器は、今後も高機能化・多機能化し、それにともなって消費電力は増加すると考えられる。一方、リチウムイオン電池のエネルギー密度は理論限界に近づいており、代替電源として燃料電池が注目を集めている。これまで、直接メタノール型燃料電池 (DMFC)⁽¹⁾、燃料改質器付固体高分子形燃料電池 (PEFC)⁽²⁾、水素貯蔵材料を用いる PEFC⁽³⁾⁽⁴⁾、固体酸化物型燃料電池 (SOFC)⁽⁵⁾などが携帯機器への応用を目指して研究されてきた。しかし、DMFC・PEFC は、小形のもでは出力密度が数 mW/cm²から数十 mW/cm²程度と低い

ため、必要な出力を得るのに大きな面積を必要とする。そのため、利用空間の限られた携帯機器では燃料搭載量が減ってしまう。結局、実質的なエネルギー密度が低く、つまり作動時間が短くなり、DMFC・PEFC は二次電池に対して優位性を発揮できていない。また、セルが大きくなることで、高価になるという問題もある。一方、SOFC は DMFC・PEFC より出力密度が1桁以上高いため、セルを大幅に小さくできる可能性がある。これによって、マイクロ燃料電池が抱える上述の問題が解決できると期待される。これまで、SOFC は作動温度が 800~1000°C と高いため、携帯機器に搭載するのは困難とされてきた。

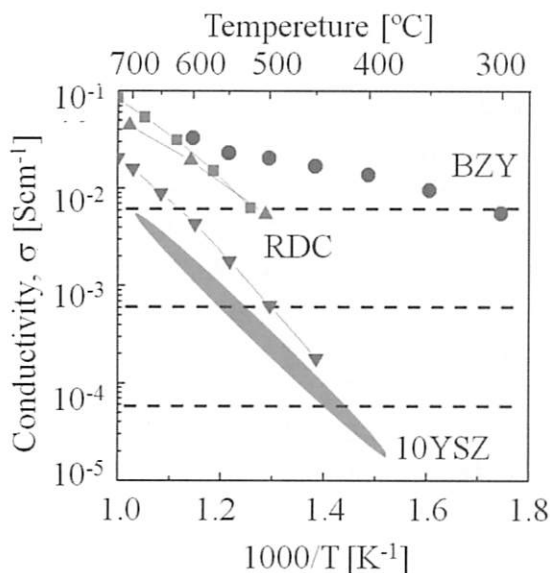
そこで、本研究では、次の2つの方策によって携帯機器への搭載を可能にすることを目指す。第1に、低温動作を可能にするため、固体酸化物電解質膜を極端に薄くする⁽⁵⁾。本研究では、さらなる低温作動のため、中低温でも高出力が期待できる Gd 添加 CeO₂ (GDC) を用いる (図1)。第2に、局所加熱構造を用いることで、反応部のみを高温にする。自己支持された GDC 膜は断熱性に優れ、しかも低熱容量であるので、そこにマイクロヒータを形成することによって、局所加熱だけではなく、高速起動や熱的自立も可能になると考えられる。本トピックスでは、このようなマイクロ SOFC を実現するために必須の GDC 膜の堆積・微細加工に関して、主に述べる。

2. 構造と作製プロセス

本研究で提案するマイクロ SOFC は図2に示す構造を有する。マイクロヒータが自己支持された SiO₂ 膜に埋め込まれ、局所加熱構造を形成している。局所加熱構造上に GDC のコルゲートダイアフラムが形成

されている。GDCは400~600℃の低温でも高い酸素空孔伝導度を有する固体酸化物電解質である。コルゲートダイアフラムはSi基板とGDC膜との熱膨張差を吸収する構造である。触媒電極として多孔質PtをGDC膜の上下面に形成し、それぞれ空気極、燃料極とする。

作製プロセスを図2に示す。まず、コルゲートダイアフラムを形成するために、HFとHNO₃の混合液を用いてSiを等方的にエッチングする。その後、絶縁膜としてSiO₂をTEOS (tetraethyl orthosilicate, Si(OC₂H₅)₄) プラズマCVDで1μm厚に成膜する。その上にマイクロヒータ(Ta/Pt/Ta)とその配線(Ta/Pt/Au/Pt/Ta)とをリフトオフで形成し、それらを絶縁保護するためにSiO₂をTEOSプラズマCVDで1μm厚に成膜する。続いて、コルゲートダイアフラム部分のSiO₂をBHFでエッチングする。同時に、Siエッチング用マスクの形成のために下面のSiO₂をエッチングする。その後、PLD (pulse laser deposition)で厚さ300nmと非常に薄いGDCを成膜する。GDCはTMAHにほとんど溶けないことから(後述)、上面をエッチング保護剤(ProTEK B3, Brewer Science社)で保護した後、Si基板をTMAHでエッチングする。最後に、両面に多孔質Ptを成膜する。



YSZ : Y-stabilized ZrO₂
 RDC : Rare earth metal doped CeO₂
 BZY : Y-doped BaZrO₃

図1 固体酸化物電解質のイオン導電率

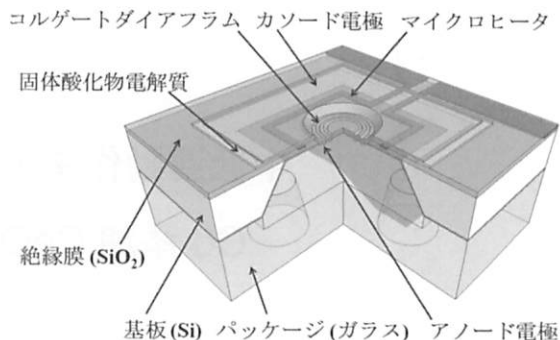


図2 SOFC マイクロ SOFC の概略図

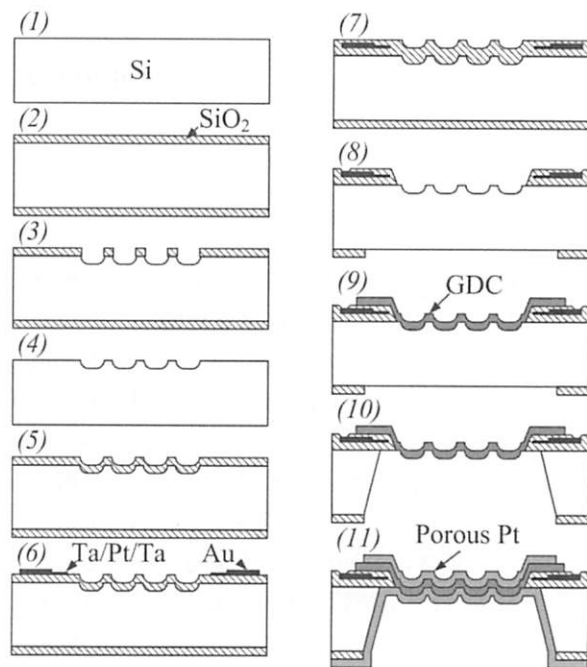


図3 マイクロ SOFC の作製プロセス

3. GDC 膜の応力制御

厚さ300nmと非常に薄いGDC自己支持膜を形成するためには、GDC膜の応力制御が重要である。GDC膜に生じる残留応力の原因は2つある。1つ目はSi基板とGDC膜との熱膨張差によって生じる熱応力である。Siの熱膨張係数が約3ppm/K、GDCのそれが約10ppm/Kであるので、成膜後の冷却過程で熱応力として引張応力が生じる⁽⁷⁾。700℃で成膜した場合、この熱応力は1.2GPaと算出される。

2つ目はGDC膜の酸素欠陥濃度に依存して生じる化学的応力である⁽⁷⁾。成膜中の酸素分圧が低いと、膜中の酸素欠陥濃度が高くなり、イオン同士が反発し格子間隔が広がるため、圧縮応力が生じる。本研究では、成膜温度を700℃にして酸素分圧を変えて成膜し、膜応力の変化を調べた。膜応力はいずれの条件でも圧縮で、化学的応力の影響が大きいことがわかる。図3に

示すように、酸素分圧を100mTorrまで高くすると、GDC膜の圧縮応力が-160MPaまで減る。また、この条件で堆積したGDCを用いて、図4に示すような600 μm ×600 μm のGDC自己支持膜を作製し、膜応力がダイヤフラムを形成するのに十分小さいことを確認した。

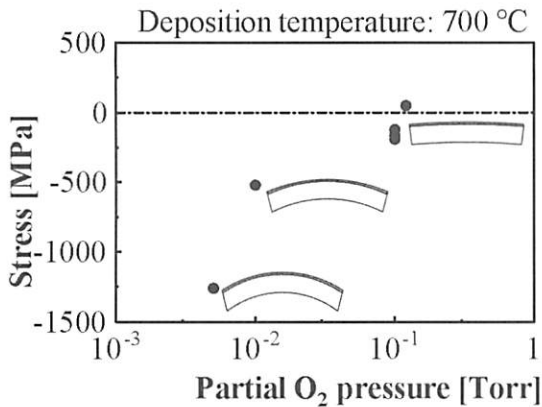


図4 堆積中の酸素分圧に対するGDC膜応力

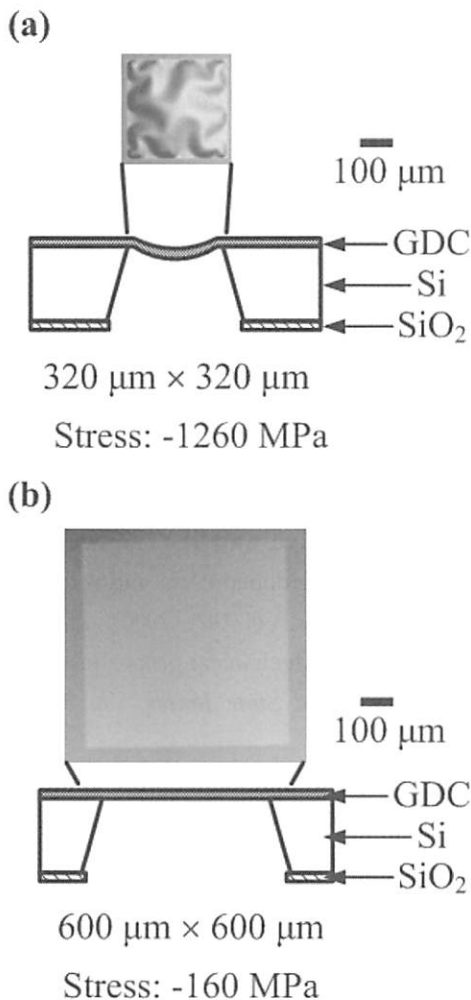


図5 (a)座屈したGDC膜、(b)応力制御したGDC膜

4. GDC膜のエッチング耐性とマイクロSOFCの作製

マイクロSOFCの構造・作製プロセスを設計するために、GDC膜のエッチング耐性を調べた。GDC膜は硫酸、および硝酸に容易に溶けるので、これらを用いた洗浄等を行えない。一方、SiO₂エッチングに使用するBHF (HF : NH₄F = 50 : 1, 36°C) に対しては、エッチレート1 nm/min以下とGDC膜はある程度の耐性を有する。Siエッチングに使用するTMAH (25%、80°C) に対しては、エッチレート0.1nm/min以下とGDC膜はほとんど溶けない。したがって、TMAHによるSiエッチングでのエッチストップ層としてGDCを利用できる。しかし、ウェットエッチングによって薄い自己支持膜をリリースすると、エッチャントの流体力や乾燥時の表面張力によって、自己支持膜が破損することがあり、歩留まりが低い。したがって、今回、Siを数十 μm だけ残してXeF₂ガスエッチングを行い、図5に示すマイクロSOFCを作製した。GDC膜はXeF₂に対しても耐性を示す。表1にGDC膜のエッチング特性をまとめる。

表1 GDC膜のエッチング耐性

H ₂ SO ₄	可溶
HNO ₃	可溶
TMAH (25%, 80°C)	~0.1nm/min
BHF (NH ₄ F+HF, 36°C)	~1 nm/min
XeF ₂	不溶

5. GDC膜の性能評価

作製したGDC自己支持膜のイオン導電率、および面積抵抗率を評価した。図6に示すように、GDC自己支持膜を有する基板をヒータ上に設置して、300~500°Cの間で温度を変えながら、インピーダンスアナライザ (1255B, Solatron) を用いてGDC自己支持膜のイオン導電率を測定した。測定チャンバには、常圧でArを80sccm、O₂を20sccm流した。図6にGDC自己支持膜のイオン導電率と温度の関係を示す。図7にはバルクGDCのイオン導電率の報告値も示されているが、これらに対して今回の測定値は低い値となっている。しかし、400°C以下の低温ではバルクYSZよりも高い導電率が得られており、GDC自己支持膜を用いてマイクロSOFCの低温化が期待できる。また、高出力SOFC実現のための面積抵抗率の典型的な目標値である0.15 Ωcm^2 ⁽⁸⁾を500°Cで達成できた。

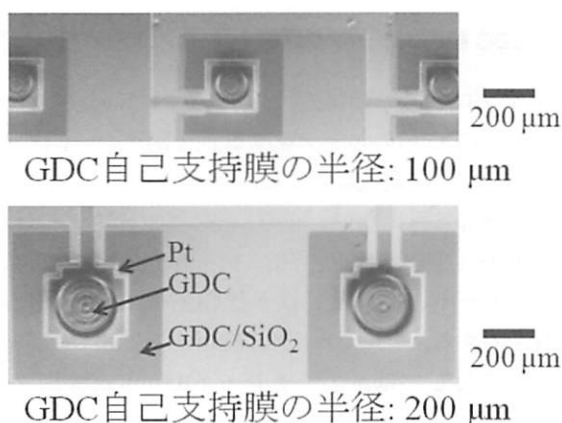


図6 作製したマイクロ SOFC

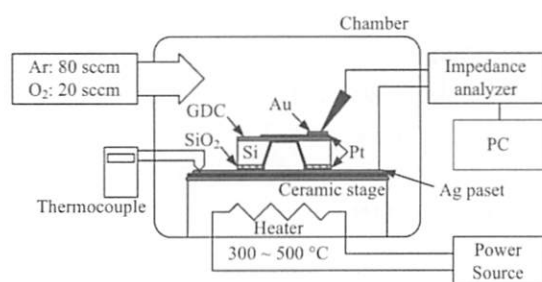


図7 イオン導電率測定システムの概略図

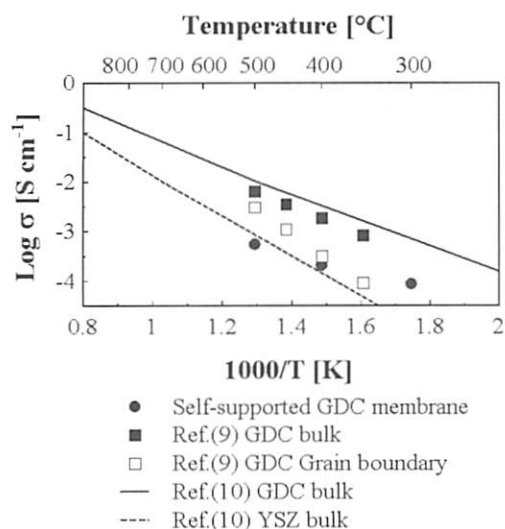


図8 温度に対する GDC 自立膜のイオン導電率 σ

6. おわりに

携帯機器に搭載できる SOFC の構造として、極薄の Gd 添加 CeO₂ (GDC) 膜を自己支持にし、そこに局所加熱のためにマイクロヒータを配した構造を提案した。本研究では、これを実現するために、GDC 膜の残留応力を成膜中の酸素分圧によって制御する方法を試み、-160MPa の低応力膜を得た。また、GDC 膜のエッチング耐性を調査し、その結果に基づいて作製

プロセスを設計し、提案したマイクロ SOFC の基本構造を作製した。作製した GDC 自己支持膜のイオン導電率は、報告されているバルク GDC の値より低い、400°C 以下の低温ではバルク YSZ よりも高い値を示しており、GDC 自己支持膜を用いてマイクロ SOFC の低温化が期待できる。また、高出力 SOFC 実現のための典型的な面積抵抗率の目標値である 0.15 Ωcm^2 を 500°C で達成できた。

参考文献

- (1) E. Sakaue, Micromaching / Nanotechnology in Direct Methanol Fuel cell, *Proceedings of the 18th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, (2005-1), pp. 600-605
- (2) S. Tanaka, K. S. Chang, K. B. Min, D. Satoh, K. Yoshida, and M. Esashi, MEMS-based Components of a Miniature Fuel Cell / Fuel Reformer System, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 101 (2004) pp. 143-149
- (3) R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, and G. Wolf, Hydrogen Storage by Carbon Materials, *Journal of Power Sources* Vol. 159 (2006) pp. 781-801
- (4) Z. P. Li, B. H. Liu and S. Suda, A Fuel Cell Development for Using Borohydrides as the Fuel, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 150 (2003) pp. A868-A872
- (5) P. C. Su, C. C. Chao, J. H. Shim, R. Fasching and F. B. Prinz, *Nano Letters*, Solid Oxide Fuel Cell with Corrugated Thin Film Electrolyte, Vol. 8 (2008) pp. 2289-2292
- (6) H. Hayashi, M. Kanoh, C. J. Quan, H. Inaba, S. Wang, M. Dokiya and H. Tagawa, Thermal Expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria, *Solid State Ionics*, Vol. 132 (2000) pp. 227-233
- (7) I. Lubomirsky, Mechanical properties and defect chemistry, *Solid State Ionics*, Vol. 177 (2006) pp. 1639-1642
- (8) B. C. H. Steele and A. Heinzl, Materials for Fuel-cell Technologies, *Nature*, Vol. 414 (2001) pp. 345-352