スパッタリング法による薄膜 3 層構造を有した
固体酸化物燃料電池の作製条件の検討*出石 晃之*¹・岡山 英夫*¹・長田 昭義*¹

(受理2001年11月24日, 掲載決定2002年2月22日)

Preparation of Solid Oxide Fuel Cell Having a Three-Layer
Film Structure Grown by RF Magnetron SputteringTeruyuki DEISHI*¹, Hideo OKAYAMA*¹ and Akiyoshi NAGATA*¹*¹Osaka Institute of Technology, Asahi-ku, Osaka 535-8585

(Received November 24, 2001, Accepted February 22, 2002)

Solid oxide fuel cell (SOFC) having a three-layer film of Ni/YSZ/Ni structure with 20–40 μm was prepared on the porous Al_2O_3 substrate by RF magnetron sputtering. The structural and electrical properties of the YSZ electrolyte and Ni electrode films were investigated for various layer thicknesses. Ni electrode film grown at an RF power of 300 W indicated the columnar structure and resistivity of the film decreased with increasing layer thickness. Although conductivity of a SOFC having a three-layer film grown on the Al_2O_3 substrate increased with increasing layer thickness, its value was reduced by two order compared with theoretical one, because YSZ electrolyte was deformed to structure with many pores by the thermal energy.

1. はじめに

固体酸化物燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) は、電解質に固体酸化物のイオン導電性セラミックスを使用するために、電気抵抗率が他の燃料電池に比べて大きい¹⁾。SOFC の発電効率を向上させるには、固体酸化物である電解質を薄膜化してその抵抗損失を低減し、同時に酸化物イオン (O^{2-}) 導電性を高くする必要がある。そこで本研究では、高周波 (RF) マグネトロン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ケミカルショートがなく高いイオン導電性を有した緻密で均質な電解質薄膜を作製し、これを用いた平面型薄膜 SOFC スタックの開発を目的としている。

これまで作製した SOFC^{2,3)} は支持体と燃料極を兼ね

た多孔性酸化ニッケル基板に電解質として YSZ (イットリア安定化ジルコニア) をスパッタリング成長させ、その後大気雰囲気中で空気極を成膜・焼成した電池構成であった。この SOFC は支持体が要らないという利点を有しているが、燃料極を兼ねた支持体基板の抵抗成分を含むために、SOFC の内部抵抗は大きくなり、これを低減することが困難であった。そこで、支持体を多孔性材料とし、燃料極への燃料の供給を可能とした上で、支持体基板上に燃料極/電解質/空気極を成長させた薄膜 3 層構造の SOFC に変更して、支持体の抵抗成分を含まない独立した燃料極をもった高効率な SOFC の開発を目指した。本報告では、スパッタリング法を用いた燃料極や空気極の最適成膜条件および薄膜 3 層構造 SOFC の作製条件について検討した。

2. 実験方法および評価方法

薄膜 3 層構造の SOFC は基板とターゲットの距離を 50 mm とした平行平板型高周波 (RF: 13.56 MHz) マ

* 平成13年10月19日 第42回真空に関する連合講演会で講演

*¹ 大阪工業大学工学部電気工学科 (〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)

Fig. 1 Surface SEM micrographs of Ni electrode films grown on the porous Al_2O_3 substrate.

グネトロンスパッタリング装置²⁾で作製した。燃料極や空気極の成膜用ターゲットには厚さ1 mmで直径69 mmのNi板（フルウチ化学製）、固体電解質膜の成膜には厚さ5 mmで直径70 mmの8 mol%YSZ焼結体（フルウチ化学製）を用いた。薄膜3層構造SOFCの支持体基板には厚さ2 mmで20 mm口の多孔性アルミナ材料（ニッカトー製）を使用した。燃料極や空気極の作製はアルゴン圧力0.8 Pa, RF電力300 W一定として、成膜時間を1, 2, 4, 6時間の4条件で変化させて最適化を行った。薄膜3層構造のSOFCは最適化された条件で作製した燃料極の上に成膜時間3, 5, 10時間の3成膜条件でYSZ電解質膜を成長させて、薄膜SOFCの膜構造および電池特性の評価を行った。

燃料極や空気極の特性評価としては、膜表面および破断面の微細構造は走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察し、その電気抵抗率は四端子法の一つであるファンデルポール（van der Pauw）法⁴⁾によって測定した。薄膜3層構造SOFCの破断面の微細・結晶構造は導電率および発電特性の測定前後にそれぞれSEM観察を行った。SOFCの導電率は、交流インピーダンス法⁴⁾によるコール・コールプロットを基にして、作動温度900°Cから1000°Cの範囲において20°C間隔で測定した。

3. 実験結果および議論

3.1 薄膜電極の最適化成膜条件

成膜時間を1, 2, 4, 6時間の4条件で成膜した燃料極の表面および破断面形状をSEM観察した結果を、それぞれFig. 1およびFig. 2に示す。成膜時間を長くするにつれて、膜厚が増加すると共に膜表面の粒径が大きくなり成長し空隙のない緻密な薄膜Ni電極になった。また、

Fig. 2 Cross-sectional SEM micrographs of Ni electrode films grown on the porous Al_2O_3 substrate.

Fig. 3 Resistivity properties of Ni electrode films grown on the porous Al_2O_3 substrate.

この成膜条件下では燃料極の結晶構造は柱状構造であった。

燃料極の大気雰囲気中における膜表面方向の電気抵抗率の膜厚依存性をFig. 3に示す。膜厚が増加するにつれて電気抵抗率が、約 1.5×10^{-5} から $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ に減少する傾向を示した。これは、Fig. 1とFig. 2に示したような膜形状のSEM観察において、膜厚の増加によって膜表面の粒径が大きくなり成長し粒界や空隙が減少して緻密性の高い膜構造になったことに起因している。結果として、4条件で成膜した薄膜Ni電極の膜厚の増加30 μmに対して、電気抵抗率の差は $0.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度しか見られなかった。

SOFCの燃料極や空気極は電気抵抗率の小さい、いわゆる高い電子導電性を有してガス透過のある多孔性構造の材料特性が要求される¹⁾。これらを満たすような燃料極や空気極の最適成膜条件として、膜中に空隙が点在し柱状構造を示した1時間成膜の条件を選んで、多孔性アルミナ支持体基板上に燃料極/電解質/空気極の薄膜3層構造のSOFCを作製することにした。

Fig. 4 Cross-sectional SEM micrographs of a SOFC having a three-layer film of Ni/YSZ/Ni structure with 20–40 μm grown on the porous Al_2O_3 substrate.

Fig. 5 Conductivity properties of a SOFC having a three-layer film structure with 20–40 μm at the operating temperatures from 900°C to 1000°C.

3.2 薄膜3層構造SOFCの特性評価

薄膜3層構造SOFCの1層目の燃料極と3層目の空気極は1時間の成膜時間として、2層目のYSZ電解質の成膜時間を3, 5, 10時間の3条件で作製した電池の破断面形状をSEM観察した結果をFig. 4に示す。20~40 μm の厚みをもった薄膜3層構造SOFCがスパッタリング法によって作製できた。作製したSOFCの2層目のYSZ電解質(図中の2: YSZ)および3層目の空気極(図中の3: Ni)の結晶構造は1層目の燃料極(図中の1: Ni)と選択配向が同一面を成して、多孔性アルミナ支持体基板に対して傾斜した柱状構造の膜成長を示した。これは、ターゲットの中心位置に対して基板を外側に設置したことでスパッター粒子が斜め入射し膜成長したことに原因している。また、これらの3条件で作製し

たSOFCの電極と電解質膜層の境界面は密着性の良い3層構造膜であった。

厚さ20~40 μm をもつ薄膜3層構造SOFCの導電率をSOFCの作動温度である900°Cから1000°Cまでを20°C間隔で測定した結果をFig. 5に示す。YSZ電解質膜の膜厚が増加するにつれて、薄膜3層構造SOFCの導電率は高くなることが分かった。3時間成長させた6.5 μm のYSZ電解質膜から成る薄膜3層構造SOFCの導電率(図中の■)は測定した作動温度領域ではほぼ一定の値を示した。しかしながら、膜厚の厚い10 μm と25 μm のYSZ電解質膜をもつ薄膜3層構造SOFC(図中の▲と●)では、1000~960°Cの高温領域での導電率の減少率よりも940~900°Cの低温領域での減少率が多少大きくなる傾向を示した。結果として、薄膜3層構造SOFCの導電率は最大 1×10^{-4} S/cmであり、この値はバルク電解質に比べて2桁ほど低い値であった¹⁾。

この薄膜3層構造SOFCを用いて1000°Cの作動温度で発電特性を調べたところ、ほとんど発電するには至らなかった。そこで、発電できなかったことが薄膜3層構造SOFCのどの部分に起因しているかを調べるために、導電率および発電特性の測定後に破断面形状をSEM観察した。その結果をFig. 6に示す。導電率および発電特性測定時の作動温度の昇温・降温過程の熱エネルギー変化によって、2層目に成長させたYSZ電解質膜(図中の2: YSZ)は特に3層目の空気極(図中の3: Ni)界面付近に多数の空隙が存在するような多孔性柱状構造になり、電解質膜と空気極との境界面に隙間が生じて密着性に欠ける膜であることが判明した。この多孔性柱状構造の密着性に欠けるYSZ電解質膜のために、導電率がバルク電解質に比べて2桁ほど低い値となり、

Fig. 6 Cross-sectional SEM micrographs of a SOFC having a three-layer film structure after measurements of the electrical properties at 1000°C. A SOFC before measurements is shown in Fig. 4.

酸化イオン (O^{2-}) 導電性が低下してほとんど発電しなかったと考えられる。また、3層目の空気極が発電時の熱エネルギーによって、電解質膜とは逆に粒成長が進んで柱状構造からバルク電極構造に近い緻密な結晶構造膜に改質され、空気極内部への酸素ガスの供給が急激に低下して発電できなかった可能性もある。これらの薄膜3層構造 SOFC の結晶構造変態については、スパッタリングプロセス条件も含めて現在検討を行っている。

4. ま と め

スパッタリング法を用いた高性能な平面型薄膜 SOFC スタックの開発を目的として、燃料極や空気極の最適成膜条件および薄膜3層構造 SOFC の作製条件を検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 燃料極の膜厚が増加すると膜表面の粒径が大きくなり成長し空隙のない緻密性の高い薄膜 Ni 電極になった。また、電気抵抗率は膜厚の増加に伴って減少する傾向を示した。

(2) 厚さ 20～40 μm の薄膜3層構造 SOFC が作製できた。薄膜3層構造 SOFC の YSZ 電解質膜は熱エネルギー変化によって膜中に多数の空隙が発生して空気極との境界に隙間が生じて密着性に欠けていた。また、空気極は粒成長が進んで柱状構造からバルク電極構造に近い緻密な結晶構造に改質されることが分かった。

(3) 薄膜3層構造 SOFC の導電率は YSZ 電解質の膜厚を増加するにつれて高くなった。電解質が厚い場合の導電率は作動温度を高くするにつれて大きくなる傾向を示し、膜厚が薄い場合にはほぼ一定値となった。結果として、薄膜3層構造 SOFC の導電率はバルク電解質に比べて2桁ほど低い値であった。

上記した薄膜3層構造 SOFC の結晶構造変態および導電率の向上については、スパッタリングプロセス条件も含めて現在検討を行っている。

【文 献】

- 1) 田川博章著：固体酸化物燃料電池と地球環境，アグネ承風社，1998。
- 2) 長田・岡田・岡山・伊佐：真空，Vol. 42，No. 3 (1999)，pp. 151-154。
- 3) H. Okayama and A. Nagata: Proceedings on The 6th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, ISSP 2001 Committee, Vol. 1, No. 1 (2001)，pp. 374-377。
- 4) 日本化学会編者：実験化学講座 9 電気・磁気，丸善，p. 170，1991。