

レーザーCVD法による酸化物膜作製の検討

物質・材料

SATテクノロジー・ショーケース2022

■ はじめに

現在2050年以降の水素化社会に向けて様々な検討がされている。そこで私は燃料に水素を使用し、クリーンエネルギーとして注目されている燃料電池に注目し、その中でも最も発電効率が高い、固体酸化物形燃料電池(SOFC)に着目した。しかし、実用化されているSOFCはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)などの電解質を必要とする。そのため十分な出力特性とエネルギー変換効率を得るために700℃以上の作動温度が必要になり周辺機器への負荷が大きくなってしまふ。そこで、低温作動の目標温度として500℃環境中を想定し、500℃でも高いイオン導電率を有した材料として、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BZY)を採用し、SOFCの低温作動化の検討を行った¹⁾。

SOFCの電解質は緻密な薄膜が必要である。本研究では電解質の成膜に従来、電解質の作製法としても検討されたCVD法にレーザーを使用した、新規成膜法であるレーザーCVD法による検討を行った。レーザーCVD法とは基板表面にレーザーを照射し、供給された原料ガスと酸素等を化学反応させ、基板に成膜を行う方法である。レーザー照射により原料ガス、基板表面が活性化され、従来の熱CVD法による成膜よりも成膜速度が $10^3 \sim 10^4$ 倍大きな成膜速度が得られるとの報告がされている²⁾。

今回は、BZYを成膜するには装置面や技術面で解決すべき課題があるため、広く燃料電池の電解質として扱われているYSZを使用しての成膜を行った。

■ 活動内容

1. 成膜及び表面、断面観察

ZrとYのdipivaloylmethane錯体 $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ 、 $\text{Y}(\text{DPM})_3$ を原料に、それぞれを一定温度 T_z 、 T_y で昇華させArをキャリアガスに用いて基板上面に供給する。基板上面では赤外レーザー(波長 $1.06 \mu\text{m}$)を照射しつつ、酸素と反応させ温度 T_{hol} に制御したNiO-YSZ基板上に成膜を行った。成膜時間は10分間、昇華容器の温度は T_z については210℃に、 T_y は160℃に、基板ホルダーの温度 T_{hol} は900℃、レーザー出力は50Wの条件で成膜を行った。

図1に成膜前の基板表面、成膜により得られた表面のSEM像を示す。SEM像より基板表面にレーザーCVD法における特徴的なカリフラワーのような膜が成膜されており、基板にYSZを成膜できたことが確認出来た。また、図2にレーザーCVD法によって成膜した基板の断面SEM像を示す。基板には約 $3 \mu\text{m}$ の膜が成膜されており、今回の成膜速度

は約 $0.3 \mu\text{m}/\text{min}$ 程度であると見積もられる。

今後は、レーザー出力、基板ホルダー等のパラメータを調整し、成膜速度向上を検討していく。

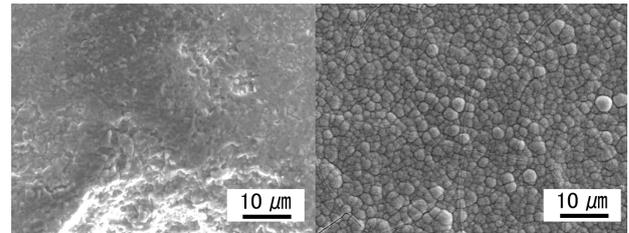


図1 成膜後の基板表面SEM像
左) 成膜前、右) 成膜後

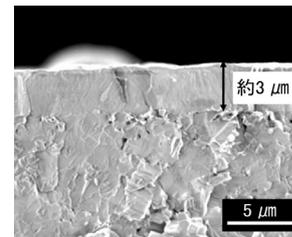


図2 断面SEM像

2. 組成制御性の向上

YSZの目標組成である $\text{Y}:\text{Zr}=1:9$ を確認するために、成膜したYSZ膜のエネルギー分散型X線分析(EDX)を行った。測定よりYの平均組成(At%)は28.59%、Zrの平均組成(At%)は8.09%であり、組成比は概ね4:1であった。これは T_y が高く、供給量が多くなったために組成ズレが起きたと考えられる。そこでYの供給量を低下させるために、 T_y を150℃に下げ、 T_z は210℃に固定し再度成膜を行い、組成分析を行ったところ、Yの平均組成(At%)は24.79%、Zrの平均組成(At%)は75.22%で、組成比は概ね1:3となり、組成比を大きく改善することが出来た。このことから T_y を低下させることがYの供給量を低下させることが出来ることを確認できた。

今後は、目標組成比の $\text{Y}:\text{Zr}=1:9$ に近づけるためにYのキャリアガス流量を減らすことを検討していく。

■ 関連情報等(特許関係、施設)

参考文献

- 1) K.D.Kreuer Annu. Rev. Mater. Res. 33, 333-359 (2003)
- 2) 後藤孝, 且井宏和, 表面技術 Vol.68 No.12 31-35 (2017)

代表発表者 **野崎 将貴(のざき まさき)**
 所属 **千葉工業大学大学院 工学研究科
 応用化学専攻 電気化学研究室
 産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門**
 問合せ先 **〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1
 TEL:047-487-0418
 e-mail:s17a6084vu@s.chibakoudai.jp**

■キーワード: (1) 固体酸化物形燃料電池
 (2) レーザーCVD法
 (3) BZY

■共同研究者: 嘉藤 徹(産業技術総合研究所)
 小浦 節子(千葉工業大学)