電子サイクロトロン共鳴プラズマ化学気相成長法を用いて作製した 燃料電池用ジルコニア薄膜の亀裂・空隙の形成抑制*

瀬溝 真言^{*1}・見市 知昭^{*1}・長田 昭義^{*1}

Formation Mechanism of Crack and Pore Occurred in a Zirconia Electrolyte Film Having Solid Oxide Fuel Cell Grown by ECR Plasma CVD Method*

Makoto SEMIZO^{*1}, Tomoaki MIICH^{*1} and Akiyoshi NAGATA^{*1}

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

(Received October 28, 2004, Accepted April 2, 2005)

Formation mechanism of a crack and pore occurred in zirconia electrolyte film having solid oxide fuel cell, that the film prepared by the microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition, was studied based on dependence on annealing treatment and substrate temperature. It is found that a crack and pore is restrained at annealing treatment in a vacuum, although it occurs in atmospheric. A crack is formed at grain boundary by occurrence of pore in the film, and a large crack observes at a higher substrate temperature. Moreover in the film prepared without substrate heating, a crack and pore did not also occur at annealing treatment. As a result, it is supposed that formation of a crack and pore is occurred at getting oxygen gas or moisture in atmospheric into the film.

1. はじめに

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は、電解質の抵抗率が他の燃料電池に比べて1桁程度大きいので、電解質の薄膜化によって抵抗の低減が求められる。本研究では、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマによる化学気相成長 (PECVD) 法を用いて、厚みが数 μm かつ緻密なイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 電解質膜を用いた薄膜 SOFC デバイスの作製を目的としてきた。800°C~1000°Cの作動温度において SOFC の高効率化を図るために、PECVD 法で成膜した YSZ 電解質膜を400°C~1000°Cの大気中でアニール処理して緻密な結晶構造膜の熱改質を行ってきた¹⁾。しかし、大気中400°Cを超えるアニール温度において膜中に亀裂・空隙が発生し、単セルの発電特性の劣化が生じた¹⁾。本研究では、YSZ 電解質膜の亀裂・空隙の形成抑制および発生機構を解明するために、主原料錯体のジルコニア材料のみを使用して、マイクロ波実効電力および基板温度の成膜条件によるジルコニア膜の結晶・微細構造の特性評価を行った。

2. アニール処理によるジルコニア膜の結晶・微細構造

ジルコニア電解質膜の主原料錯体はテトラキスジルコニウム ($\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$) を用い、支持基板には多孔質アルミナを使用した。この原料錯体を気化器により加熱・気化させ、キャリアガス (酸素: 60 mPa) により成長室へ運び、酸素を反応ガス (30 mPa) とした ECR プラズマによって原料錯体を化学気相成長させ、加熱した基板上にジルコニア膜を作製した。成膜時間、マイクロ波実効電力および基板温度の作製条件を変化させて成膜したジルコニア膜を、大気中400°Cでアニール処理 (昇温 1 時間, 恒温 1 時間, 降温 4 時間) し

Fig. 1 Surface and cross-sectional SEM micrographs at (a) as-deposited and (b) atmospheric annealing of 400°C of a zirconia electrolyte film grown during 1 hour on porous alumina substrate at microwave power of 500 W and substrate temperature of 400°C.

て、膜表面および破断面の微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察した。

マイクロ波実効電力500 W, 基板温度400°Cで1時間成膜したジルコニア膜の SEM 観察結果を **Fig. 1** に示す。成膜時のジルコニア膜の表面や破断面(a)には亀裂や空隙は観測されなかったが、大気中400°Cでアニール処理(b)すると、膜断面には膜表面まで到達した厚み方向に縦長楕円形状の空隙が発生して膜表面に亀裂が生じた。この亀裂・空隙の発生機構の成膜時間による膜の微細構造の違いを調べるために、他の作製条件は同じとして3時間成膜を行った。成膜したジルコニア膜の SEM 観察結果を **Fig. 2** に示す。図中の(a-1)および(a-2)は成膜時のジルコニア膜の表面および破断面、(b-1)および(b-2)は大気中400°Cでアニール処理したジルコニア膜の表面および破断面の観察結果である。成膜時のジルコニア膜の表面や破断面(a)には1時間成膜の場合と同

* 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 Surface and cross-sectional SEM micrographs at (a) as-deposited and (b) atmospheric annealing of 400°C of a zirconia electrolyte film grown during 3 hours on porous alumina substrate at microwave power of 500 W and substrate temperature of 400°C.

Fig. 4 Surface and cross-sectional SEM micrographs at (a) as-deposited and (b) atmospheric annealing of 400°C of a zirconia electrolyte film grown during 3 hours on porous alumina substrate at microwave power of 100 W without substrate heating.

Fig. 3 Surface and cross-sectional SEM micrographs at (a) as-deposited and (b) atmospheric annealing of 400°C of a zirconia electrolyte film grown during 3 hours on porous alumina substrate at microwave power of 100 W and substrate temperature of 400°C.

様に亀裂や空隙は発生しなかったが、成長膜表面とバルクには微細構造の違いが観測された。つまり、成長膜が厚くなるにつれて、気相に隣接する表面層が増加して緻密な膜構造を示した。400°Cでアニール処理(b)すると、膜断面には空隙が発生したが、膜表面には亀裂は観測されず緻密なジルコニア膜であった。また、膜中に発生した楕円形状の空隙は支持基板に近い領域に形成され、膜表面まで到達しないことが分かった。

マイクロ波実効電力に着目して、実効電力100 W、基板温度400°Cで3時間成膜したジルコニア膜のSEM観察結果を**Fig. 3**に示す。図中の(a-1)および(a-2)は成膜時のジルコニア膜の表面および破断面、(b-1)および(b-2)は大気中400°Cでアニール処理したジルコニア膜の表面および破断面の観察結果である。膜の表面や破断面(a)には、これまでと同様に亀裂や空隙は発生しなかったが、膜表面は緻密性に欠けており一部の場所において空隙が観測された。これは、実効電

力500 Wでは14 μmの厚膜であったのに比べて、100 Wでは2 μmの薄膜となったことによって空隙が生じたと考えられる。この膜を400°Cでアニール処理(b)すると、膜断面には小さな空隙が発生して、膜表面には粒界で細かく分断された亀裂が観測された。

成膜時の基板温度に着目して、マイクロ波実効電力100 Wで基板を加熱せずに3時間成膜したジルコニア膜のSEM観察結果を**Fig. 4**に示す。図中の(a-1)および(a-2)は成膜時のジルコニア膜の表面および破断面、(b-1)および(b-2)は大気中400°Cでアニール処理したジルコニア膜の表面および破断面の観察結果である。膜断面(a)は、前述した実効電力100 W、基板温度400°Cで3時間成膜した場合と同様な微細構造であったが、膜表面は緻密性が向上して空隙がほとんど見られなかった。この膜を400°Cでアニール処理(b)しても、膜表面および膜断面には亀裂や空隙は発生しなかった。このことから、基板温度が膜中の亀裂・空隙の発生機構に深く関与していると考えられるので、実効電力100 Wで基板温度を100°Cにして3時間成膜を行った。そのSEM観察結果を**Fig. 5**に示す。図中の(a-1)および(a-2)は成膜時のジルコニア膜の表面および破断面、(b-1)および(b-2)は大気中400°Cでアニール処理したジルコニア膜の表面および破断面の観察結果である。成膜時のジルコニア膜(a)は、前述した基板を加熱せずに実効電力100 Wで3時間成膜したものと同様な微細構造であったが、400°Cでアニール処理(b)した膜表面には小さな亀裂が観測された。

マイクロ波実効電力100 Wで基板加熱をせずに成膜したジルコニア膜には、亀裂や空隙が発生しないことに着目して、実効電力を200 Wに増加して3時間成膜を行った。そのSEM観察結果を**Fig. 6**に示す。図中の(a-1)および(a-2)は成膜時のジルコニア膜の表面および破断面、(b-1)および(b-2)は大気中400°Cでアニール処理したジルコニア膜の表面および破断面の観察結果である。膜断面(a)は実効電力100 Wの場合とほぼ同様な微細構造であった。400°Cでアニール処理(b)しても、ジルコニア膜には亀裂や空隙の発

Fig. 5 Surface and cross-sectional SEM micrographs at (a) as-deposited and (b) atmospheric annealing of 400°C of a zirconia electrolyte film grown during 3 hours on porous alumina substrate at microwave power of 100 W and substrate temperature of 100°C.

Fig. 6 Surface and cross-sectional SEM micrographs at (a) as-deposited and (b) atmospheric annealing of 400°C of a zirconia electrolyte film grown during 3 hours on porous alumina substrate at microwave power of 200 W without substrate heating.

生は観測されなかった。

3. アニール処理による亀裂・空隙の形成機構

アニール処理によるジルコニア膜の結晶・微細構造のSEM観察結果を踏まえて、膜中に発生した亀裂・空隙の形成機構について考察した。

マイクロ波実効電力と基板温度を同じ条件として、成膜時間を変化させて気相成長させたジルコニア膜のSEM観察 (Fig. 1 と Fig. 2) から、膜断面には空隙が共に発生したが、3時間成膜では膜表面には亀裂が観測されなかった。これは、長時間成膜では膜厚が増加して膜表面がバルクよりも緻密な膜構造となったために、アニール処理しても空隙が膜表面まで到達せずに、基板近傍に縦長楕円形状の空隙が形成されたと考えられる。このことから、亀裂は膜中に空隙が発生するために膜表面の粒界に形成されることが分かった。また、基板温度と成膜時間を同じ条件として、実効電力による

Fig. 7 Surface and cross-sectional SEM micrographs at (a) as-deposited and (b) annealing in vacuum of 400°C of a zirconia electrolyte film grown during 3 hours on porous alumina substrate at microwave power of 500 W and substrate temperature of 400°C.

ジルコニア膜のSEM観察 (Fig. 1, 2 と Fig. 3) から、低電力で発生させた ECR プラズマではジルコニア原料錯体の脱離・吸着反応に必要な酸素ラジカル量²⁾が少なく、ジルコニア原料錯体の分解量も減少するために膜厚が薄くなると考えられる。したがって、マイクロ波実効電力の高低は膜厚の増減、つまり成膜速度の大小に依存している。成膜速度が大きくなると膜厚は増加して、ジルコニア膜のバルクは基板面に垂直方向に成長した柱状構造であった。この厚いジルコニア膜を大気中400°Cでアニール処理すると、多孔質基板から通過した大気中の酸素または水分が膜中に混入して、基板面近傍に縦長の大きな空隙が形成されると推測される。そこで、大気中の酸素または水分の存在を確認するために、成膜したジルコニア膜を真空中でアニール処理を行った。実効電力 500 W、基板温度 400°C で3時間成膜したジルコニア膜 (Fig. 3(a)) を真空中400°Cでアニール処理したSEM観察結果を **Fig. 7** に示す。図中の(a-1)および(a-2)は成膜時のジルコニア膜の表面および破断面、(b-1)および(b-2)は真空中400°Cでアニール処理したジルコニア膜の表面および破断面の観察結果である。真空中でアニール処理することによって、ジルコニア膜には亀裂や空隙は発生しないことが確認できた。この結果から、アニール処理時に大気中の酸素または水分が膜中の空隙の発生機構に深く関与していることが分かった。現在のところ、どちらの作用によって空隙が形成されるかは特定できていない。

マイクロ波実効電力と成膜時間を同じ条件として、基板温度によるジルコニア膜のSEM観察 (Fig. 3, 4, Fig. 5 と Fig. 6) から、成膜時の基板温度がアニール処理後の膜の亀裂や空隙の発生機構に関与した主要パラメータであることが分かる。高い基板温度で成膜したジルコニア膜をアニール処理すると、膜中に形成される空隙の大きさが増加して膜表面の粒界に大きな亀裂が生じた。実効電力を増加した場合でも、基板加熱をせずに成膜することで膜中に空隙は発生しなかった。このことから、成膜時の基板温度がしきい値を超えると膜中に酸素ガスが取り込まれるようになり、アニール処

理すると取り込まれた酸素ガスが放出されて、膜中に空隙が発生すると考えられる。膜中の酸素ガスの存在は、現在のところ特定できていないが、基板温度の高低によってバルクの成長時の微細構造にも大きく影響すると考えられる。以上の考察から、膜中への酸素ガスの含有量を軽減できる低い成膜圧力においてマイクロ波実効電力を基板温度が亀裂・空隙を発生させるしきい値を超えないように気相成長することで、所望の緻密なジルコニア膜が成膜できると期待できる。

4. ま と め

PECVD 法で成膜したジルコニア膜中に発生した亀裂・空隙の形成機構を解明するために、マイクロ波実効電力および基板温度の成膜条件による膜の結晶・微細構造の特性評価を行った結果、以下のことが明らかになった。

1) アニール処理によるジルコニア膜の亀裂や空隙の発生機構には、成膜時の基板温度とマイクロ波実効電力が深く関与していることが分かった。

2) 膜表面の亀裂は膜中に空隙が発生するために形成され、高い基板温度では空隙の大きさが増加して膜表面の粒界に大きな亀裂が形成されることが分かった。

3) 大気中でアニール処理したジルコニア膜は、基板面近傍に縦長楕円形状した大きな空隙が形成されるが、真空中

でアニール処理することで膜中に空隙は発生せず抑制できることが分かった。このことから、大気中の酸素または水分が膜中に混入して、基板面近傍に大きな空隙を形成すると推測できるが、現在のところ、どちらの作用で膜中に空隙が発生するかは特定できていない。

4) マイクロ波実効電力の高低は膜厚の増減、つまり成膜速度の大小に依存している。実効電力を高くしても基板加熱をせずに成膜することで、膜中に空隙が発生しないことが分かった。これは、成膜時の基板温度がしきい値を超えると膜中に酸素ガスが取り込まれるようになり、アニール処理すると取り込まれた酸素ガスが放出されて、膜中に空隙が発生すると考えられるが、現在のところ特定できていない。

5) したがって、膜中の酸素ガスまたは水分のどちらの作用で空隙が形成されるかを特定すると共に、低い成膜圧力においてマイクロ波実効電力を基板温度が亀裂・空隙を発生させるしきい値を超えないように気相成長することで、所望の膜厚を有したジルコニア膜を作製することが可能であると考えられる。

〔文 献〕

- 1) 岡村, 長田: 真空, Vol. 46, No. 3, (2003), pp. 310-313.
- 2) 長田義仁: 低温プラズマ材料化学, (産業図書, 1994).