ヘリコン波プラズマの閉じ込め磁界制御による 燃料電池用電解質薄膜のスパッタリング特性*

藤村 真司*¹・長田 昭義*¹

Sputtering Property of Thin Electrolyte Film with Solid Oxide Fuel Cell Grown by Magnetic Field Control of Helicon Wave Excited Plasma*

Shinji FUJIMURA*¹ and Akiyoshi NAGATA*¹

*¹Osaka Institute of Technology, 5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka 535-8585

(Received October 28, 2004, Accepted February 12, 2005)

Helicon wave excited plasma (HWP) controlled by magnetic mirrors was applied to sputtering growth of a thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte film with solid oxide fuel cell (SOFC). Electron energy increased as increasing mirror field coil current from 4 to 15 A and its maximum value obtained at mirror field by coil current of 15 A. Furthermore, XRD intensity of (111) cubic system of a sputtered YSZ film also increased by adding magnetic mirrors. As a result, it was found that energy property of HWP and crystal structures of a sputtered YSZ film could be improved largely by reduction of particle energy losses due to the plasma confinement effect of magnetic mirrors.

1. はじめに

固体酸化物型燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) はクリーンで高効率な発電システムとして期待されているが、他の燃料電池に比べて電解質の内部抵抗が1桁程度高いという欠点をもっている¹⁾。内部抵抗を低減するためには、緻密な結晶・微細構造を有した電解質薄膜を作製する必要がある。本研究では、ヘリコン波を用いた高密度プラズマによるスパッタリング法を用いて、電解質を数 μm 程度まで薄膜化し、しかもガス透過による化学的短絡がなく高いイオン導電率を有した緻密なイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 電解質膜を作製して、SOFCの高性能化を目指している。これまでの成膜実験では、磁界拡散によるプラズマのエネルギー損失が大きく十分な成膜速度が得られなかったために、緻密なYSZ膜が作製できなかった²⁾。

そこで、磁界拡散によるエネルギー損失が抑制でき、しかも成膜室内のプラズマエネルギーが制御できるように、プラズマ制御用コイルを付加して緻密なYSZ膜の作製を試みた。本報告では、プラズマ制御用コイルによる磁気ミラーの閉じ込め磁界制御によるSOFC用YSZ膜のスパッタリング特性を評価した。

2. ヘリコン波プラズマによる成膜実験

ヘリコン波プラズマは周波数が $\omega_{ci} \ll \omega \ll \omega_{ce}$ 領域のホイッスラー波によって励起・生成される磁化プラズマである(ω_{ci} , ω_{ce} はそれぞれイオン、電子サイクロトロン角周波数)。ヘリコン波プラズマの特徴は、低磁界のもとで電子サイクロトロン周波数より十分低い高周波(RF: 3~40 MHz)領域の波動を用いて共鳴加熱を利用しないため、広範囲のプ

Fig. 1 Schematic diagram of the SOFC sputtering apparatus applied magnetic field for plasma control to helicon wave excited plasma.

ラズマ生成用磁界で比較的低電力によって、高密度($10^{18} \sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$)で低温(電子温度が数eV)のプラズマが生成可能である²⁾。SOFC用YSZ電解質膜の作製に用いたHWPスパッタリング装置の概略図をFig. 1に示す。HWPは、 $m = +1$ モードのアンテナにRF電力(13.56 MHz: 300 W)を印加して、アルゴン圧力0.20 Paの成膜条件を用いて生成した。高イオンエネルギーによる薄膜への損傷の軽減を図るために、YSZ膜はヘリコン波プラズマ生成領域から離れた位置にある成膜室内で作製している。成膜時のエネルギー特性を制御できるように、プラズマ制御用コイルを成膜室と排気系の間に設置した。制御用コイル電流の強さ・方向を変化させることで、成膜室内の閉じ込め磁界分布をミラー磁界またはカusp磁界配位に制御できる。本実験では、プラズマ制御用コイルによる磁気ミラーの閉じ込め磁界制御によるSOFC用YSZ膜のスパッタリング特性を評価した。

3. 閉じ込め磁界制御によるプラズマ特性

磁気ミラーの閉じ込め磁界制御による成膜室内のプラズマ

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 大阪工業大学工学部電気電子システム工学科
(〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)

Fig. 2 Electron density properties at magnetic mirrors produced by various coil currents for helicon wave excited plasma.

Fig. 3 Electron temperature properties at magnetic mirrors produced by various coil currents for helicon wave excited plasma.

特性を、静電プローブ法を用いた電子密度・電子温度特性によって評価した。プラズマ生成用コイル電流（以下では生成用電流という）をパラメータとして、制御用コイル電流（以下では制御用電流という）をミラー磁界配位領域で変化させたときの成膜室中心における電子密度、電子温度特性をそれぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示す。生成用電流1.5 A で制御用電流15 A のミラー磁界配位において最大電子密度が得られた。生成用電流1.0 A, 1.5 A, 2.0 A の場合には、制御用電流を大きくすることによって電子密度は増加した。生成用電流2.5 A, 3.0 A の場合には、制御用電流を増加しても電子密度はほとんど変化せず、しだいに減少した。電子温度においても電子密度の場合と同様な特性結果となった。最大電子温度は、最大電子密度が得られた生成用電流1.5 A の場合ではなく、1.0 A の場合に得られた。このことから、大きな電子密度と電子温度特性は、小さな生成用磁界のヘリコン波プラズマにおいて、成膜室内の磁界分布を開放磁界からミラー磁界配位にすることによって得られ、磁界拡散による粒子エネルギー損失を抑制できることが分かった。

電子温度と電子密度の積をとった電子エネルギー特性を Fig. 4 に示す。制御用電流4 A を境界値として成膜室内のエネルギー特性が変化することが分かった。生成用電流1.0 A, 1.5 A, 2.0 A の場合には、制御用磁界効果が顕著に現れており、電流を大きくするにつれて電子エネルギーは増加した。生成用電流2.5 A, 3.0 A の場合には、制御用電流を4 A 以上でも電子エネルギーは増加することなく、しだいに減少した。最も高い電子エネルギー特性は、生成用電流1.5 A で

Fig. 4 Electron energy properties at magnetic mirrors produced by various coil currents for helicon wave excited plasma.

制御用電流15 A におけるミラー磁界配位によって得られた。このことから、小さな生成用磁界のヘリコン波プラズマでは、磁気ミラーの閉じ込め磁界による粒子拡散の抑制制御が効果的に作用するが、強い生成用磁界の場合には磁気ミラー効果はあまり有効に作用しないことが判明した。

4. YSZ 電解質膜のスパッタリング特性

閉じ込め磁界制御によるプラズマ特性結果を踏まえて、YSZ 電解質膜のスパッタリング特性を評価した。成膜条件は、磁気ミラーによる粒子拡散の抑制効果が期待できる生成用電流を1.5 A に固定して、制御用電流を0 A, 7.5 A, 15 A に設定した。ターゲットは8 mol%YSZ 焼結体（フルウチ化学製）を用い、RF バイアス（13.56 MHz : 200 W）をホルダに印加して、多孔質アルミナ基板上に YSZ 膜を20時間成膜した。成膜後の YSZ 膜の微細構造は走査型電子顕微鏡（SEM）による破断面と表面観察して、薄膜の結晶構造は X 線回折（XRD）によって特性評価した。

制御用電流0 A, 7.5 A, 15 A で成膜した YSZ 膜の破断面と表面の SEM 観察写真をそれぞれ Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 に示す。制御用磁界を印加しない（制御用電流0 A）ときの膜厚は4.5 μm であったが、制御用磁界を印加したときの膜厚は、7.5 A では5 μm , 15 A では8 μm となり、制御用磁界の増加とともに膜厚は増加した。制御用磁界を印加しない YSZ 膜では、膜表面に大きさの異なる結晶粒が存在し、膜断面には基板粗さによる凸凹面に沿った柱状構造で約1 μm の空隙が発生した。このことから、制御用磁界を増加してスパッタリング成長することによって成膜速度が大きくなり、YSZ 膜の結晶粒径が成長して膜断面には柱状構造による空隙も生じないことが分かった。

制御用電流を0 A, 7.5 A, 15 A で成膜した YSZ 膜の XRD パターン結果を Fig. 8 に示す。回折角30°付近の(111)立方晶と50°付近の(220)立方晶が YSZ の主要回折ピークとして観測された。それ以外の回折角に出現したピークは基板に用いたアルミナの回折ピークである。磁界制御の有無にかかわらず、(220)立方晶の回折強度に比べて(111)立方晶の回折強度が強く出現した。2つの立方晶の回折強度は制御用電流の大きさに強く依存して、磁界制御を行うことでこれらの回折ピーク強度は増加することが分かった。回折強度が強く出現した(111)立方晶の YSZ 回折ピークに注目して、磁界制

Fig. 5 (a) Cross-sectional and (b) surface SEM micrographs of a thin YSZ electrolyte film grown on porous Al_2O_3 substrate without magnetic mirrors.

Fig. 6 (a) Cross-sectional and (b) surface SEM micrographs of a thin YSZ electrolyte film grown on porous Al_2O_3 substrate at magnetic mirrors produced by coil current of 7.5 A.

Fig. 7 (a) Cross-sectional and (b) surface SEM micrographs of a thin YSZ electrolyte film grown on porous Al_2O_3 substrate at magnetic mirrors produced by coil current of 15 A.

Fig. 8 XRD patterns of thin YSZ electrolyte film grown on porous Al_2O_3 substrate at magnetic mirrors produced by coil currents of 0 A, 7.5 A and 15 A.

御しない（制御用電流 0 A）ときの回折ピーク強度を基準にして磁界制御の依存性を調べた。その結果、回折ピーク強度は 7.5 A のときには 1.6 倍、15 A のときには 2.0 倍に増加した。また、回折ピークの半値幅は、0 A では 0.75° 、7.5 A では 0.66° 、15 A では 0.60° と減少した。7.5 A の場合における膜厚つまり成長速度は磁界制御しない場合と比べて 11% 増加して、回折パターン強度は 1.6 倍増加して半値幅が 12% 減少した。このことから、プラズマ制御用コイル電流で磁気ミラーの閉じ込め磁界を制御することで、膜厚と共に粒径が増加し、YSZ 電解質膜の結晶性も良くなることが分かった。

5. ま と め

ヘリコン波による高密度プラズマを用いて、緻密な SOFC 用 YSZ 電解質膜をスパッタリング成長するために、プラズマ制御用コイルを付加して成膜時のプラズマエネルギーの高効率制御を試みた。磁気ミラーの閉じ込め磁界制御によるエネルギー特性および YSZ 膜のスパッタリング特性を評価した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 磁気ミラーの閉じ込め磁界による粒子拡散の抑制制御は小さな生成用磁界のヘリコン波プラズマにおいて効果的に作用して、最大の電子エネルギー特性は生成用電流 1.5 A で制御用電流 15 A のミラー磁界配位によって得られた。
- 2) 磁気ミラーの閉じ込め磁界制御を行うことで、YSZ 膜の膜厚と共に粒径が増加し結晶性の良い YSZ 電解質膜が成膜できることが確認できた。
- 3) 今後の課題として、ターゲットの角度、基板加熱依存性などを調べて成膜時のスパッタリング特性の最適化を図ると共に、成膜した YSZ 膜の電気特性および SOFC 単セルの電池性能を評価する必要がある。

〔文 献〕

- 1) 田川博章：固体酸化物形燃料電池と地球環境、(アグネ承風社、1998)。
- 2) 森本克己，岡山英夫，長田昭義：真空，Vol. 44, No. 5 (2001)，pp. 539-543。