多孔質シリコン層への触媒金属堆積

非会員 早瀬 仁則* 非会員 齋藤 大輔**
正員 初澤 毅**

Catalyst Metal Deposition into Porous Silicon Layer

Masanori Hayase*, Non-member, Daisuke Saito**, Non-member, Takeshi Hatsuzawa**, Member

In order to prevent catalyst layer collapse formed onto a porous silicon layer, a new method was developed. We have proposed a novel miniaturized fuel cell using monolithically fabricated silicon electrodes and power generation was verified though the output was small. Pore diameter and porosity of the porous silicon layer which works as a diffusion layer and a catalyst support layer was enlarged for easy penetration of electrolyte and fuel, but the porous layer was collapsed when the catalyst metals were deposited onto the porous layer. It is assumed that the porous layer shrinks because platinum, whose atomic size is smaller than the size of silicon, replaces silicon at equal stoichiometric ratio in a plating bath using Pt^{4+} ion. Pt^{2+} ion was mixed into the plating bath and the collapse of the porous layer was prevented.

キーワード：燃料電池，多孔質シリコン，触媒，白金，塩化白金酸，めっき，パワー MEMS

Keywords: Fuel cell, Porous silicon, Catalyst, Platinum, Chloroplatinate, Plating, Power MEMS

1. はじめに

現在，ノートパソコン等のモバイル機器の普及に伴い，携帯用的高性能電源が要望されている。こうした要求に答えるため，小型の燃料電池開発が活発に進められており，いくつかの製品が市場投入寸前といった状況にあるが，コスト，さらなる小型化といった解決すべき問題は山積している。近年，MEMS 技術を用いた小型燃料電池を目指す研究がいくつかのグループにより始められている⁽¹⁾⁻⁽¹⁰⁾。しかしながら，これらの研究の多くは，セパレータのみを MEMS 技術により製作し，触媒層には従来通りの炭素担持貴金属触媒を用いており，微細加工バッチ処理には適していない。製造プロセスをよりシリコン微細加工プロセスに適したものとするために，フォトリソグラフィあるいはシリコンの陽極酸化によって形成された多孔質層上に触媒金属が物理蒸着やスパッタリングによって堆積されている例がいく

つか報告されている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。しかしながら，一般に物理蒸着によって多孔質内部に物質を堆積させることは困難であり多孔質層表面のみに堆積してしまうため，こうした方法では触媒性能は乏しくなってしまう。

そこで，我々は多孔質シリコン層を燃料拡散層および触媒層担持層として用いる一体成形したシリコン電極を用いた燃料電池構造を提案・試作を行ない，出力は小さいものの発電を実証した⁽¹¹⁾。現在，さらなる性能向上を目指すために多孔質シリコンの大孔径化を試みているが，大孔径化に伴い触媒層形成時に多孔質層が崩壊しやすくなることが分かってきた。本論文では，触媒めっき液の変更による崩壊抑制について述べる。

2. シリコン電極による薄型燃料電池および問題点

2.1 シリコン電極薄型セル 我々が提案している燃料電池セル構造および試作セルを図 1 と 2 に示す。燃料流路，燃料拡散層そして触媒担持多孔質層をシリコンウエハ上に何も加えることなく一体成形する。燃料流路はフォトリソグラフィによるパターン転写後，湿式エッチングによって形成する。また，陽極酸化により高分子電解質膜 (PEM) 側から燃料流路底部まで貫通する多孔質層を形成し，燃料拡散層および触媒担持層とする。このシリコン多孔質層に，触媒金属を堆積させて触媒層としている。スパッタリングや蒸着では多孔質層表面にしか触媒金属を堆積出来ず，多孔質の利点を活かすことが出来ないため，湿式め

* 東京理科大学 理工学部 機械工学科

〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

** 東京工業大学 精密工学研究所

〒 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology

4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503

図 1 シリコン電極による薄型燃料電池セル構造

Fig. 1. Fuel cell design with Si electrodes.

図 2 試作した燃料電池セル

Fig. 2. Prototype of the thin fuel cell.

きを用いて多孔質内部にまで触媒金属を堆積させることを試みている。高ドーピング低抵抗のシリコンを用い、シリコン基板および多孔質シリコン自体が集電層として機能することを期待している。二枚のシリコン電極板の間に高分子電解膜 (Nafion 112) を挟み、貼合わせることで燃料電池セルを製作する。

炭素担持触媒を用いた場合には、触媒層・拡散層・セパレータ間の電氣的導通を確実にするために、大きな締付け力が必要となり、セパレーターには機械的強度が要求される。提案しているシリコン多孔質層は、もともと一枚のシリコンウエハから形成されているため、強い締付けは必要なく薄いセル構造が期待できる。試作に用いたシリコンウエハの厚みは $100\ \mu\text{m}$ であり、試作セル全体の厚みは $250\ \mu\text{m}$ であった。現状では、発電実験の際には、燃料流路に燃料を供給し流路上面を塞ぐために、アルミニウム製ケーシングにセルを $0.1\ \text{MPa}$ 程度の圧力をかけて挟んでいるが、セルを積層することによりケーシングは必要無くなり、薄型化の効果が期待できる。

2・2 試作セルの問題点 上記の試作セルにより、水素-空気供給において $1.5\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の出力を得た。非炭素支持の新型触媒層を用いた小型燃料電池としては比較的大きな値であるが、従来型の燃料電池と比べると出力は著しく劣っている。シリコン電極の断面を電子顕微鏡および EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy) により観察した結果を図 3 に示す。触媒金属がシリコン多孔質層内部にまで堆積していることが分かるが、高分子電解質を示すフッ素の信号が多孔質内部でほとんど見られない。出力が小さい理由として、いくつかの要因が考えられるが、触媒層内部における電解質不足により触媒層内部において生成され

図 3 シリコン電極断面の EDS 観察

Fig. 3. EDS analysis of Si electrode crosssection.

る H^+ を輸送できない点、多孔質シリコン層の電気抵抗等が大きき要因と考えている。そこで、現在我々は、多孔質シリコン層の孔径および空孔率を大きくすることにより触媒層深部への高分子電解質の浸透を促し、また、多孔質層深部にまで触媒金属を堆積させることにより電気抵抗を下げることを試みる。以上の改良を進め、出力向上を目指している。

3. 多孔質シリコン層の孔径拡大

3・1 多孔質孔径拡大方法 本研究では、ふっ酸中において陽極酸化することにより多孔質シリコン層を形成している。多孔質シリコンの形状は、シリコン中の不純物濃度、印加電流、ふっ酸濃度等、いくつかの条件により変化する。本研究ではシリコン基板自体が集電体として機能することを期待しているため、商業的に入手できるもっとも抵抗が小さい抵抗率 $0.001\ \Omega\text{cm}$ のシリコン基板 (As ドープ) を用いている。p 型シリコンは湿式エッチング速度が遅くなるため、n 型シリコンを用いる。そこで、不純物ドーピング量は従来のままとし、印加電流およびふっ酸濃度を変更することにより、多孔質シリコン層の孔径および空孔率の増大をはかった。

3・2 実験および結果 陽極酸化は図 4 に示すように、ふっ素樹脂で出来た容器を用いて行なう。試料のシリコンチップ背面には、銅または金をスパッタリングにより堆積し、オーミック電極を形成している。外部電源に接続されたコンタクトピンから、シリコンチップに電流を印加する。対極には、白金線を用いる。陽極酸化には $\text{HF}(46\ \text{wt}\%)$: エタノール = 1:1 (体積比) の溶液を原液として、この溶液に水を加えることにより希釈して用いる。

図 2 と 3 に示したセル試作の際には、上記の原液を用いて印可電流密度 $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ として多孔質シリコン層を形成した。溶解した重量から空孔率を見積ると約 55% であり、機械的強度には余裕があったと考えられる。はっきりとした映像が得られていないため、正確な孔径は分からないが、FE-SEM を用いた観察や Lehmann 等の文献⁽¹²⁾⁽¹³⁾

図 4 陽極酸化およびめっき用容器
Fig. 4. Vessel for anodization and plating.

図 5 大孔径・高空孔率化した多孔質シリコン層
Fig. 5. Larger pore diameter and porosity obtained by new anodization condition.

表 1 陽極酸化条件

Table 1. Anodization parameters.

	Current density mA/cm ²	Composition of HF solution
A	600	Basal solution
B	70	Basal solution : Water = 1:1 (weight)
C	20	Basal solution : Water = 1:3 (weight)

Basal solution: HF(46wt%) : Ethanol = 1:1 (volume)

を参考にすると、孔径は 30 nm 程度と推定される。大電流化およびふっ酸溶液を希釈して大孔径化を試みた一例を、図 5 および表 1 にしめす。多孔質層の厚みが約 10 μm になるように陽極酸化時間を調整した。印加電流を大きくした場合、ある上限を越えると電解研磨が生じ多孔質層は得られず、ふっ酸濃度の減少にともない電解研磨を起こす電流密度も低下した。このため、図 5 に示した結果は、各陽極酸化溶液において電解研磨が生じた電流密度より 1 割程度小さな電流密度を印加した場合に得られた多孔質層である。なお、ここには示していないが、同じふっ酸濃度において陽極酸化を行った場合、電流密度増加にともない、孔径が大きくなることは確認している。これらの結果から、文献調査から予想された通り、印加電流の増加およびふっ酸濃度の低下に伴い孔径が大きくなることが分かった。条件 C においては、しばしば多孔質層が乾燥時等に崩壊することがあったため、条件 B を中心に触媒層形成を試みることに

した。条件 B における空孔率を溶解した重量から見積ると約 90%であり、大きく空孔率が増大している。

4. 湿式めっきによる触媒金属の堆積

4.1 希ふっ酸添加による湿式めっき 多孔質層に触媒金属を堆積させるために、スパッタリングがいくつかの研究で用いられているが多孔質層の表装部にしか触媒金属を堆積することが出来ないため、触媒層の性能は期待できない。そこで、白金等の貴金属触媒を多孔質内部にまで堆積させるために、一般的な H_2PtCl_6 水溶液を用いて湿式めっきを試みた。しかしながら、表面に白金の膜が形成され、内部への浸透はほとんど見られず、しばしば白金膜は剥がれてしまった。EDS により元素分布を調べたところ、電解めっき後、多孔質層において酸素が顕著に検出された。シリコンは緩やかな還元作用があり、触媒金属イオンを還元するとともに酸化シリコンがシリコンの真生面上に生成され、さらなる電析を抑制していると考えられる^{(14)~(18)}。そこで、この酸化シリコンを除去するために希ふっ酸をめっき浴に添加し、触媒金属の堆積促進を図った結果、1.0 M H_2SO_4 + 10 mM H_2PtCl_6 + 5 mM K_2RuCl_5 + 50 mM HF、温度 288 K のめっき浴を用いて、5 分間、5 mA/cm²、Duty 0.2 で 1 Hz のパルス電流を印加して触媒金属を堆積し、図 3 に示した触媒層を形成することが出来た⁽¹¹⁾。

ここで、ふっ酸添加による湿式めっきでは、多孔質シリコンとの接液時にガスが発生する。このため、表面に気泡が付着してめっき進展が不均一になり、不安定な挙動を示す。気泡を除去するために、図 4 に示す機構によりめっき液を攪拌している。なお、容器は陽極酸化時と同じものであり、試料は容器に取り付けたまま陽極酸化後、純水により洗浄し、すみやかにめっきを行なった。

4.2 大孔径化した多孔質層への触媒金属堆積 上記のめっき手順に従い、条件 B により形成し大孔径化した多孔質シリコン層への触媒金属堆積を行なった。ただし、めっき時間は 30 分、温度は 283 K とした。多孔質層をへき開し、断面を電子顕微鏡により観察した様子を図 6 に示す。図 6 の上の写真は、へき開した断面を撮影したものであり、上面に膜のような堆積が見られる。これは多孔質層が剥離し、その剥離面に堆積が集中したのではないかと考えられる。図 6 の下の写真は、へき開した試料を斜め上から低倍率で観察し、広範囲の表面および断面を撮影したものである。EDS 観察からの経験上、電子顕微鏡写真において白く見える部分は触媒金属が多く検出され、暗い部分からは触媒金属はあまり観測されない。このことから、多孔質層全域にわたり激しい金属堆積が起こり、また、多孔質層が剥離していることがわかる。

多孔質層は約 20 μm の深さで形成していたため、剥離していない部分においても 10 μm 程度多孔質層が消失している。攪拌により多孔質の崩壊が促されていると考えられるが、気泡の発生が問題となるため、ある程度の攪拌は必要であり、攪拌の強弱により崩壊を防ぐことは出来なかつ

図 6 大孔径化した多孔質層への触媒金属堆積

Fig. 6. Catalyst metal deposition into porous Si layer with larger pore.

た。また、パルス電流の印加の有無にかかわらず、多量の金属堆積が見られた。すなわち、空孔率の増加により、表面の活性があがりふっ酸添加により促進される無電解めっき反応が活発になっていると考えられる。そこで、ふっ酸の添加量を削減し反応を緩やかにすることにより崩壊抑制を試みたが、めっき時間を延長し十分に触媒金属の堆積を行なうと、多孔質層は崩壊してしまった。

条件 B により形成した高空孔率の多孔質シリコン層では、機械的強度に問題が有と考え、陽極酸化時の印加電流を 70 mA/cm^2 から徐々に小さくし、空孔率を下げることににより、機械的強度向上を計った。一例を図 7 に示す。電流密度を 70 mA/cm^2 から 20 mA/cm^2 に 1400 秒間、時間に比例して減少させて多孔質シリコン層を形成した。湿式めっき時のふっ酸添加量は 10 mM ，すなわち $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6 + 5 \text{ mM K}_2\text{RuCl}_5 + 10 \text{ mM HF}$ ，温度 283 K のめっき浴に 30 分間試料を浸漬し、電流印加は行なわず、金属堆積を行なった。図 6 とは異なり、多孔質層とバルク基板との界面における剥離は見られないが、表層に近い大電流により形成された高空孔率部分では激しい崩壊が生じ、小さい電流密度により形成された低空孔率の多孔質層深部では、写真では暗くなっていることから、あまり金属堆積がみられないことがわかる。また、崩壊した亀裂面を観察すると、多孔質内部の構造と金属堆積に大きな変化は見られない。この点から、主に崩壊は乾燥時に起き

図 7 陽極酸化電流調整による多孔質層の強化

Fig. 7. Porous layer reinforcement by reduction of anodization current.

ていると考えられる。実際に乾燥中の様子を光学顕微鏡により観察したところ、乾燥時の崩壊進展が観察された。したがって、図 7 における崩壊の主たる要因は、めっき中の攪拌ではないと考えられる。

5. 多孔質層の崩壊要因およびその抑制方法

5・1 白金堆積による多孔質の収縮 図 6 と 7 に見られるように、高空孔率化した多孔質シリコン層に湿式めっきにより金属堆積を試みた場合、多孔質層が崩壊した。多孔質シリコン層が乾燥時に崩壊するとの報告⁽¹⁹⁾はあるが、本研究における条件 B の場合には、めっき前の段階では崩壊は見られなかった。SEM 画像からは、主に金属堆積部が収縮することにより崩壊が起きると推定される。

金属堆積は、めっき液への希ふっ酸添加により、電流印加無しにおいても進行する。すなわち、多孔質シリコンが金属イオンを還元し金属が堆積するとともに酸化シリコンが生成される。この酸化シリコンがふっ酸により溶解して、シリコン真生面が露出し再び金属イオンを還元する。ルテニウムを無視して単純化すると、主として下記のような反応が繰り返され、シリコンが白金に置換する反応が進むと考えられる。

図 8 大孔径化した多孔質層への触媒金属堆積

Fig. 8. Catalyst metal deposition into porous Si layer with larger pore.

この反応では、4 価の白金イオンはシリコンと一対一で置換することになる。シリコンおよび白金の 1 mol 当たりの体積はそれぞれ 12.1 cm^3 および 9.1 cm^3 であるから、単純に置換が進むと考えた場合、体積が減少する。さらに、使用したシリコンのドーパ率は高く、本研究ではめっき時に気泡が発生していたことから、Jeske 等⁽¹⁷⁾の提案する下記の反応も並行し、より大きな体積減少が起きている可能性がある。

めっき堆積では、種々の残留応力が生じるが、この置換による体積減少が多孔質層収縮の要因の一つとなり、崩壊を引き起こしていると考えられる。

5・2 2 価の塩化白金酸塩による収縮抑制 白金は 4 価だけではなく、2 価の状態で錯体を作ることが知られている。そこで、2 価の塩化白金酸塩である K_2PtCl_4 を用いることにより、収縮を防ぐことを試みた。図 8 に $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ mM K}_2\text{PtCl}_4 + 10 \text{ mM HF}$ 、温度 283 K のめっき浴に 15 分浸した際の断面を示す。多孔質シリコン層は条件 B により形成した。

崩壊は見られなくなったが、表層部に堆積が集中し内部にあまり堆積が見られない。原因として、2 価の白金イオン使用により、置換反応では多孔質が膨張する。このため、空孔が狭まり多孔質内部へのめっき液の浸透性が低下し、白金イオンの多孔質層深部への拡散が抑制されることが考えられる。そこで、従来の 4 価の塩化白金酸塩を含むめっき液と混合することにより、膨張と収縮のバランスをとることにより崩壊抑制および多孔質層深部まで白金を堆積させることを試みた。図 9 に $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ mM K}_2\text{PtCl}_4 +$

図 9 2 価と 4 価の白金イオン混合めっき浴による堆積

Fig. 9. Pt deposition with Pt^{2+} and Pt^{4+} mixed plating bath.

$5 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6 + 2.5 \text{ mM K}_2\text{PtCl}_4 + 5 \text{ mM K}_2\text{RuCl}_5 + 10 \text{ mM HF}$ 、温度 283 K のめっき浴に 30 分浸した際の断面および表面の SEM 画像を示す。若干のひび割れは見られるものの、広い範囲で大きな崩壊無く、また多孔質層深部まで白金を堆積出来ていることが分かる。

6. むすび

燃料電池用一体成形シリコン電極の触媒層形成のために、多孔質シリコンの孔径拡大および高空率化を行なった。大孔径・高空率化した多孔質シリコン層に触媒貴金属を湿式めっきにより堆積させると、多孔質層が崩壊しやすくなることが分かった。多孔質層崩壊を導く白金堆積に伴う多孔質収縮を防ぐために、2 価の塩化白金酸塩を用いためっき浴を試み、崩壊抑制に効果があることを示した。ただし、めっき条件には多数の要素が存在し、現在のところそれぞれの効果はほとんど明らかになっていない。今後は、各要素の効果をより詳細に調べる必要があるとともに、多孔質シリコン層の形状および触媒金属堆積手法の最適化をすすめ、燃料電池触媒層としての性能を検討する予定である。

謝 辞

本研究は、(独)NEDO 技術開発機構の平成 16 年度産業技術研究助成事業の支援を受けて行なった。
(平成 17 年 1 月 13 日受付, 平成 17 年 4 月 22 日再受付)

文 献

- (1) S.J. Lee, A. Chang-Chien, S.W. Cha, R. O'Hayre, Y.I. Park, Y. Saito, and F.B. Prinz: "Design and fabrication of a micro fuel cell array with "flip-flop" interconnection", *J. Power Sources*, Vol.112, pp.410-418 (2002)
- (2) J.S. Wainright, R.F. Savinell, C.C. Liu, and M. Litt: "Micro-fabricated fuel cells", *Electrochim. Acta*, Vol.48, pp.2869-2877 (2003)
- (3) J. Yu, P. Chenga, Z. Ma, and B. Yi: "Fabrication of a miniature twin-fuel-cell on silicon wafer", *Electrochim. Acta*, Vol.124, pp.1537-1541 (2003)
- (4) S.C. Kelley, G.A. Deluga, and W.H. Smyrl: "Miniature methanol/air polymer electrolyte fuel cell", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol.3, pp.407-409 (2000)
- (5) J.D. Morse, A.F. Jankowski, R.T. Graff, and J.P. Hayes: "Novel proton exchange membrane thin-film fuel cell for microscale energy conversion", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.18, pp.2003-2005 (2000)
- (6) S. Motokawa, M. Mohamedi, T. Momma, S. Shoji, and T. Osaka: "MEMS-based design and fabrication of a new concept micro direct methanol fuel cell (μ -DMFC)" *Electrochemistry Communi.*, Vol.6, pp.562-565 (2004)
- (7) J.P. Meyers and H.L. Maynard: "Design considerations for miniaturized PEM fuel cells", *J. Power Sources*, Vol.109, pp.76-88 (2002)
- (8) K.B. Min, S. Tanaka, and M. Esashi: "MEMS-based polymer electrolyte fuel cell", *Electrochemistry*, Vol.70, pp.924-927(2002)
- (9) K. Shah, W.C. Shin, and R.S. Besser: "Novel microfabrication approaches for directly patterning PEM fuel cell membranes", *J. Power Sources*, Vol.123, pp.172-181 (2003)
- (10) G. D'Arrigo, C. Spinellaa, G. Arenab, and S. Lorenti: "Fabrication of miniaturised Si-based electrocatalytic membranes", *Mater. Sci. and Eng. C*, Vol.23, pp.13-18 (2003)
- (11) M. Hayase, T. Kawase, and T. Hatsuzawa: "Miniature 250 μ m thick fuel cell with monolithically fabricated silicon electrodes", *Electrochemical and Solid State Letters*, Vol.7, A231-234 (2004)
- (12) V. Lehmann: "Electrochemistry of Silicon", Wiley-VCH (2002)
- (13) V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart: "On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon", *Mater. Sci. and Eng. B*, Vol.69, pp.11-22 (2000)
- (14) I. Coulthard and T.K. Sham: "Novel preparation of noble metal nanostructures utilizing porous silicon", *Solid State Communications*, Vol.105, pp.751-754 (1998)
- (15) T. Tsuboi, T. Sakka, and Y.H. Ogata: "Effect of dopant type on immersion plating into porous silicon layer", *Appl. Surf. Sci.*, Vol.147, pp.6-13 (1999)

- (16) F.A. Harraz, T. Tsuboi, T. Sakka and Y.H. Ogata: "Metal deposition onto a porous silicon layer by immersion plating from aqueous and nonaqueous solutions", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.149, C456-463 (2002)
- (17) M. Jeske, J.W. Schultze, M. Thonissen, and M. Munder: "Electrodeposition of metals into porous silicon", *Thin Solid Films*, Vol.225, pp.63-66 (1995)
- (18) P. Gorostiza, P. Allongue, R. Diaz, J.R. Morante, and F. Sanz: "Electrochemical Characterization of the Open-Circuit Deposition of Platinum on Silicon from Fluoride Solutions", *J. Phys. Chem. B*, Vol.107, pp.6454-6461 (2003)
- (19) M.D. Mason, D.J. Sirbuly, and S.K. Buratto: "Correlation between bulk morphology and luminescence in porous silicon investigated by pore collapse resulting from drying", *Thin Solid Films*, Vol.406, pp.151-158 (2002)

早 瀬 仁 則 (非会員) 1969 年 7 月 27 日生。1997 年 3 月東京工業大学大学院博士課程修了。東京工業大学精密工学研究所を経て、2005 年 4 月より東京理科大学講師。微細加工応用デバイス関連研究に従事。博士 (工学)

齋 藤 大 輔 (非会員) 1980 年 7 月 22 日生。2005 年 3 月東京工業大学大学院修士課程修了。

初 澤 毅 (正員) 1958 年 4 月 28 日生。1983 年 3 月東京工業大学大学院修士課程修了。通商産業省工業技術院計量技術研究所を経て、2002 年 4 月より東京工業大学教授。博士 (工学) 表面形状計測, 微細加工応用デバイス関連研究に従事。