

平成21年5月8日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19710117  
 研究課題名(和文) ボトムアップナノテクノロジーによる全ナノイオニクス構造ナノ SOFC  
 セルの創製  
 研究課題名(英文) Fabrication of nano sized solid oxide fuel cells based on nano-ionic  
 by bottom-up processes.

研究代表者 井口 史匡 (IGUCHI FUMITADA)  
 東北大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：00361113

研究成果の概要：本研究は MEMS デバイスの電源としても適用可能な固体酸化物形燃料電池 (SOFC) を従来の手法ではなく、MEMS プロセスに適合したドライプロセスのみを用いてシリコンウェハー上に作り上げたものである。SOFC の主構成材料であるセラミックスとシリコンウェハーは性質が異なり、残留応力等による破壊の問題が多く発生したが、SOFC の構造に応力に比較的対抗性の高い一室型構造を採用した結果、SOFC セルの構築に成功した。しかし機電力等電池としての性能は低いため今後の構造、材料面での追加が必要であることも同時に明らかになった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	390,000	3,090,000

研究分野：ナノ・マイクロ科学

科研費の分科・細目：マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノデバイス造形, PLD, 残留応力制御, 一室型固体酸化物形燃料電池

## 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池(SOFC)はコジェネレーションシステムと併用することにより高い熱効率を示し、高温作動するため天然ガス等の内部改質が可能であることから固定式の中小規模発電システムとしての開発が進められてきた。一方、自動車等の移動体への積載に関しては高温作動であることや、セラミックス製であるため本質的に脆いこと等から考慮はされるものの活発な研究が行われているとはいいがたかった。しかし、近年、作動温度の700°C～500°Cの中低温作動

化技術の発展に伴う機械的耐久性の向上と真空断熱等の断熱技術の発達により、携帯電話やノートパソコン等の携帯型電源として適用可能との認識が広がり、近年ではセル堆積1立方センチメートル当たり1W程度の出力を持つ小型のSOFCの研究も行われその試作等も進められている。

一方、SOFCのもう一つの特徴としてセラミックスで構成されているため、すべて物理的気相成長法(PVD)、化学的気相成長法(CVD)等のドライプロセスを用いて作製することが可能である点が挙げられる。これは圧

力センサーや加速度センサー、ジャイロ스코ープや種々のマイクロマシンに代表される MEMS デバイス作製に用いられるプロセスとの両立性が高く、MEMS デバイス作製技術を利用して作製することが可能であると考えられる。

## 2. 研究の目的

前述の背景を受けた本研究の目的は、全てドライプロセス及び MEMS デバイス作製に使われる技術を用いて、作動可能な nano スケールの SOFC をシリコンウェハー上に作製することとした。その最終状態の概略図を図 1 に示す。

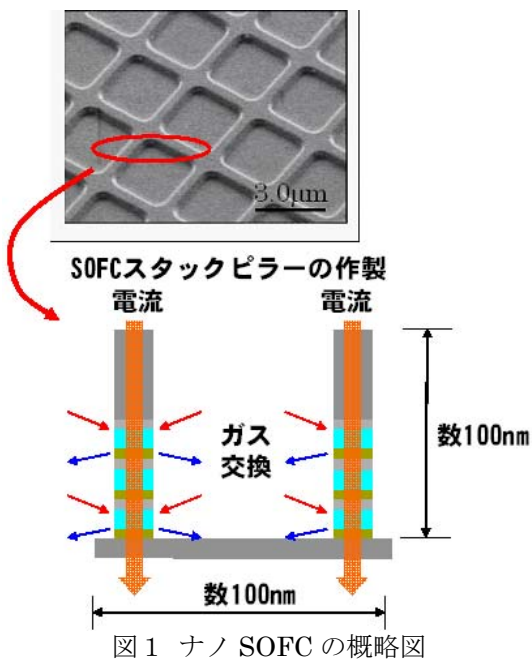


図 1 ナノ SOFC の概略図

図中の SEM 写真は同様に MEMS デバイスを用いて作製した周期構造であるが、この断面が図下部のようにナノスケールの多層構造となっている多層構造中の青は電解質、金色が正極、銀色が負極を現しており、矢印は電流の流れる方向を示している。通常の SOFC は空気室、燃料室の二室を持つが本ナノ SOFC は酸素とメタンの混合ガス中で発電を行う一室型構造を採用している。

具体的に行ったことは下記のとおりである。

- (1) SOFC 構成材料の MEMS デバイス作製技術との両立性
- (2) SOFC 多層構造のドライプロセスを用いた積層
- (3) 実際のナノ SOFC セルのシリコンウェハー上への構築
- (4) 作製したナノ SOFC セルの特性試験

## 3. 研究の方法

SOFC の構成材料として検討を行ったのは

中低温において高いイオン導電性を示す電解質と期待されるガドリニア添加セラ

(GDC) とイットリウム添加ジルコン酸バリウム (BZY) 及びカソード材料としてストロンチウム添加コバルト酸ランタン (LSC) である。又、電極材料としては SOFC における一般的な材料として金及び白金も用いた。

MEMS デバイス作製技術との両立性としては上記のセラミックスの、一般的にシリコンや酸化ケイ素のウェットエッチングに用いられるフッ化水素酸及び水酸化テトラメチルアンモニウム (TMHA) に対する耐性及びドライエッチングである高速イオンビームエッチング (FAB) に対するエッチングレートを測定して評価した。

多層構造の作製には Nd-YAG の 4 倍波 (波長 266nm) をレーザーとして用いるパルスレーザーデポジション (PLD) 法を用いた。

作製したセルの評価はメタン、酸素混合雰囲気下においてインピーダンス計測及び起電力測定により行った。

## 4. 研究成果

### (1) SOFC 構成材料の MEMS デバイス作製技術との両立性の確認

PLD 法で作製した GDC, BZY, LSC をそれぞれフッ化水素酸, TMHA に晒してその耐性を確認した。その結果, GDC, BZY の電解質用の構成材料は十分高い耐性を示したが, LSC はどちらに対しても容易に溶解し, これらのウェットエッチング用溶液に対する耐性が低い事が判明した。また, FAB におけるエッチングレートでも同様に, GDC, BZY のエッチングレートはマスクとして用いるレジストより小さいが, それに対して LSC は大きいという結果が得られた。

### (2) SOFC 多層構造の積層及びナノ SOFC セルのシリコンウェハー上への構築

上記の結果を受け, ナノ SOFC セル作製プロセスを決定した。作製プロセスの基本は下記に示すとおりである。

- ① シリコンウェハー上への金のスパッタリング
- ② PLD 法による GDC の低温製膜
- ③ PLD 法による白金の製膜
- ④ レジストの塗布及びマスクの作製
- ⑤ FAB を用いてナノ SOFC セルの三相界面部分をエッチング

上記プロセスを用いて作製した SEM 画像を図 2 に示す。図 2 中に見える一辺が約 400μm の正方形がナノ SOFC の一つのセルに当たる。上面は白金膜であり、製膜時に多層構造内に蓄積される残留応力がエッチングにより開放されることで白金膜に皺が寄っているが、多層膜構造は維持されている。図 3 には三相界面を増やすた

めに内部に 20 $\mu\text{m}$  の正方形の穴をエッチングの際に設けたセルの SEM 画像である。

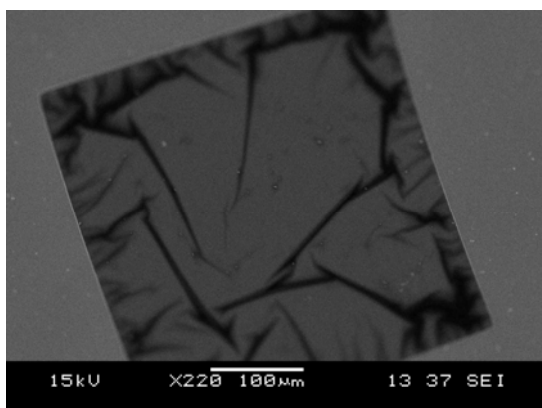


図2 ナノ SOFC セルの SEM 画像

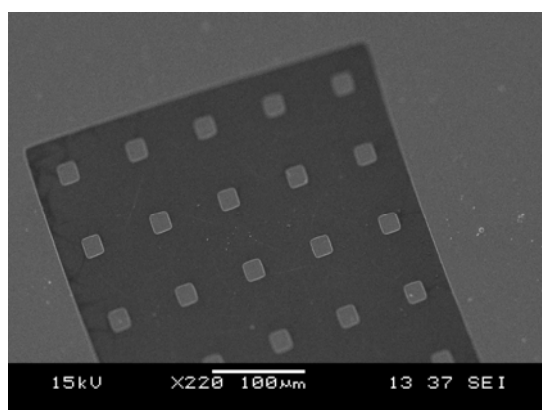


図3 三相界面を増やしたナノ SOFC セルの SEM 画像

図3より三相界面を増やしたナノ SOFC セルも同様に作製できていることがわかる。又、図2で観察された白金膜の顕著な皺が観察されなくなっている。これは白金膜上の開口部を増やしたことにより、局所的に残留応力が開放されているためだと考えられる。又、図4にそのセル上部の拡大図を示しているが、セルに穴等は存在しておらず、上部の白金と下部の金膜間の電気的絶縁性が電解質により確保されていることが推測される。

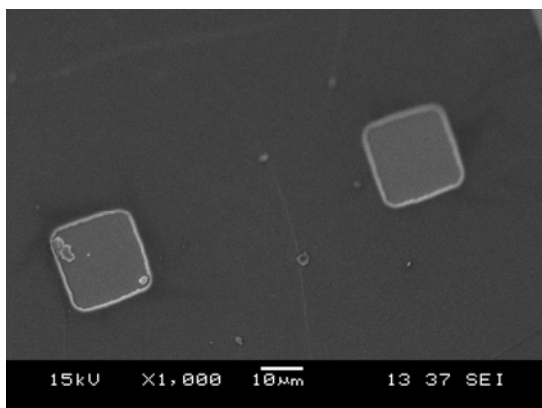


図4 拡大 SEM 画像

これらの結果は、ドライプロセス及び

MEMS デバイス作製技術を用いて図1に示した最終状態の基礎となるナノ SOFC セルがシリコンウェハー上に構築できたことを示している。今回の作製プロセスにおいては、ナノ SOFC セルの形状は使用するマスクの形状に依存する。最終状態のセルの構造を達成するマスクの形状は MEMS デバイス作製技術を用いれば容易に作製できるので、今回得られた知見を用いれば容易に最終状態のセルを作製が可能である。

### (3)ナノ SOFC セルの特性試験

環境制御型4端子プローバーにより交流インピーダンス法を用いて作製したナノ SOFC セルの比抵抗を計測した。インピーダンススペクトルは単セルの温度が上昇すると抵抗が小さくなるという熱活性型の傾向を示し、金電極と白金電極は電解質により設計通り絶縁されていることがわかった。白金電極表面積で割った比抵抗は単セル温度約 400 $^{\circ}\text{C}$ で 0.1 $\Omega\text{cm}^2$ 以下と見積もられ、電流を取り出していない状態では十分低い比抵抗を示すことがわかった。この比抵抗は Gd セリアの導電率から算出した抵抗値と同じ桁数であり妥当なものであった。

メタン酸素混合雰囲気における起電力測定は通常のデジタルボルトメータを用いた。起電力は水素に対する触媒能が高い白金電極側が正極となり、最大で 1mV 程度であった。発電に必要とされる数百 mV の起電力は得られなかったが、白金電極が正極であること、温度を上げると起電力が上昇するという傾向は観察されたため、触媒能の差を利用して発電を行うという一室型燃料電池の最低減の特性は備えていた。このことからシリコンウェハー上にドライプロセスを用いてナノ SOFC セルを構築するという初期の目的と特性評価を達成したといえる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件) [査読有り]

- ① 高橋智一, “中低温動作マイクロ SOFC のための Gd 添加  $\text{CeO}_2$  の堆積と微細加工”, 日本機械学会論文集 B 編, 75, 524 - 526, (2009).
- ② F.Iguchi, “Performance of  $\text{BaZrO}_3$  based Proton Conductors as an Electrolyte for Intermediate Temperature Operating SOFC”, ECS Transactions, 7, 2331-2336, (2007).

[学会発表] (計5件)

- ① 吉田圭佑, “ $\text{BaZrO}_3$  系電解質を用いた中低温動作型 MEMS-SOFC の作製”, 電気化学会第 76 回大会, 平成 21 年 3 月 30 日, 京都.
- ② 井口史匡, “PLD法により作製したプロトン

導電性固体酸化物薄膜における内部応力と導電特性”，電気化学会第76回大会，平成21年3月30日，京都。

- ③井口史匡，“MEMS技術を用いたシリコンウエハー上への固体酸化物型燃料電池の構築”，平成21年3月13日，京都。
- ④ T. Takahashi,” Fabrication of GDC-based Micro SOFC with Microheaters”, PowerMEMS2008+μEMS2008, Nov.10.2008, Sendai(Japan).
- ⑤ F. Iguchi,” Grain boundary conductivity of Y-doped BaZrO<sub>3</sub> proton conductors”, the 2<sup>nd</sup> international conference on physics of solid state ionics (2<sup>nd</sup> ICPSSI), Dec.18.2007,Tokyo(Japan).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井口 史匡 (IGUCHI FUMITADA)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：00361113

### (2) 研究分担者

該当無し

### (3) 連携研究者

該当無し