マイクロ波プラズマ化学気相合成法による 燃料電池用固体電解質薄膜の作製条件の検討*

岡村一太郎^{*1}・長田 昭義^{*1}

(受理2002年11月22日, 掲載決定2003年3月1日)

Property of a Thin Zirconia Electrolyte Film Using
Solid Oxide Fuel Cell Grown by ECR Plasma CVD Method*

Ichitaro OKAMURA^{*1} and Akiyoshi NAGATA^{*1}

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

(Received November 22, 2002, Accepted March 1, 2003)

A thin zirconia electrolyte film using solid oxide fuel cell (SOFC) was prepared on the porous Al_2O_3 substrate by the microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using two organometallic compounds of zirconium acetylacetonate and zirconium tetra-n-butylate. Zr electrolyte film was characterized based on dependence on annealing treatment and substrate temperature. The grain size of a thin electrolyte film grown using zirconium tetra-n-butylate became small compared with that of zirconium acetylacetonate. As-deposited electrolyte film grown using two organometallic compounds indicated the columnar structure and but were deformed to crystal structure with a large crack or pore occurred at grain boundary in film by annealing treatment of 400°C. Furthermore, it is also found that a pore size in film reduced by crystal growth at a higher substrate temperature.

1. はじめに

固体酸化物燃料電池 (SOFC) は, 高い発電効率が期待できるために, 1960年代から研究開発が進められてきた¹⁾. しかしながら, SOFC 用電解質の内部抵抗が他の燃料電池に比べて高いため, 電解質の薄膜・大面積化を行って発電効率の向上が必要である. そこで本研究では, 電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマを用いた化学気相合成 (PECVD) 法を用いて, 固体電解質を数 μm 程度まで薄膜化することを目的としている. これまでの研究^{2,3)}では, PECVD 法によって作製した電解質薄膜は SOFC の作動温度である 1000°C において, 亀裂や空隙が生じて単セルのケミカルショートを引き起こして発電電圧の低下を招いた. 本論文では, SOFC の作動

温度において薄膜中に生じた亀裂や空隙をなくし緻密な電解質薄膜を作製するために, 2 種類の有機金属化合物ジルコニア錯体を選定して, 成膜した電解質薄膜の原料錯体の違い, 焼成温度および基板温度の作製条件による結晶・微細構造の特性を評価した.

2. 実験方法および評価方法

2.1 実験方法および成膜条件

電解質薄膜を作製するための PECVD 法^{2,3)}は, ヒータによって温度制御された気化器によって 2 種類の PECVD 用原料錯体を 2.2 で述べる加熱温度で気化させて, 共に N_2 キャリアガスの分圧を 53.2 mPa として反応室に導入する. プラズマ生成室では ECR 用直流磁界 875 G と壁からの不純物混入の抑制用カブス磁界 (表面磁界 3 kG) を印加して, 反応ガス O_2 で分圧 26.6 mPa として 2.45 GHz のマイクロ波電力 500 W によって, ECR プラズマを発生させる. ECR プラズマを反応室内

* 平成14年10月18日 第43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)

にダウンフローさせて、酸素ラジカルと原料錯体を化学気相合成させ、 Al_2O_3 基板上に SOFC 用 YSZ 電解質薄膜を析出させた。今回の成膜実験では、ジルコニアとイットリアの原料錯体を別々のポートから気化させたために、ジルコニアとイットリアの均一な気相合成が難しく均質な YSZ 薄膜が作製できなかった。そのため、原料錯体の違い、焼成温度および基板温度による薄膜の特性評価が困難となり、今回の実験目的からも逸脱しないことも考慮して、結晶構造の安定化に必要なイットリアの原料錯体¹⁾は固溶せずにジルコニアの原料錯体だけを化学気相合成させて固体電解質薄膜を Al_2O_3 基板上に成膜させた。

2.2 特性評価の手順および方法

SOFC の作動温度である 1000°C で固体電解質薄膜に生じる亀裂や空隙の発生原因を調べて抑制するために、まずジルコニア原料錯体の違いによる電解質薄膜の結晶・微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。2 種類の原料錯体には、安定な昇華性をもち室温で固体のアセチルアセトナジルコニウム錯体 ($\text{Zr}[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]_3$) と蒸気圧が高く CVD 用途に適した室温で液体のジルコニウムテトラ-n-ブトキシド錯体 ($\text{Zr}[\text{OC}_4\text{H}_9]_4$) を使用した。成膜時間は原料錯体の気化特性の違いにより、前者では加熱温度 200°C で 3 時間、後者では 40°C で 2 時間とした。作製した電解質薄膜中に亀裂や空隙がどの温度で発生するかを調べるために、焼成条件として 1000°C までを 200°C ごとに焼成して結晶・微細構造を X 線回折 (XRD) 測定と SEM 観察を用いて評価した。また、原料錯体を化学気相合成させるときに基板温度による拡散効果が電解質薄膜の結晶・微細構造、亀裂や空隙の形成にどのような影響を与えるかを調べるために、本実験装置の限界である 400°C を上限値として室温 (RT), 200°C および 400°C の 3 条件に設定して、XRD 測定および SEM 観察を用いて特性評価を行った。

3. 実験結果および議論

3.1 原料錯体による電解質薄膜の特性

原料錯体の違いによるジルコニア固体電解質 (Zr) 薄膜の作製には、アセチルアセトナジルコニウム錯体とジルコニウムテトラ-n-ブトキシド錯体を用いてそれぞれ加熱温度 200°C で 3 時間と 40°C で 2 時間で成膜を行った。両原料錯体で成膜した電解質薄膜を作動温度に相当した 1000°C で焼成して、微細構造について SEM 観察を行った。Zr 薄膜表面および破断面の SEM 観察結果をそれぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に示す。ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド錯体を気相合成した Zr 薄膜は、アセチルアセトナジルコニウム錯体の場合と比較して薄膜の粒径が

Fig. 1 Surface and cross-sectional SEM micrographs at (a) as-deposited and (b) annealing of 1000°C of thin zirconia electrolyte film grown on porous Al_2O_3 substrate using zirconium acetylacetonate.

Fig. 2 Surface and cross-sectional SEM micrographs at (a) as-deposited and (b) annealing of 1000°C of thin zirconia electrolyte film grown on porous Al_2O_3 substrate using zirconium tetra-n-butylate.

小さくなった。さらに、両原料錯体における焼成前の薄膜は緻密で柱状構造の断面形状を示していたが、 1000°C で焼成すると薄膜表面の粒界間において亀裂が生じて断面には空隙が発生した。このことから、 1000°C の焼成において電解質薄膜表面での亀裂や断面での空隙の発生原因には今回選択した 2 種類の原料錯体には依存しないことが分かった。

3.2 焼成温度による電解質薄膜の特性

前述した成膜実験においてジルコニア電解質薄膜に生じた亀裂や空隙の発生原因は両原料錯体に依存しないことが分かった。そこで 1000°C までの焼成温度において、どの温度でどの程度の亀裂や空隙が薄膜中に形成されるかを調べるために、両原料錯体で気相合成した Zr 薄膜について焼成温度 200°C , 400°C , 600°C , 800°C , 1000°C の 4 条件で焼成を行った。Fig. 3 はアセチルアセトナジルコ

Fig. 3 Cross-sectional SEM micrographs at various annealing treatments of thin zirconia electrolyte film grown at substrate temperature of 400°C using (a) zirconium acetylacetonate and (b) zirconium tetra-n-butylate.

Fig. 4 XRD patterns at various annealing treatments of thin zirconia electrolyte film grown at substrate temperature of 400°C using (a) zirconium acetylacetonate and (b) zirconium tetra-n-butylate.

ニウム錯体 (図(a)) とジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド錯体 (図(b)) の焼成前、200°C と 400°C の焼成条件での Zr 薄膜の破断面の SEM 観察した結果を示している。両原料錯体で成膜した Zr 薄膜において、焼成前 (図(a)-1 と (b)-1) および焼成温度 200°C (図(a)-2 と (b)-2) の場合には薄膜中に亀裂や空隙が生じることがなく、緻密な柱状形状の結晶構造膜であった。しかし、400°C (図(a)-3 と (b)-3) で Zr 薄膜を焼成すると、膜断面の粒界間に大きな空隙が発生した。つぎに、両原料錯体で基板温度 400°C で成膜した Zr 薄膜の XRD 結果を Fig. 4 に示す。ここで、図中の◆はジルコニアの正方晶、●はジルコニアの単斜晶、▲は基板に使用した Al_2O_3 の回折ピークに相当している。両原料錯体の回折パターンにおいて、ジルコニアの単斜晶回折ピークが主要

回折角において数多く観測されているが、両ジルコニア原料錯体だけでは結晶構造が安定化できず相転移によって単斜晶の Zr 薄膜構造となるためである。2.1 で述べたように、SOFC 用固体電解質薄膜では結晶構造を安定化させるためにイットリアの原料錯体を添加する必要がある¹⁾。また、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド錯体を用いた Zr 薄膜 (図(b)) ではジルコニアの正方晶や単斜晶の回折ピークに比べて、基板材料の Al_2O_3 の回折ピークが強く出現している。これはアセチルアセトナジルコニウム錯体の場合 (図(a)) に比べて膜厚が薄くて膜表面が均一でなく、しかも結晶性に欠けるアモルファス構造の Zr 薄膜であると考えられる。ジルコニアの回折ピークの中で比較的強く出現した回折角 28.2 度 (−111) と 30.2 度 (111) 付近の 2 つの単斜晶回折ピークに注目すると、両原料錯体における焼成温度 400°C までのこれらの回折ピーク強度は小さく、しかもブロードな回折パターンを示した。しかし、600°C 以上で焼成することで Zr 薄膜が結晶成長して、2 つの回折ピーク強度が大きくなるとともにシャープな回折パターンへと推移していくことが分かった。これらの結果から、原料錯体中の炭素 (C—あるいは C=) との結合を解離させるのに必要なエネルギー³⁾ (約 3.6~7.6 eV) が十分に供給されなかったために、基板上に気相合成させたジルコニア薄膜は、400°C までの焼成温度では膜の改質はスムーズに進行せず、均一性・結晶性に欠けたアモルファス構造の膜となった。しかし、焼成温度 600°C 以上にするすることで、ジルコニア薄膜の結晶成長が促進されて膜の改質が進行するが、その改質過程において薄膜の粒界間に亀裂や空隙が発生したものと考えられる。

3.3 基板温度による電解質薄膜の特性

ジルコニア電解質薄膜の気相合成時における酸素ラジカルのエネルギーが低いことが判明したので、薄膜の表面拡散効果を助長するために基板温度を変化させてその結晶・微細構造の特性評価を行った。今回は PECVD 装置の基板加熱機構の関係で 400°C 以上に上げることができなかったため、基板温度は室温 (RT)、200°C および 400°C の 3 条件とした。アセチルアセトナジルコニウム錯体およびジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド錯体を用いて基板温度を変化させて成膜した Zr 薄膜の破断面を SEM 観察した結果をそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示す。両原料錯体において、基板温度 400°C で気相合成させた Zr 薄膜は 200°C (図(a)-3) で焼成しても空隙は発生せず緻密性の高い柱状構造膜であったが、焼成温度 400°C (図(b)-3) では膜の粒界間に空隙が発生した。しかし、膜中の空隙の大きさは基板温度を RT から 400°C へと高くするにつれて、小さくなることが分かった

Fig. 5 Cross-sectional SEM micrographs at annealing treatments of (a) 200°C and (b) 400°C of a thin zirconia electrolyte film grown at substrate temperatures of RT, 200°C and 400°C using zirconium acetylacetonate.

Fig. 6 Cross-sectional SEM micrographs at annealing treatments of (a) 200°C and (b) 400°C of thin zirconia electrolyte film grown at substrate temperatures of RT, 200°C and 400°C using zirconium tetra-n-butylate.

(図(b)-1～図(b)-3). つぎに、両原料錯体におけるジルコニア回折ピークの中で比較的強く出現した回折角28.2度と30.2度付近のXRD結果をFig. 7に示す. 両原料錯体による基板温度依存性におけるZr薄膜の結晶構造には大きな違いは見られなかった. この結果から、基板温度を高くすることでジルコニア膜の結晶成長を促進でき、薄膜中に発生した空隙を小さくすることができたが完全に抑制することはできなかった. したがって、ジルコニア薄膜の粒界間に発生した亀裂や空隙を抑制するには、マイクロ波電力を増加し成膜圧力を低くして、原料錯体の炭素との結合を解離させるために必要なエネルギー

Fig. 7 XRD patterns at various substrate temperatures of thin zirconia electrolyte film grown on porous Al_2O_3 substrate using (a) zirconium acetylacetonate and (b) zirconium tetra-n-butylate.

ギーを十分供給するとともに基板温度を高くして膜の結晶成長を促進して、ジルコニア膜の緻密性・結晶性を向上させる必要があるものと考えられる.

4. ま と め

SOFCの作動温度においてジルコニア固体電解質薄膜中に生じた亀裂や空隙を抑制して緻密な薄膜型SOFCを作製するために、原料錯体の違い、焼成温度および基板温度の作製条件による薄膜の結晶・微細構造の特性を評価した結果、以下のことが明らかになった.

(1) ジルコニア電解質薄膜の粒界間に生じた亀裂や空隙は原料錯体の種類には依存しなく、400°C以上の焼成によって発生することが分かった.

(2) 膜中の亀裂や空隙の発生原因としては、成膜時にはジルコニア薄膜は結晶性に欠けたアモルファス構造の膜であったが、600°C以上で焼成することで膜の結晶化が促進され、その改質過程において薄膜の粒界間に亀裂や空隙が生じたものと考えられる.

(3) 高い基板温度で成膜することで、ジルコニア膜の結晶成長を促進でき膜中の亀裂や空隙を小さくすることができたが、完全に抑制するには至らなかった.

(4) 今後の課題として、ジルコニア薄膜の粒界間に発生した亀裂や空隙を抑制するには、ECRプラズマの最適制御を行って原料錯体の炭素結合を解離させるために必要なエネルギーを十分供給するとともに基板温度を高くして膜の結晶成長を促進して、ジルコニア膜の緻密性・結晶性を向上させる必要がある.

【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) 井上，辰，谷本，岡山，長田，伊佐：第40回真空に関する連合講演会，(1999).
- 3) 辰，長田，岡山，伊佐：真空，Vol. 42, No. 3, (1999), pp. 155-158.