

平成22年6月2日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360295
 研究課題名（和文） 応力制御成膜技術による低温動作酸化物イオン導電体の開発
 研究課題名（英文） Development of oxide solid electrolyte working at lower temperature by stress controlled film deposition method
 研究代表者
 篠崎 和夫（SHINOZAKI KAZUO）
 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：00196388

研究成果の概要（和文）：

YSZ あるいは Gd_2O_3 添加 CeO_2 系酸化物イオン導電体を Si 基板上にエピタキシャル薄膜化することで、従来の焼結体の固体電解質に比べて、低温の 280～350℃程度で動作することを見いだした。この現象は、固体電解質を数十 nm～数 μm と非常に薄くすることによる内部抵抗の減少と、製膜時に発生する圧縮応力と基板と電解質の間に働く熱膨張差による引っ張り応力による複雑な応力状態により説明できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Oxide ion conducting materials such as yttria stabilized zirconia and Gd_2O_3 added CeO_2 were epitaxially grown on Si substrate. These thin films worked as solid electrolyte and measured the oxygen partial pressure even at 280-350 °C. This phenomenon was explained by the effect of both thinner thickness such as several 10 nm to several micron and residual stress of the film. Decreasing the film thickness enables the internal resistance lower and working temperature low. By controlling the residual stress under film annealing in air, activation energy was changed compared with single crystal data.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2008年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	15,700,000	4,710,000	20,410,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：機能性セラミックス、低温動作酸化物イオン伝導体

1. 研究開始当初の背景

クリーンで、高効率のエネルギー源である燃料電池は大電力発電設備の可能性、効率よく発電する地域発電、あるいは家庭内発電な

どの本格的な実用化にむけて、様々な要素技術の開発が求められている。幾つかの燃料電池方式の中でも、固体酸化物型燃料電池（SOFC）は、動作温度は高いものの、使用

する燃料に制限が少なく化石燃料やバイオ燃料も利用可能である。SOFCはイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 等の酸化物イオン導電性の固体電解質を用いるため、動作温度が高いことが問題になる。

酸化物固体電解質は上記の燃料電池の外に、酸素に対する選択性が高い酸素センサーとしても広く利用され、高温の燃焼制御などに不可欠なデバイスとして重要である。

酸化物固体電解質を材料面で見ると、セラミックプロセスで作成されるため、内部抵抗が高いことも大きな問題になっている。また、高温で使用するため、酸素欠陥を生成するために添加された大量の添加イオンが凝集したり、偏析することで、酸素欠陥と会合して、伝導率の低下を来すなどの問題点がある。

SOFCや酸素センサーの動作温度の低下は重要であるが、その動作温度はYSZでは最低でも600~800°C程度、希土類添加CeO₂でも400°C~500°C程度に留まっている。

2. 研究の目的

本研究は、酸化物イオン導電性固体電解質の動作温度低下と内部抵抗低下を高温が必要な焼結法を用いず、低温かつ緻密で、膜厚が薄い電解質を実現する事を目指した。具体的には、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法を用いて、従来に比べて著しく薄い膜厚の電解質薄膜を実現し、さらに薄膜の応力状態を変化させることで、酸化物イオン拡散の活性化エネルギーを低下させる可能性を検討することを目的とした。

3. 研究の方法

PLD法を用いてYSZ(8%Y₂O₃)をSi基板上に製膜した。また、Gd₂O₃(20%)添加CeO₂系酸化物イオン導電体(以下、GDC)は30nmのYSZを製膜したSi基板上に製膜した。製膜温度は800°C(YSZ)、750°C(GDC)である。製膜圧力は可変して挙動を観察した。製膜したYSZおよびGDC薄膜は薄膜X線回折装置を用いて、面内および面外の格子定数を測定し、その応力状態を検討した。さらに、as-depo 薄膜を種々の温度でアニールし、応力状態の変化を求めた。

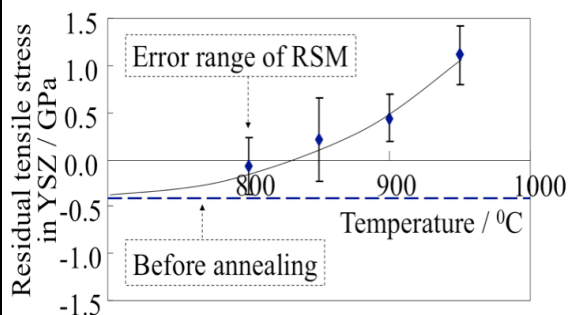
得られた薄膜をSi基板側から反応性イオンエッチング(RIE)装置を用いてSi基板の一部を除去した。また、市販の酸素分圧を可変したガス発生装置と、固体電解質燃料電池試験装置を組み合わせ、様々な酸素分圧下でのこのようにして作成したYSZ薄膜の電気伝導率および起電力の測定を行った。

4. 研究成果

作成したYSZ薄膜はSi(001)基板直上に(001)エピタキシャル成長しており、表面は非常に平滑で、微構造観察においても全く組織な

どは見られなかった。薄膜X線装置を用いた応力測定の結果、YSZのSi上での一般的な製膜圧力である 5.5×10^{-4} Torrおよび10mTorrで製膜した場合、YSZ薄膜は圧縮応力を示した。一方、製膜圧力を300mTorrと大きくすると試料は逆に強い引っ張り応力を示した。また、Gd₂O₃を添加したCeO₂(GDC)薄膜においては、YSZに比べて、製膜状態での応力変化が更に大きく、引っ張りから圧縮の状態まで、大きく変化していることを見いだした。

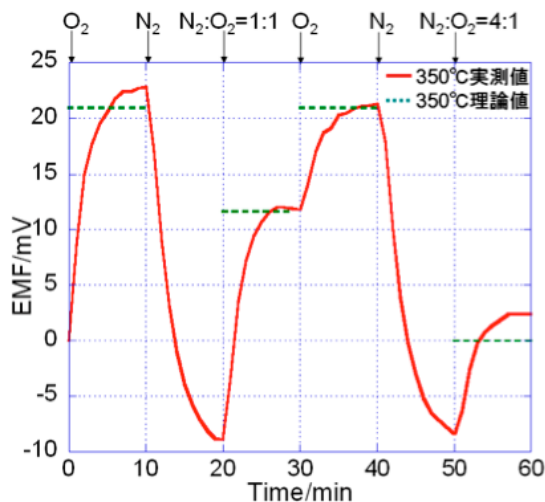
薄膜の応力状態の原因を探るために、成膜条件、アニール条件と薄膜の応力状態の関連を検討し、応力状態が複雑に変化する原因を明らかにした。すなわち、薄膜の圧縮状態を生み出す主な要因として、本研究の成膜方法であるPLD法で生成する高エネルギー粒子の薄膜へのイオン打ち込みの効果の寄与が大きいとの仮説を導き、YSZの場合は打ち込みの際の応力が製膜後も保存されるのに対し、GDCの場合は、製膜中にアニール効果が起きるために、イオン打ち込みの効果が打ち消され、冷却時に基板との熱膨張差に起因して、引っ張り応力が残留するものと結論した。さらに、その仮説を確認するために、YSZ薄膜の製膜後にアニール操作を行うことで、応力状態を圧縮から引っ張りまで変化することに成功した。これまでの経過から、あらたに酸化物イオン導電体を薄膜化すること自体によって、酸化物イオン導電性が大きく変化することを見だし、さらに応力状態がどのように影響するかについて検討することが必要であることが明確となった。(下図)



RIE装置を用いたSi基板のエッチング条件は、基板厚さが0.5mmと厚いために、多くの困難があった。最終的にAlマスクとRIE条件の最適化によってほぼ満足なエッチング条件を得ることが出来た。その際、YSZに対しての化学的なダメージは見られなかったが、一部のサンプルでは亀裂が生じた。YSZ薄膜の残留応力と亀裂の入りやすさには相関があり、引っ張り応力を受けている試料は確実に膜が破壊されてしまった。また、同じ応力

状態でも、膜厚が厚く（850nm程度）なると亀裂が入りやすくなる。

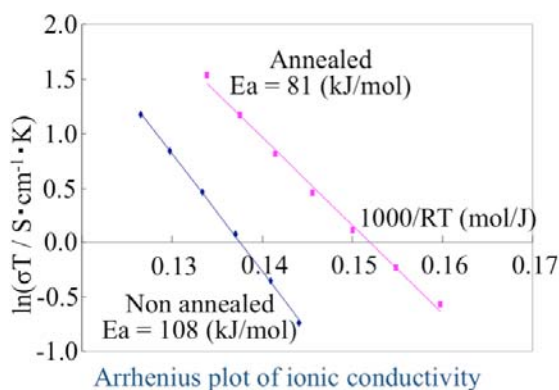
得られた試料を用いて、酸素濃淡セルを試作し、350~550°Cまでの温度域で酸素分圧に対応するEMFを測定することが出来た。特に、350°Cにおいては理論値と近い値を示し、YSZ薄膜そのものが低温で十分酸素分圧を検知することを見出した。（下図は350°Cの例で、本研究の予備的な研究で得られたものである。）さらに、280°C程度でも、稼働することを見いだしている。しかしながら、前述のように薄膜は応力状態によって不安定であり、セルの試作は比較的、初期に実験を行ったことから、その時点では必ずしも再現性のあるデバイス試作は困難であった。



現在は、応力状態の制御が安定して出来ることから、現在、デバイス化の取組を続けている。Si基板上にエピタキシャル成長したYSZ酸素濃淡電池セルを用いて、280-320°Cという低温で、理論起電力を得ることに成功した。この原因について、これまでは、応力の観点で議論してきたが、もう一つの要因に、固体電解質の厚さそのものが、数百nm~1 μm程度と、従来の焼結体の固体電解質に比べて、極めて薄いことが考えられる。すなわち、固体電解質を数百nmの薄膜にすること自体で酸化物イオン伝導の低抵抗化が可能となり、従来の焼結体では内部抵抗が高いために低温では、EMFが測定不可能であったのに対し、薄膜かすることで低温稼働が可能になったものと考えられる。この点については、この研究の後継の研究として、検討を続けている。

そこで、応力印加により、イオン伝導の活性化エネルギーがどのように変化するかを明らかにするために、アニールによって応力状態を変化したYSZ薄膜の面内の伝導率の

測定を行った。低温動作可能な電極として(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.98}Ni_{0.02})O₃系酸化物電極(LSCNO)を採用し、応力状態を変化したYSZ/Siの表面に楕円電極を形成し、YSZ面内の電気伝導度を測定した。その結果、Si基板上に形成したas-depoのYSZエピタキシャル薄膜と800°Cで3時間、空気中でアニールしたYSZエピタキシャル薄膜(引っ張り応力状態)の酸化物イオン拡散の活性化エネルギーが、単結晶の活性化エネルギーの値を挟んで変化することを見いだした。すなわち、単結晶の活性化エネルギーの報告値が97kJ/molであるのに対し、圧縮応力が働いているas-depo薄膜では108kJ/molと大きな値を示し、アニールして引っ張り状態にした試料では81kJ/molと小さな値を示した。



	Crystallographic condition of YSZ	Expected condition of stress	Activation energy (kJ/mol)
YSZ (001) single crystal	Single crystal	Free	96.5 ⁽¹⁾
Non annealed	Like single crystal	Compressive	108
Annealed	Like single crystal	A little tensile	81

(1) I. Valov et al, Solid State Ionics, **180**, 1463-1470 (2009)

このように、YSZやGDCを薄膜化すること自体も低温駆動の実現に寄与している可能性も見いだすことが出来た。すなわち、YSZやGDCの薄膜化と、基板による薄膜への応力印加の影響の両面が寄与している可能性が明らかとなった。この研究により、低温駆動ガスセンサーや小型低温駆動固体電解質燃料電池セル構築に可能性が見い出せた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件、関連を含めて14件)

① T. Hara, T. Ishiguro, and K. Shinozaki, Oxygen-Concentration-Dependent Electrical Resistances of SrTiO₃-Based

Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., **49**, 41104-1~5 (2010)

② T. Kiguchi, T. J. Konno, N. Wakiya, H. Morioka, K. Saito, and K. Shinozaki, Nanostructure and strain analysis of CeO₂/YSZ strained superlattice, Materials, Science and Engineering B, (2010) on-line 公開

(http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TXF-4YF5707-2&_use=126251&_coverDate=02%2F20%2F2010&_ali=1345759502&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5589&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=5&_acct=C000010218&_version=1&_urlVersion=0&_userid=126251&md5=aae3f5a7dfa6214079ce48865c000eac)

③ N. Wakiya, Y. Kimura, N. Sakamoto, D. Fu, T. Hara, T. Ishiguro, T. Kiguchi, K. Shinozaki and H. Suzuki, Doping effect of Dy on leakage current and oxygen sensing property of SrTiO₃ thin film prepared by PLD, J. Ceram. Soc. Japan, **117**, 1004-1008 (2009)

④ T. Hara, T. Ishiguro, N. Wakiya, K. Shinozaki, Oxygen sensitivity of perovskite-type dielectric thin films, Materials Science and Engineering B, **161**, 142-145 (2009)

⑤ T. Hara, T. Ishiguro, N. Wakiya, and K. Shinozaki, Oxygen Sensing Properties of SrTiO₃ Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., **47**, 7486-7489 (2008)

⑥ T. Kiguchi, N. Wakiya, J. Tanaka, K. Shinozaki, Advantage of the structure and the electrical properties of epitaxial ultra-thin zirconia gate dielectrics, Materials Science and Engineering B, **148**, 30-34 (2008)

[学会発表] (計 10 件, 関連を含めて 19 件)

① 村上晃浩, 高 鉦龍, 脇谷尚樹, 木口賢紀, Cross Jeffrey, 櫻井 修, 篠崎和夫, PLD 法で製膜した蛍石型酸化物の残留応力の測定と制御, 第 22 回日本セラミックス協会 秋季シンポジウム講演予稿集 (2009), 9 月 16-18 日, 愛媛大学, 愛媛県

② A. Murakami, H.-Y. Go, N. Wakiya, T. Kiguchi, J. S. Cross, O. Sakurai and K. Shinozaki, Evaluation and Control of Residual Stress in Epitaxial Fluorite-Type-Oxide Thin Films Deposited on Si Substrates by PLD, The 3rd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC3), (2009), 6 月 16-18 日, Yokohama, Kanagawa

③ 木口賢紀, 今野豊彦, 脇谷尚樹, 篠崎和

夫, 収差補正電子顕微鏡による ZrO₂ 超薄膜の界面構造解析, 日本セラミックス協会, 2009 年年会講演予稿集, (2009), 3 月 16-18 日, 東京理科大学(野田キャンパス), 茨城

④ 村上晃浩, 脇谷尚樹, 吉岡朋彦, 田中順三, 篠崎和夫, Si 基板上に製膜した(001)エピタキシャル YSZ 薄膜の残留応力の測定と制御, 日本セラミックス協会, 2009 年年会講演予稿集, (2009), 3 月 16-18 日, 東京理科大学(野田キャンパス), 茨城

⑤ K. Shinozaki, L. Yanyi, Y. Ishikura, T. Yoshioka, O. Sakurai, J. S. Cross, J. Tanaka, T. Kiguchi, N. Wakiya, Electrical Properties of Fluorite Oxide Thin Films on Silicon Substrate, The 6th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-6), (2008) 10 月 22-24 日, Tsukuba, Japan

⑥ 篠崎和夫, Liu Yanyi, 石倉裕司, 吉岡朋彦, 田中順三, 櫻井 修, 木口賢紀, 脇谷尚樹, 蛍石型薄膜による低温駆動酸素センサの可能性, 第 21 回日本セラミックス協会 秋季シンポジウム講演予稿集, (2008), 9 月 17-19 日, 北九州市, 福岡

⑦ T. Hara, T. Ishiguro, N. Wakiya and K. Shinozaki, Oxygen-Sensitivity in Perovskite-Type Dielectric Thin Films, The 2nd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC2), (2008), 5 月 30 日~6 月 1 日, Makuhari, Chiba

⑧ 石倉裕司, 木口賢紀, 脇谷尚樹, 吉岡朋彦, 田中順三, 篠崎和夫, エピタキシャル YSZ 薄膜を用いた酸素センサの試作, 第 27 回エレクトロセラミックス研究討論会講演予稿集, (2007), 10 月 28-29 日, 神楽坂, 東京

⑨ K. Shinozaki, T. Kiguchi, N. Wakiya and K. Kurihara, Epitaxial Growth of Oxide Thin Films on Si Substrate by Introducing Buffer Layers and Their Applications, EM-NANO2007, (2007), 6 月 19-22 日, メルパルク長野, 長野

⑩ 木口賢紀, 脇谷尚樹, 田中順三, 篠崎和夫, 超薄膜化による ZrO₂ の結晶相制御, 日本顕微鏡学会第 31 回関東支部講演会予稿集, (2007), 3 月 17 日, 東工大, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篠崎 和夫 (SHINOZAKI KAZUO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00196388

(2) 研究分担者

田中 順三 (TANAKA JUNZO)
東京工業大学・大学院理工学研究科
・教授
研究者番号: 10343831

(3)連携研究者

脇谷 尚樹 (WAKIYA NAOKI)
静岡大学・工学部・教授
研究者番号：40251623

鈴木 久男 (SUZUKI HISAO)
静岡大学・創造科学技術大学院・教授
研究者番号：70154573

○研究協力者

木口 賢紀 (KIGUCHI TAKANORI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：70311660

原 亨 (HARA TORU)
東京工業大学・大学院理工学研究科
・社会人博士課程