



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I700262 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：105122854

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl. : C04B35/50 (2006.01)

C04B35/01 (2006.01)

H01M8/02 (2016.01)

H01M8/12 (2016.01)

C23C14/34 (2006.01)

C23C14/08 (2006.01)

(30)優先權：2015/07/30 日本

2015-150434

(71)申請人：日商三井金屬礦業股份有限公司(日本) MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：井手慎吾 IDE, SHINGO (JP)；井筒靖久 IZUTSU, YASUHISA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 2014-148718A

US 2013/0052445A1

M.M. Vieira, "Structure and ionic conductivity of reactively sputtered apatite-type lanthanum silicate thin films", Surface & Coatings Technology, vol. 247, 12 March 2014, page 14-19

審查人員：黃浩崙

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 40 頁

(54)名稱

基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體及其製造方法

(57)摘要

本發明提出一種適合作為電池、感測器、分離膜等之固體電解質，且可低價製造之新型基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體，其係在基板上具備定向性磷灰石型複合氧化物膜，其中，前述定向性磷灰石型複合氧化物膜之膜厚為 10.0μm 以下且定向度(Lotgering 法)為 0.6 以上，前述基板在至少形成定向性磷灰石型複合氧化物膜側之材料為金屬或合金或陶瓷或該等之複合材料。

This invention provides a new substrate/ orientational apatite type composite oxide film composite that can be produced at low cost and is suitable for a solid electrolyte such as a battery, a sensor, and a separation membrane etc. The substrate has a orientational apatite type composite oxide film composite, and the thickness of the aforesaid orientational apatite type composite oxide film composite is 10.0 μ m or less, and the pointing angle is 0.6 or greater referring to Lotgering method. At least the material along the side of the aforesaid substrate/orientational apatite type composite oxide film composite is made of a metal or an alloy or a ceramic or a composite of such.

特徵化學式：



I700262

發明摘要

※ 申請案號：105122854

※ 申請日：105年7月20日

※ I P C 分類：

C04B 35/50 (2006.01)

C04B 35/01 (2006.01)

H01M 8/02 (2016.01)

H01M 8/12 (2016.01)

C23C 14/34 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體及其製造方法

SUBSTRATE/ORIENTATIONAL APATITE TYPE
COMPOSITE OXIDE FILM COMPOSITE AND
MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本發明提出一種適合作為電池、感測器、分離膜等之固體電解質，且可低價製造之新型基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體，其係在基板上具備定向性磷灰石型複合氧化物膜，其中，前述定向性磷灰石型複合氧化物膜之膜厚為 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下且定向度(Lotgering 法)為 0.6 以上，前述基板在至少形成定向性磷灰石型複合氧化物膜側之材料為金屬或合金或陶瓷或該等之複合材料。

【英文】

This invention provides a new substrate/ orientational apatite type composite oxide film composite that can be produced at low cost and is suitable for a solid electrolyte such as a battery, a sensor, and a separation membrane etc. The substrate has a orientational apatite type composite oxide film composite, and the thickness of the aforesaid orientational apatite type composite oxide film composite is $10.0\ \mu\text{m}$ or less, and the pointing angle is 0.6 or greater referring to Lotgering method. At least the material along the side of the aforesaid substrate/orientational apatite type composite oxide film composite is made of a metal or an alloy or a ceramic or a composite of such.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

本案圖式皆為實施例及比較例之實驗數據，故無代表圖。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體及其製造方法

SUBSTRATE/ORIENTATIONAL APATITE TYPE
COMPOSITE OXIDE FILM COMPOSITE AND
MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明係關於基板與定向性磷灰石型複合氧化物膜之複合體之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體及其製造方法。其中，關於可使用作為固體氧化物形燃料電池(SOFC)、離子電池、空氣電池等電池、以及感測器、分離膜等之固體電解質的基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體及其製造方法。

【先前技術】

【0002】氧化物離子導體係作為可利用於固體氧化物形燃料電池(SOFC)、離子電池、空氣電池等電池之固體電解質、感測器、分離膜等各種電化學裝置之機能性陶瓷而備受矚目之材料。例如固體氧化物形燃料電池(SOFC)係使用氧化物離子導體作為固體電解質，將該固體電解質夾於陽極側電極與陰極側電極，並將其以1組之隔板夾持而構成電池單元。隨著陰極側電極所生成之氧化物離子經由作為固體電解質之氧化物離子導體並移動至陽極側電極，而

產生電流。

【0003】作為氧化物離子導體，以往係廣泛使用具有螢石型構造之 ZrO_2 ，尤其是添加有 Y_2O_3 之安定化 ZrO_2 ，此外 LaGaO_3 等鈣鈦礦型氧化物等亦廣為人知。

以往所知之該種氧化物離子導體，係大多為導入氧缺陷並通過該氧缺陷而移動氧離子之缺陷構造型。對此，最近也提出作為氧在晶格間移動之氧化物離子導體之 $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ 等磷灰石型氧化物離子導體。

【0004】有關於磷灰石型氧化物離子導體，例如專利文獻 1(日本特開 2004-244282 號公報)中揭示一種氧化物離子導體，係具有 3 價之元素 A、4 價之元素 B 及氧 O 作為構成元素，組成式為以 $\text{A}_x\text{B}_6\text{O}_{1.5X+12}$ (其中， $8 \leq X \leq 10$)表示，結晶構造為磷灰石型之複合氧化物所構成，且氧離子之傳導度具有異方性。

【0005】如此之磷灰石型氧化物離子導體中，已知矽酸鐳系氧化物離子導體係在中溫領域發揮高離子傳導性之固體電解質，例如組成式 $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1.5x}$ 等備受矚目。

矽酸鐳系氧化物離子導體係具有對稱性低，亦即異方性高之磷灰石構造，離子傳導之活化能低，故在作為 SOFC 之固體電解質時，特別有利於低溫作動化。

【0006】有關於該種矽酸鐳系氧化物離子導體，例如專利文獻 2(日本特開平 8-208333 號公報)中揭示一種氧化物離子導體，其特徵為以 $\text{Ln}_x\text{Si}_6\text{O}_{(3X/2)+12}$ (其中， Ln 為 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 之 3 價稀土類元素， x

為 $6 < x < 12$) 作為主成分，且在 1300°C 以上燒製之該燒結體之主構成相之結晶系為由六方晶所構成。

【0007】專利文獻 3(日本特開平 11-71169 號公報)中揭示一種氧化物離子導電性陶瓷，其特徵為以 1700°C 以上溫度燒製之 $(\text{RE}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_6$ (RE 係選自 La、Ce、Pr、Nd、Sm 之元素， x 滿足 $3.5 < x < 6$ 之條件。) 作為主成分的燒結體，其主構成相為磷灰石結晶構造。

【0008】又，矽酸鐳系氧化物離子導體係因其離子傳導性有異方性，故可期待藉由定向而進一步提高離子傳導性。

可使矽酸鐳系氧化物離子導體定向於一方向之製造方法，係提出藉由浮區法(FZ 法)等而製作 LSO 之單晶的方法；以及將 La_2O_3 粉末與 SiO_2 粉末混合後，以 700 至 1200°C 熱處理並生成複合氧化物之多孔質體，將該多孔質體粉碎為粉體後，將該粉體與分散媒混合而形成漿體，在磁場存在下將該漿體固化形成成形體後，將其以 1400 至 1800°C 燒結，藉此而獲得結晶之定向方向大致一致之離子傳導性定向陶瓷的方法等。

【0009】專利文獻 4(日本特開 2011-37662 號公報)揭示一種離子傳導性定向陶瓷之製造方法，係提供一種儘管低成本且程序簡易，但可簡單地獲得大型陶瓷，而且可提高離子傳導性之離子傳導性定向陶瓷之製造方法，其特徵為：首先，混合含有鐳系元素之氧化物粉末及 Si 或 Ge 之至少一者之氧化物粉末的氧化物原料後(氧化物原料混合

步驟 S1)，使混合後之前述氧化物原料加熱熔融而為液體狀態，將其澆鑄後，急冷而獲得玻璃狀物 G(熔融玻璃化步驟 S2)，接著，將前述玻璃狀物 G 以 800 至 1400℃ 熱處理而使其結晶化(結晶化步驟 S3)。

【0010】專利文獻 5(日本特開 2013-184862 號公報)中揭示一種獲得磷灰石型矽鍺酸鋇多晶體之方法，係將以 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 為主成分之第 1 層、以 $\text{La}_2[\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x]\text{O}_5$ (其中， x 表示 0.01 至 0.333 範圍之數。)作為主成分之第 2 層、以及以 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 為主成分之第 3 層，以第 1 層/第 2 層/第 3 層之順序接合而成之接合體以產生元素擴散之溫度加熱，除去加熱後所生成之積層構造中位於最中間之層以外的層，而獲得磷灰石型矽鍺酸鋇多晶體。

【0011】有關於使用氧化物離子導體作為固體電解質之電解質/電極接合體及製造方法，例如專利文獻 6(專利第 5666404 號公報)中揭示一種電解質/電極接合體，係在陽極側電極與陰極側電極之間介入裝設有固體電解質，該固體電解質係其 c 軸方向定向於厚度方向之磷灰石型複合氧化物之單晶、或各結晶粒之 c 軸方向定向於厚度方向之磷灰石型複合氧化物之多晶體所構成；此外，作為其製造方法係一種電解質/電極接合體之製造方法，其特徵為：首先，製作由單晶、或由定向磷灰石型複合氧化物之多晶體所構成之固體電解質，之後，在該固體電解質之一端面側藉由濺鍍、蒸鍍或脈衝雷射沉積而形成陰極側電極，另一方面在該固體電解質之其他端面側藉由濺鍍、蒸鍍或脈衝雷射

沉積而形成陽極側電極。

【0012】又，專利文獻 7(日本特開 2013-64194 號公報)中揭示一種複合氧化物膜之製造方法，係以組成式為 $A_xB_6O_{1.5X+12}$ (其中， $6 \leq X \leq 30$)所示之複合氧化物所構成的膜之製造方法，其具有：第 1 步驟，係在基板上供給包含前述 A 元素或前述 B 元素之任一者之第 1 原料後，供給氧化劑，以形成由前述 A 元素或前述 B 元素之任一者的氧化物所構成之第 1 膜，接著，供給含有前述 B 元素或前述 A 元素之其餘者之第 2 原料後，供給氧化劑，藉此形成由前述 B 元素或前述 A 元素之任一者的氧化物所構成之第 2 膜；第 2 步驟，係藉由重複前述第 1 步驟而分別積層複數層之前述第 1 膜及前述第 2 膜，並獲得積層體；以及第 3 步驟，係對於前述基板及前述積層體實施熱處理，而形成複合氧化物膜。

【0013】又，專利文獻 8(WO2009/069685 號公報)中揭示一種所謂自保持膜型電解質/電極接合體，係首先製作電解質，接著在該電解質之各端面分別形成陽極側電極及陰極側電極。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0014】

專利文獻 1：日本特開 2004-244282 號公報。

專利文獻 2：日本特開平 8-208333 號公報。

專利文獻 3：日本特開平 11-71169 號公報。

專利文獻 4：日本特開 2011-37662 號公報。

專利文獻 5：日本特開 2013-184862 號公報。

專利文獻 6：日本專利第 5666404 號公報。

專利文獻 7：日本特開 2013-64194 號公報。

專利文獻 8：WO2009/069685 號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0015】以往所知之上述基板/氧化物離子導體膜複合體之製造方法實際上係可使用之基板限定於矽(Si)基板、必須利用基板之結晶面、及使基板為單晶等，必須要使用特殊之基板。此係因為藉由使用如此特殊基板，而可藉由基板之影響使氧化物離子導體定向、或藉由使用單晶而使陰極側電極與陽極側電極間之厚度方向與氧化物離子傳導方向一致(例如參照專利文獻 7 之[0023])。但使用如此特殊基板之基板/氧化物離子導體膜複合體，係在使用作為燃料電池(SOFC)之電極-固體電解質時有些問題。例如矽(Si)基板作為電極並非較佳者，且在於單晶基板上形成電極等之自保持膜型電解質/電極接合體之時，係難以形成薄電解質層，且有較高價的傾向。

【0016】又，若假設使用基板/氧化物離子導體膜複合體作為固體電解質，為減少在電解質內部產生的電阻、擴散電阻而提高氧化物離子傳導性，要求儘可能地減少氧化物離子導體之厚度而形成薄膜狀，並縮減氧化物離子之移動距離。

【0017】在此，本發明係提出一種可使用作為固體電解質且可更容易製造之新型基板/氧化物離子導體膜複合體，以及，有關於製造方法，係提供一種不限於基板材料而可在該基板上形成由定向性磷灰石型複合氧化物所構成之薄膜之新型製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0018】本發明提出一種基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體，係在基板上具備定向性磷灰石型複合氧化物膜，其中前述定向性磷灰石型複合氧化物膜之膜厚為 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下且定向度(Lotgering 法)為 0.6 以上，

前述基板在至少形成定向性磷灰石型複合氧化物膜之側的材料為金屬或合金或陶瓷或該等之複合材料。

【0019】本發明又提出一種基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體之製造方法，係使用由具有與成膜之非晶質複合氧化物膜相同構成元素之複合氧化物所構成之相對密度 80%以上之靶材，藉由濺鍍法於基板上成膜非晶質複合氧化物膜後，在氧分壓 $1.0 \times 10^{-4}\text{atm}$ 以下之環境下加熱至 800°C 以上而熱處理，藉此，使前述非晶質複合氧化物膜結晶化為磷灰石構造並定向。

【0020】本發明又提出一種相對密度為 80%以上之濺鍍靶材，係關於用以在基板上成膜非晶質複合氧化物薄膜之濺鍍靶材，係通式： $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (式中之 A 係選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所構成群中之一種或二種以上之元素。式中

之 T 為 Si 或 Ge 或包含其兩者之元素。式中之 M 係選自由 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Y、Zr、Ta、Nb、B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所構成群中之一種或二種以上之元素。)所示，式中之 x 為 -1.33 至 1.5，式中之 y 為 0 至 3，式中之 z 為 -5.0 至 5.2，A 莫耳數對 T 莫耳數之比率(A/T)為 1.3 至 3.61 之複合氧化物。

[發明之效果]

【0021】本發明所提出之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體係可使用作為固體電解質，且可更容易地製造。因此，本發明所提出之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體特別適合使用作為燃料電池(SOFC)、離子電池、空氣電池等電池之固體電解質、感測器、分離膜等。

【0022】又，本發明所提出之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體之製造方法，係控制氧分壓並熱處理，藉此，不限定於基板材料而可在該基板上形成由定向性高之磷灰石型複合氧化物所構成之薄膜。因此，不限定於各種金屬基板、陶瓷基板等基板之材料，而可在該基板上形成由定向性磷灰石型氧化物所構成之薄膜。更具體而言，例如可在成為燃料電池之陽極側電極之 Ni 金屬陶瓷上形成高定向度之薄膜，故可期待提高發電特性。又，因可對於各種金屬基板形成定向薄膜，故也可期待於氧感測器等之應用。又，亦可在圓筒形等各種形狀之基板形成定向膜。

【圖式簡單說明】

【0023】

第 1 圖係使用 Pt 基板之實施例及比較例，表示磷灰石型複合氧化物膜(膜厚 $3\ \mu\text{m}$)之定向度與 900°C 熱處理時之氧分壓的依存性之圖表。

第 2 圖係實施例 6 及比較例 1 所得之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體之 X 線繞射圖案。

【實施方式】

【0024】接著，根據實施形態例說明本發明。但本發明並不限定於以下說明之實施形態。

【0025】

< 本基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體 >

本實施形態之一例之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(稱為「本基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體」)係在基板上具備定向性磷灰石型複合氧化物膜之複合體。

【0026】

(基板)

本基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體中之基板並無特別限定其材料。例如可舉出以 Pt、Au、Ni、Ag、Pd、Si 等金屬或含有該等之合金； ZrO_2 等金屬氧化物；YSZ(三氧化二釔安定化二氧化鋯)；LSO(矽酸鋁)；SDC(三氧化二鈣摻雜二氧化鈣)；或該等之複合材料，例如含有 Ni 及陶瓷之金屬陶瓷等作為材料所構成者。

其中，在前述氧分壓環境下之熱處理步驟中不會與膜反應之基板，係具有可提高膜之定向度的傾向，以此觀點

來看，特佳為 Pt、Au、Ni、Ag、Pd、YSZ、Ni 與 YSZ 之複合材料、Ni 與 LSO 之複合材料、Ni 與 SDC 之複合材料等。

又，基板之材料，尤其是形成非晶質複合氧化物膜之側的材料含有 Cu 或 Ti 之元素 50 質量%以上時，即使在前述氧分壓環境下也無法抑制與膜反應，故難以提高磷灰石型複合氧化物膜之定向度，較不佳。因此，基板之材料，尤其是形成非晶質複合氧化物膜之側的材料較佳為 Cu 或 Ti 之元素之合計含有率為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下之材料。

【0027】本基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體中的基板例如可為電極之材料。又，尤其形成氧化物離子導體膜之側的基板之材料，係可不必如以往技術般為利用結晶面之材料。本基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體的另一特徵為：至少形成氧化物離子導體膜之側之基板材料，係例如可將無定向多晶體材料或非晶質材料使用作為基板。

【0028】更具體而言，基板亦可使用例如可使用作為陽極側電極之材料。例如可舉出 Ni、Pt、Pt 與 Co 之合金、Ni 與 Co 之合金、Pt 與 Pd 之合金等金屬與氧化物陶瓷之複合材；例如白金或鈀與三氧化二釷安定化二氧化鋯之金屬陶瓷、白金或鈀與三氧化二釷摻雜二氧化鈾之金屬陶瓷、白金或鈀與三氧化二釷摻雜二氧化鈾之金屬陶瓷、白金或鈀與氧化釷摻雜二氧化鈾之金屬陶瓷等。

【0029】又，基板亦可使用例如可使用作為陰極側電

極之材料。可舉出 LaSrCoFeO(LSCF) 、 BaSrCoFeO(BSCF) 、 SmSrCoO 等之氧化物或陶瓷、或者該等之氧化物或陶瓷、及與上述金屬之金屬陶瓷等。

【0030】從充分保持基板強度之觀點及保持低電阻之觀點而言，基板之厚度較佳為 $10\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ ，其中特佳為 $20\mu\text{m}$ 以上或 $300\mu\text{m}$ 以下。

【0031】

(定向性磷灰石型複合氧化物膜)

定向性磷灰石型複合氧化物膜較佳為由矽酸鋇系氧化物離子導體所構成之膜。

矽酸鋇系氧化物離子導體係在中溫領域中發揮高離子傳導性之固體電解質，具有對稱性低，亦即異方性高之磷灰石構造，陰離子傳導之活化能低，故更具體而言，即使在低溫領域也可保持高的氧化物離子傳導度(活化能低)，故適用於 SOFC 之固體電解質、感測器時，尤其有利於低溫啟動化。

【0032】矽酸鋇系之氧化物離子導體可舉例如通式： $\text{A}_{9.33+x}[\text{T}_{6-y}\text{M}_y]\text{O}_{26.00+z}$ (式中之 A 係選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所構成群中之一種或二種以上之元素。式中之 T 係 Si 或 Ge 或含有其兩者之元素。式中之 M 係選自由 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Y、Zr、Ta、Nb、B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所構成群中之一種或二種以上之元素。)所示，式中之 x 為 -1.33 至 1.50，式中之 y 為 0 至 3，式中之 z 為 -5.0

至 5.2，A 莫耳數對 T 莫耳數之比率(A/T)為 1.3 至 3.61 之複合氧化物所構成者。

【0033】式(1)中，作為 A 所舉出之 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 係具有共通點之元素，該共通點係成為具有正電荷之離子，且可構成磷灰石型六方晶構造之鑰系元素或鹼土類金屬。該等中，從可進一步提高氧化物離子傳導度之觀點而言，較佳為由 La、Nd、Ba、Sr、Ca 及 Ce 所構成之群中之一種或二種以上元素之組合，其中，更佳為 La 或 Nd、或 La 與由 Nd、Ba、Sr、Ca 及 Ce 所構成之群中之一種或二種以上元素之組合者。該等之中，A 元素特佳為 La 或 Ce 或該等之組合。

又，式(1)中的 T 只要為 Si 或 Ge 或含有其兩者之元素即可。

【0034】式(1)中的 M 元素，係以更提高氧化物離子傳導度為目的而可視需要含有之元素，可舉例如 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Y、Zr、Ta、Nb、B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo。該等元素可為一種，又，可為該等元素中之二種以上之元素。該等之中，M 元素特佳為 Ga、Al 及 Mg 中之一種或二種以上元素之組合。

【0035】式(1)： $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ 中，從可提高定向度及氧化物離子傳導性之觀點而言，x 較佳為 -1.33 至 1.50，其中，較佳為 -1.00 以上或 1.00 以下，其中，更佳為 0.00 以上或 0.70 以下。

式(1)中之 y 較佳為可取代磷灰石型結晶晶格中的 T 元

素位置之 0 至 3，其中，更佳為 0.5 以上或 2.5 以下，其中，又更佳為 1 以上或 2 以下，其中，特佳為 1.00 以上或 1.80 以下。

從保持磷灰石型結晶晶格內之電中性之觀點而言，式(1)中之 z 較佳為 -5.0 至 5.2，其中更佳為 -4.0 以上或 4.0 以下，其中又更佳為 -3.0 以上或 3.0 以下。

【0036】又，式(1)中，從保持磷灰石型結晶晶格中的空間占有率之觀點而言，A 莫耳數對 T 莫耳數之比率(A/T)較佳為 1.3 至 3.61，其中更佳為 1.4 以上或 3.0 以下，其中又更佳為 1.5 以上或 2.0 以下。另外，若 A/T 為 3.61 以下，則可獲得磷灰石構造。

【0037】定向性磷灰石型複合氧化物膜係具有定向之特徵。

在此，所謂定向性磷灰石型複合氧化物膜之“定向性”是指具有定向軸的意思，係包括單軸定向及雙軸定向。定向性磷灰石型複合氧化物膜較佳為具有 c 軸定向性。

【0038】就氧化物離子傳導性此點而言，氧化物離子導體膜之定向度，亦即以 Lotgering 法測定定向性磷灰石型複合氧化物膜之定向度(Lotgering 定向度)較佳為 0.6 以上，其中，更佳為 0.8 以上，其中特佳為 0.9 以上。另一方面，以濺鍍法製造時，該定向度典型上為 0.999 以下，更典型為 0.99 以下。若該定向度在如此範圍，則磷灰石型複合氧化物膜可保持優異氧化物離子傳導性。

【0039】磷灰石型化合物係單元晶格之 c 軸方向之氧

化物離子傳導性高，故可為優異固體電解質。

定向性磷灰石型複合氧化物膜之厚度方向與 c 軸方向一致，換言之，較佳為 c 軸定向於與基板垂直之方向。藉此，可沿厚度方向顯示優異之氧化物離子傳導性。

如此地，為了使定向性磷灰石型複合氧化物膜之厚度方向與 c 軸方向一致，如後述，藉由控制氧分壓並熱處理非晶質複合氧化物膜，以可從與基板相反側之膜表面使磷灰石構造之結晶成長之方式，可在厚度方向進行 c 軸定向。

【0040】就防止從基板剝離且防止在被膜內部產生龜裂、破裂之點來看，定向性磷灰石型複合氧化物膜係其膜之殘留應力較佳為 -3500MPa 至 0MPa，其中，更佳為 -3100MPa 以上或 -50MPa 以下。

又，定向性磷灰石型複合氧化物膜之殘留應力係以 X 線繞射法所測定的值，在壓縮應力之時為「-」值，在拉伸應力時為「+」值。

將定向性磷灰石型複合氧化物膜之殘留應力調整至上述範圍之方法，係可舉例如後述般，控制膜厚之方法。其它，以濺鍍法成膜時，可舉出後述之控制成膜時(電漿處理時)之腔室內壓力之方法等。但並不限於該方法。

【0041】定向性磷灰石型複合氧化物膜之膜厚較佳為 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下。若定向性磷灰石型複合氧化物膜之膜厚為 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下，則氧離子容易通過且沿厚度方向之電阻變更小，故較佳。又，就防止從基板剝離、防止破裂、防止短路等之點而言，定向性磷灰石型複合氧化物膜之膜厚較

佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上。

從如此觀點而言，定向性磷灰石型複合氧化物膜之膜厚較佳為 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下，其中，更佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上或 $7.0\ \mu\text{m}$ 以下，其中，又更佳為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上或 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下，其中，又再更佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上，其中，特佳為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上。

【0042】

< 本基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體之製造方法 >

例如可藉由以下方法(稱為「本製造方法」)而製造本基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體。

經過將非晶質複合氧化物膜成膜於基板上而形成基板/非晶質複合氧化物膜複合體之步驟(成膜步驟)，以及藉由將該基板/非晶質複合氧化物膜複合體於氧分壓 $1.0 \times 10^{-4}\text{atm}$ 以下之環境下加熱至 800°C 以上並熱處理，而將前述非晶質複合氧化物膜結晶化為磷灰石構造並定向之步驟(熱處理步驟)，而可製造本基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體。

【0043】藉由如此之製造方法可形成高定向度之薄膜，並可形成氧化物離子傳導性優異之定向性磷灰石型複合氧化物膜。又，亦具有不限定基板之種類，亦即不限定材料之優點。本製造方法係不同於利用基板之結晶面之結晶成長法(磊晶成長)等，在非晶質複合氧化物膜結晶化之過程中，非晶質複合氧化物膜單獨進行定向，故不易受基板影響，可形成高定向度之薄膜。具體而言，並非利用基

板之晶格常數、結晶面而受該基材影響使磷灰石型複合氧化物膜定向者，故無需限定基板之種類(材料)。因此，形成定向性磷灰石型複合氧化物膜之側之材料即使為無定向多晶體材料或非晶質材料之基材亦可使用。

【0044】

(成膜步驟)

成膜方法可舉例如原子層沉積、離子鍍、脈衝雷射沉積、鍍層法、濺鍍法、蒸鍍法等。又，也可以網版印刷、旋轉塗布法等使以共沈法、溶膠凝膠法等濕式法所製作之非晶質氧化物成膜。其中，就膜質及生產性之點而言，較佳為選擇濺鍍法。

【0045】

(以濺鍍法之成膜)

以濺鍍法成膜時，係使用與上述定向性磷灰石型複合氧化物膜相同組成，亦即與所成膜之非晶質複合氧化物膜相同組成之複合氧化物(燒結體)作為濺鍍靶材，並將上述基板設置於對向側電極。

接著，在真空腔室內於兩電極間施加高頻電壓，藉此，使惰性氣體原子離子化並使該離子以高速碰撞前述靶材之表面，使構成靶材之材料之粒子濺鍍並附著於基板，在該基板上成膜非晶質之複合氧化物膜，藉此，可形成基板/非晶質複合氧化物膜複合體。

【0046】濺鍍係可使用既存之濺鍍裝置而實施。

又，可加熱基板並預先升溫至 300 至 500℃ 之範圍內，

並一邊保持該溫度一邊進行濺鍍。

【0047】濺鍍法之中，就可使用作為高電阻體之氧化物靶材之點而言，較佳為採用高頻(RF)濺鍍法。

高頻濺鍍法係將設置濺鍍靶材與基板之腔室內抽真空後，於該腔室內導入氣體，並在該腔室內維持特定壓力之狀態下啟動高頻電源而進行電漿處理之方法。

此時，抽真空時之真空度較佳為 1×10^{-5} 至 1×10^{-2} Pa，電漿處理時腔室內之壓力較佳為 0.5 Pa 至 30 Pa。又，上述取代氣體較佳為 Ar、He、Ne、Kr、Xe、Rn 等惰性氣體。視需要可使用 O_2 、 N_2 等氣體進行反應性濺鍍。

從防止異常析出及火花並有效率成膜之觀點而言，電漿處理時之電力密度較佳為 0.5 至 2.0 W/cm^2 ，其中更佳為 0.6 W/cm^2 以上或 1.8 W/cm^2 以下。

【0048】

(濺鍍靶材之製造方法)

於上述濺鍍靶材係只要使用具有與上述定向性磷灰石型複合氧化物膜，亦即與所成膜之非晶質複合氧化物膜相同構成元素之複合氧化物(燒結體)即可。但前述非晶質複合氧化物膜與該複合氧化物可不為相同組成所構成者。

又，該複合氧化物(燒結體)可為由單相之磷灰石構造所構成者。但亦可含有由上述式 A 元素、T 元素或 M 元素之氧化物、或是 2 種元素以上所構成之磷灰石構造以外之複合氧化物。

例如可使用通式： $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (式中之 A 係選

自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所構成群中之一種或二種以上之元素。式中之 T 係 Si 或 Ge 或含有其兩者之元素。式中之 M 係選自由 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Y、Zr、Ta、Nb、B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所構成群所選擇之一種或二種以上之元素。)所示，式中之 x 為 -1.33 至 1.5，式中之 y 為 0 至 3，式中之 z 為 -5.0 至 5.2，A 莫耳數對 T 莫耳數之比率(A/T)為 1.3 至 3.61 之複合氧化物所構成之燒結體作為濺鍍靶材。

【0049】又，若濺鍍靶材之相對密度為 80%以上，則在後述之熱處理後確認可獲得高定向度之 c 軸定向磷灰石構造之薄膜(複合膜)。因此，以此觀點而言，濺鍍靶材之相對密度較佳為 80%以上，其中更佳為 85%以上，其中又更佳為 90%以上。

【0050】製造上述濺鍍靶材之方法係例如可混合適宜原料，具體而言係混合例如上述式中的 A 元素氧化物與 T 元素氧化物與視需要之 M 元素氧化物，燒製並視需要粉碎及成形後，例如藉由熱壓而製作特定形狀之燒結體。但並不限定於該方法。

此時，混合粉之燒製係例如可在大氣中以 1200 至 1600℃ 進行，熱壓係例如可在氮氣環境下一邊加熱至 1200 至 1600℃ 一邊施加壓力(例如 45kN)而進行。

【0051】

(熱處理步驟)

藉由將上述所得之基板/非晶質複合氧化物膜複合體進一步熱處理，可使基板/非晶質複合氧化物膜複合體之前述非晶質複合氧化物膜結晶化為磷灰石構造並定向，可製造本基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體。此時，熱處理時之氧分壓與溫度在控制磷灰石型複合氧化物膜之定向度上係重要的。

【0052】作為熱處理之條件，以在特定氧分壓條件熱處理非晶質複合氧化物膜時，可使該非晶質複合氧化物膜結晶化為磷灰石構造並定向之觀點而言，氧分壓較佳為 1.0×10^{-4} atm 以下。

另一方面，以有效率(經濟性)進行熱處理步驟之觀點而言，氧分壓較佳為 1.0×10^{-6} atm 以上。

從該觀點而言，熱處理時之處理環境之氧分壓較佳為 1.0×10^{-4} atm 以下，其中更佳為 1.0×10^{-6} atm 以上或 1.0×10^{-5} atm 以下。

相對於此，在例如大氣中(氧分壓： 2.1×10^{-1} atm)、氧分壓 1.0×10^{-3} atm 以上之環境中，相較於 $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (稱為「ATMO」)之結晶化，A(例如 La)與基板(例如 Ni)會先反應並生成 LaNi 氧化物等之異相，故會阻礙 ATMO 之定向結晶化，而難以獲得高定向度之 ATMO 膜。

【0053】又，以非晶質複合氧化物膜結晶化為磷灰石構造之效率之點而言，熱處理之溫度較佳為加熱至 800°C 以上，其中更佳為 850°C 以上或 1200°C 以下，其中特佳為

加熱至 900℃ 以上或 1100℃ 以下。

所成膜之複合氧化物膜係得到為非晶質，並藉由熱處理而結晶化，若在未達 800℃ 進行結晶化，則需要長時間，並非有效率。又，熱處理爐為套爐時，不易設定為超過 1200℃ 之溫度。一般，可設定為超過 1200℃ 之溫度之加熱爐係昂貴，會使設備投資高漲。

【0054】本基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體係可具備基板及定向性磷灰石型複合氧化物膜以外之其他構件。

【0055】

< 語句之說明 >

本說明書中，表現為「X 至 Y」(X、Y 為任意數字)時，只要無特別聲明時係「X 以上 Y 以下」的意思，且包括「較佳為大於 X」或「較佳為小於 Y」的意思。

又，表現為「X 以上」(X 為任意數字)或「Y 以下」(Y 為任意數字)時，係包括「較佳為大於 X」或「較佳為未達 Y」的意思。

(實施例)

【0056】以下根據下述實施例及比較例進一步詳述本發明。

【0057】

< 實施例 1 >

將 La_2O_3 、 SiO_2 及 Ga_2O_3 以莫耳比成為 4.8 : 5 : 0.5 之方式摻配，加入乙醇並以球磨機混合後，將該混合物乾燥

並以研鉢粉碎，使用 Pt 坩堝在大氣環境下以 1300℃ 燒製 3 小時。接著，於該燒製物加入乙醇並以行星磨機粉碎，而獲得燒製粉末。

接著，將前述燒製粉末放入於 50mm ϕ 之成形器，於氬環境下一邊加熱至 1500℃ 一邊施加 45kN 之壓力並熱壓，而製作濺鍍靶材。

由粉末 X 線繞射及化學分析(ICP)之結果，確認所得濺鍍靶材之粉末係 $\text{La}_{9.7}\text{Si}_{5.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_{26.1}$ ($\text{La}/\text{Si}=1.90$) 構造、相對密度(尺寸密度/理論密度($5.3\text{g}/\text{cm}^3$) $\times 100$)為 91%。

【0058】接著，藉由高頻濺鍍法在基板上成膜非晶質複合氧化物膜。具體而言，係將上述濺鍍靶材與 Pt 基板設置於腔室內，將腔室內排氣至真空度 $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下，在該腔室內導入 Ar 氣體並維持該腔室內為 1.0Pa 之狀態，啟動高頻電源。所投入之高頻電力為 30W(電力密度： $1.53\text{W}/\text{cm}^2$)，成膜時間為 180 分鐘，在 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.1\text{mm}$ 尺寸之 Pt 基板上成膜非晶質複合氧化物膜，而製作基板/非晶質複合氧化物複合體。在此，由基板之王水溶解液以 ICP 發光分光分析法分析時，Pt 基板所含有之 Cu 元素與 Ti 元素之合計量為 0.01 質量%以下

【0059】接著，將上述所得之基板/非晶質複合氧化物複合體在氧分壓(以二氧化銻式氧濃度計測定，以下亦同) $5.0\times 10^{-6}\text{atm}$ 之環境下以 900℃ 加熱基板/非晶質複合氧化物複合體並熱處理，而製造膜厚 $3.0\mu\text{m}$ 之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

由粉末 X 線繞射及化學分析(ICP)之結果，確認所得之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)之定向性磷灰石型複合氧化物膜係 $\text{La}_{9.7}\text{Si}_{5.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_{26.1}$ ($\text{La/Si}=1.90$) 所示之磷灰石構造，且在膜之厚度方向進行 c 軸定向。

【0060】

< 實施例 2-3 >

除了上述實施例 1 中使用 Al_2O_3 或 MgO 取代 Ga_2O_3 以外，以與實施例 1 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。但因變更了原料組成，故濺鍍靶材之相對密度係與實施例 1 不同。

由粉末 X 線繞射及化學分析(ICP)之結果，確認各實施例所得之濺鍍靶材及基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)之定向性磷灰石型複合氧化物膜係表 1 所示之膜組成。又，確認在膜之厚度方向進行 c 軸定向(後述實施例亦相同)。

【0061】

< 實施例 4 >

將 La_2O_3 及 SiO_2 以莫耳比成為 4.8 : 6.0 之方式摻配，加入乙醇並以球磨機混合後，將該混合物乾燥並以研鉢粉碎，使用 Pt 坩堝在大氣環境下以 1300°C 燒製 3 小時。接著，於該燒製物加入乙醇並以行星球磨機粉碎，而獲得燒製粉末。

接著將燒製粉末加入 $50\text{mm } \varnothing$ 之成形器，在氮環境下一邊加熱至 1500°C 一邊施加 45kN 之壓力並熱壓，而製作

濺鍍靶材。

由粉末 X 線繞射及化學分析(ICP)之結果，確認所得濺鍍靶材係 $\text{La}_{9.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.4}$ ($\text{La}/\text{Si}=1.60$) 構造。

【0062】接著，藉由高頻濺鍍法在基板上成膜非晶質複合氧化物膜。具體而言，係將上述濺鍍靶材與 Pt 基板設置於腔室內（靶材-基板間距離：50mm），將腔室內排氣至真空度 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下，於該腔室內導入 Ar 氣體並維持該腔室內為 1.0Pa 之狀態，啟動高頻電源。所投入之高頻電力為 30W，成膜時間為 180 分鐘，在 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 尺寸之 Pt 基板上成膜非晶質複合氧化物膜，而製作基板/非晶質複合氧化物膜複合體。

【0063】接著，將上述所得之基板/非晶質複合氧化物膜複合體在氧分壓 $1.0 \times 10^{-5} \text{atm}$ 之環境下以 900°C 熱處理基板/非晶質複合氧化物膜複合體，而製造膜厚 $3.0 \mu\text{m}$ 之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

由粉末 X 線繞射及化學分析(ICP)之結果，確認所得基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)之定向性磷灰石型複合氧化物膜係 $\text{La}_{9.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.4}$ ($\text{La}/\text{Si}=1.60$) 所示之磷灰石構造，並在膜之厚度方向進行 c 軸定向(後述實施例亦相同)。

【0064】

< 實施例 5 >

上述實施例 4 中除了將熱處理時之氧分壓變更為 $1.0 \times 10^{-4} \text{atm}$ 以外，以與實施例 4 相同之方式而製造基板/

定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

【0065】

< 實施例 6 >

上述實施例 4 中除了將熱處理時之氧分壓變更為 5.0×10^{-6} atm 以外，以與實施例 4 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

【0066】

< 實施例 7-14 >

在上述實施例 6 中除了變更為表 1 所示之基板種類以外，以與實施例 6 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。在此，由基板之王水溶解液以 ICP 發光分光分析法分析時，基板所含有之 Cu 元素與 Ti 元素之合計量為 0.01 質量%以下。

【0067】

< 實施例 15-17 >

在上述實施例 6 中除了變更 La_2O_3 及 SiO_2 之莫耳比並摻配以外，以與實施例 6 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。但因變更原料組成，故濺鍍靶材之相對密度係與實施例 6 不同。

【0068】

< 實施例 18-21 >

在上述實施例 6 中除了變更非晶質複合氧化物膜之膜厚，亦即定向性磷灰石型複合氧化物膜之膜厚，亦即變更改成膜時間以外，以與實施例 6 相同之方式而製造基板/定向

性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

【0069】

< 實施例 22 >

上述實施例 6 中除了將製造濺鍍靶材時之溫度變更為 1400℃ 並變更濺鍍靶材之相對密度以外，以與實施例 6 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

【0070】

< 實施例 23 >

上述實施例 1 中除了使用 CeO_2 取代 Ga_2O_3 以外，以與實施例 1 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

【0071】

< 實施例 24-26 >

在上述實施例 6 中除了變更非晶質複合氧化物膜之成膜時間，並以表 2 所示改變膜厚以外，以與實施例 6 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

【0072】

< 比較例 1 >

上述實施例 6 中除了變更熱處理時之氧分壓為 $2.1 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 以外，以與實施例 6 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

由粉末 X 線繞射及化學分析(ICP)之結果，確認比較例

1 所得之濺鍍靶材及基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)之磷灰石型複合氧化物膜係表 1 及表 2 所示之膜組成(後述之比較例亦相同)。

【0073】

< 比較例 2-3 >

在上述比較例 1 中除了變更為表 1 所示之基板種類以外，以與比較例 1 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

【0074】

< 比較例 4 >

在上述實施例 6 中，如表 1 所示，除了變更 La_2O_3 及 SiO_2 之莫耳比以外，以與實施例 6 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。但因變更原料組成，故濺鍍靶材之相對密度係與實施例 6 不同。

【0075】

< 比較例 5-7 >

上述實施例 6 中除了變更熱處理時之氧分壓以外，以與實施例 6 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

【0076】

< 比較例 8 >

在上述實施例 6 中除了將製造濺鍍靶材時之溫度變更為 1300°C 並變更濺鍍靶材之相對密度以外，以與實施例 6 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複

合體(樣品)。

【0077】

< 比較例 9 >

在上述實施例 6 中除了變更非晶質複合氧化物膜之成膜時間，並如表 2 所示，改變膜厚以外，以與實施例 6 相同之方式而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)。

【0078】

< 定向度之測定方法 >

使用實施例、比較例所得之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)以 X 線繞射所得之屬於磷灰石型複合氧化物之(002)及(004)之兩波峰強度和($\Sigma I(001)$)相對於磷灰石型複合氧化物之全波峰強度總和($\Sigma I(hkl)$)之比 ρ ，由下述數學式(1)算出定向度 f 。繞射波峰係使用繞射角 2θ (10 至 60°)者。(但消去基板之繞射圖案。)

【0079】

$$f = (\rho - \rho_0) / (1 - \rho_0) \quad \cdot \cdot (1)$$

其中， ρ_0 ：磷灰石構造結晶之理論值。

$$\rho_0 = \Sigma I_0(001) / \Sigma I_0(hkl)$$

ρ ：定向磷灰石燒結體之測定值。

$$\rho = \Sigma I(001) / \Sigma I(hkl)$$

【0080】

< 殘留應力之測定方法 >

使用以下方法測定殘留應力。由 X 線繞射所得繞射像

之波峰之(260)之繞射角 2θ 及 X 線之波長 λ 算出膜之結晶晶格間隔 d ，並由下式算出晶格應變 ε 。

$$d = \lambda / (2 \sin \theta)$$

$$\varepsilon = (d - d_0) / d_0$$

其中， d_0 係由 International Centre for Diffraction Data(註冊商標)(ICDD(註冊商標))資料庫所取得之無應力狀態之該化合物之值。

【0081】根據該晶格應變 ε 而改變相對於結晶面之膜試料之傾斜角 Ψ (-13° 至 34°)，並測定角度 2θ (76 至 88°)。由試料之楊氏模數 E 、浦氏比 ν 根據下式算出殘留應力 σ 。

其中，楊氏模數、浦氏比係分別假定為楊氏模數 $E=200\text{Gpa}$ 、浦氏比 $\nu=0.2$ 之值。又，膜之殘留應力因無異方性，故採用 X 方向之殘留應力值。

【0082】

$$\varepsilon = \frac{1 + \nu}{E} \sigma \sin^2 \Psi - \frac{2\nu}{E} \sigma$$

【0083】

< 導電率測定方法 >

基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)之導電率測定，係於上部電極以濺鍍法成膜鉑，在 500°C 之大氣環境(氧濃度 20.9%)之環境下測定頻率 0.1Hz 至 32MHz 之複數阻抗(測定裝置：Solartron 公司 阻抗分析儀：1260 型)而求出導電率(S/cm)。又，該複數阻抗測定中，於皮膜

性狀差的例中係產生無法描繪作為等價電路之柯爾-柯爾圖 (Cole-Cole plots) 的情形，故該等判定為短路。

【 0084】

< 皮膜性狀之評價方法 >

基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體(樣品)之被膜性狀，係以 500 倍之光學顯微鏡在 5.0mm 平方區域進行表面觀察，並依下述順序評價皮膜性狀。

AA：無被膜剝離及破裂(最佳)。

A：觀察到 $10\ \mu\text{m}$ 平方以下尺寸之被膜之剝離或破裂(佳)。

B：觀察到 $50\ \mu\text{m}$ 平方以下尺寸之被膜之剝離或破裂(可)。

C：觀察到超過 $100\ \mu\text{m}$ 平方尺寸之被膜之剝離或破裂(不可)。

【 0085】

[表 1]

	靶材 相對密度 (%)	膜組成	膜組成 (La/Si)	膜厚 <μm>	基板	氧分壓 PO ₂ <atm>	定向度
實施例 1	91	La _{9.7} Si _{5.1} Ga _{0.9} O _{26.1}	1.90	3	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.95
實施例 2	90	La _{9.5} Si _{5.1} Al _{0.9} O _{25.8}	1.86	3	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.96
實施例 3	86	La _{9.4} Si ₅ MgO _{25.1}	1.88	3	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.89
實施例 4	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Pt	1.0 × 10 ⁻⁵	0.91
實施例 5	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Pt	1.0 × 10 ⁻⁴	0.78
實施例 6	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.96
實施例 7	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Au	5.0 × 10 ⁻⁶	0.95
實施例 8	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Ni	5.0 × 10 ⁻⁶	0.98
實施例 9	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Ag	5.0 × 10 ⁻⁶	0.95
實施例 10	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Pd	5.0 × 10 ⁻⁶	0.91
實施例 11	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Ni-YSZ	5.0 × 10 ⁻⁶	0.87
實施例 12	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Ni-LSO	5.0 × 10 ⁻⁶	0.84
實施例 13	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Ni-SDC	5.0 × 10 ⁻⁶	0.85
實施例 14	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	YSZ	5.0 × 10 ⁻⁶	0.75
實施例 15	90	La _{9.0} Si ₆ O _{25.5}	1.50	3	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.88
實施例 16	93	La _{10.0} Si ₆ O ₂₇	1.67	3	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.95
實施例 17	95	La _{10.6} Si ₆ O _{28.2}	1.80	3	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.92
實施例 18	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	0.5	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.88
實施例 19	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	1	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.97
實施例 20	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	5	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.98
實施例 21	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	10	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.95
實施例 22	82	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.74
比較例 1	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Pt	2.1 × 10 ⁻¹	0.17
比較例 2	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Ni	2.1 × 10 ⁻¹	0.21 (異相 La ₂ NiO ₄)
比較例 3	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Ni-YSZ	2.1 × 10 ⁻¹	0.20 (異相 La ₂ NiO ₄)
比較例 4	79	La _{6.3} Si ₆ O _{25.5}	1.05	3	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	< 0.20 (主相 La ₂ Si ₂ O ₇)
比較例 5	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Pt	1.0 × 10 ⁻³	0.45
比較例 6	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Pt	1.0 × 10 ⁻²	0.32
比較例 7	93	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Pt	9.9 × 10 ⁻¹	0.15
比較例 8	75	La _{9.6} Si ₆ O _{26.4}	1.60	3	Pt	5.0 × 10 ⁻⁶	0.28

【0086】上述表 1 中之「YSZ」表示三氧化二釔安定化二氧化鋯，「Ni-YSZ」表示 Ni 與三氧化二釔安定化二氧化鋯之金屬陶瓷，「Ni-LSO」表示 Ni 與矽酸鋁之金屬陶瓷，「Ni-SDC」表示 Ni 與三氧化二鈣摻雜二氧化鈣之金屬陶瓷。

【0087】

【表 2】

	靶材 相對密度 (%)	膜組成	膜組成 (La/Si)	膜厚 (μm)	基板	氧分壓 PO_2 (atm)	定向度	殘留應力 $\sigma_x(\text{Mpa})$	皮膜性狀	導電率 (S/cm)
實施例20	93	$\text{La}_{0.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.4}$	1.60	5	Pt	5.0×10^{-6}	0.98	-1133	AA	5.1×10^{-4}
實施例23	90	$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.9}\text{Si}_6\text{O}_{26.1+x}$	1.42	3	Pt	5.0×10^{-6}	0.89	-60	AA	6.6×10^{-5}
實施例24	93	$\text{La}_{0.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.4}$	1.60	0.5	Pt	5.0×10^{-6}	0.79	-196	A	8.4×10^{-4}
實施例25	93	$\text{La}_{0.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.4}$	1.60	1	Pt	5.0×10^{-6}	0.85	-601	AA	6.8×10^{-5}
實施例26	93	$\text{La}_{0.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.4}$	1.60	7	Pt	5.0×10^{-6}	0.96	-3089	B	9.5×10^{-5}
比較例1	93	$\text{La}_{0.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.4}$	1.60	3	Pt	2.1×10^{-1}	0.17	-887	AA	1.3×10^{-6}
比較例9	93	$\text{La}_{0.6}\text{Si}_6\text{O}_{26.4}$	1.60	11	Pt	5.0×10^{-6}	0.98	-3621	C	短路

【0088】

(考察)

由上述實施例及發明人至此所進行之試驗結果可知，與以往相比，本發明之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體係可更容易地製造，本發明之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體係在基板上具備定向性磷灰石型複合氧化物膜，其中前述定向性磷灰石型複合氧化物膜之定向度(Lotgering 法)為 0.6 以上、膜厚為 $10.0 \mu\text{m}$ 以下，前述基板係至少形成定向性磷灰石型複合氧化物膜之側之材料為金屬或合金或陶瓷或該等之複合材料。因此，本發明所提出之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體係

特別適合使用作為燃料電池(SOFC)、離子電池、空氣電池等電池之固體電解質、感測器、分離膜等。

【0089】又，使用具有與所成膜之非晶質複合氧化物膜相同構成元素之複合氧化物所構成之相對密度80%以上之靶材，藉由濺鍍法在基板上成膜非晶質複合氧化物膜後，在氧分壓 1.0×10^{-4} atm以下之環境下加熱至850℃以上並熱處理，藉此，可將前述非晶質複合氧化物膜結晶化為磷灰石構造並定向，而製造基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體，可知藉由控制氧分壓之熱處理而可製造不易受基板影響之定向薄膜，故可不限定於基板材料而在該基板上形成定向度高之定向性磷灰石型複合氧化物所構成之薄膜。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體，係在基板上具備定向性磷灰石型複合氧化物膜；

其中，前述定向性磷灰石型複合氧化物膜之膜厚為超過 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下，且定向度(Lotgering 法)為 0.6 以上；

前述基板在至少形成定向性磷灰石型複合氧化物膜側之材料為金屬或合金或陶瓷或該等之複合材料。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體，其中上述定向性磷灰石型複合氧化物膜係以通式： $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (式中之 A 係選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所構成群中之一種或二種以上之元素；式中之 T 為 Si 或 Ge 或包含其兩者之元素；式中之 M 係選自由 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Y、Zr、Ta、Nb、B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所構成群中之一種或二種以上之元素)所示，式中之 x 為 -1.33 至 1.5，式中之 y 為 0 至 3，式中之 z 為 -5.0 至 5.2，A 之莫耳數對 T 之莫耳數之比率(A/T)為 1.3 至 3.61 之複合氧化物所構成。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體，其中上述定向性磷灰石型複合氧化物膜之膜厚為超過 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $7.0\ \mu\text{m}$ 。

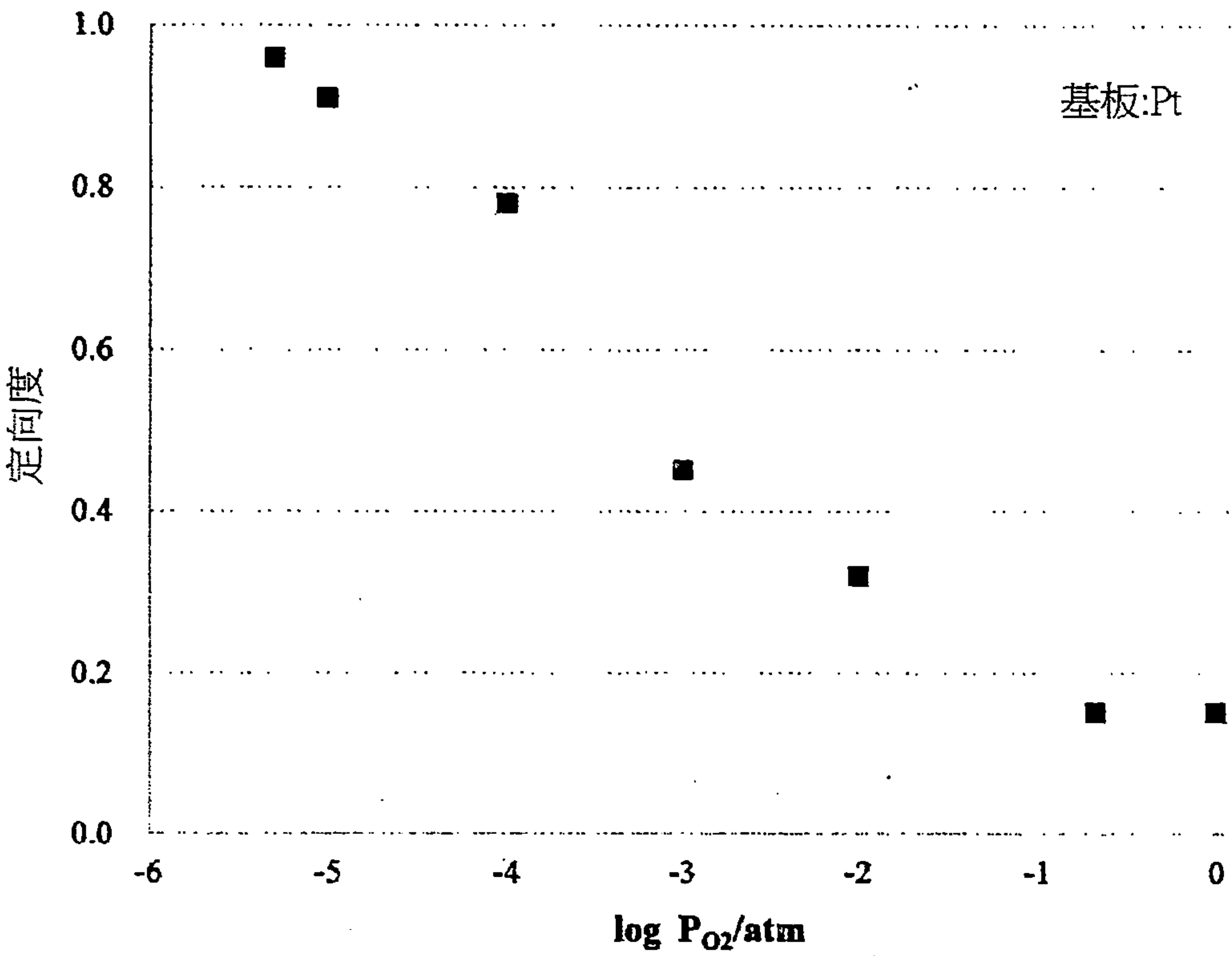
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之基板/定向性磷灰

- 石型複合氧化物膜複合體，其中上述定向性磷灰石型複合氧化物膜之殘留應力為-3500MPa 至 0MPa。
5. 一種基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體之製造方法，係使用具有與成膜之非晶質複合氧化物膜相同構成元素之複合氧化物所構成之相對密度 80%以上之靶材，藉由濺鍍法於基板上成膜非晶質複合氧化物膜後，在氧分壓 1.0×10^{-4} atm 以下之環境下加熱至 800℃ 以上而熱處理，藉此使前述非晶質複合氧化物膜結晶化成磷灰石構造並定向。
6. 如申請專利範圍第 5 項所記載之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體之製造方法，其中上述磷灰石型複合氧化物係通式： $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (式中之 A 係選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所構成群中之一種或二種以上之元素；式中之 T 為 Si 或 Ge 或包含其兩者之元素；式中之 M 係選自由 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Y、Zr、Ta、Nb、B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所構成群中之一種或二種以上之元素)所示，式中之 x 為 -1.33 至 1.5，式中之 y 為 0 至 3，式中之 z 為 -5.0 至 5.2，A 之莫耳數對 T 之莫耳數之比率(A/T)為 1.3 至 3.61 之複合氧化物。
7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項所記載之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體之製造方法，其中，上述基板係至少形成定向性磷灰石型複合氧化物膜側之材料為

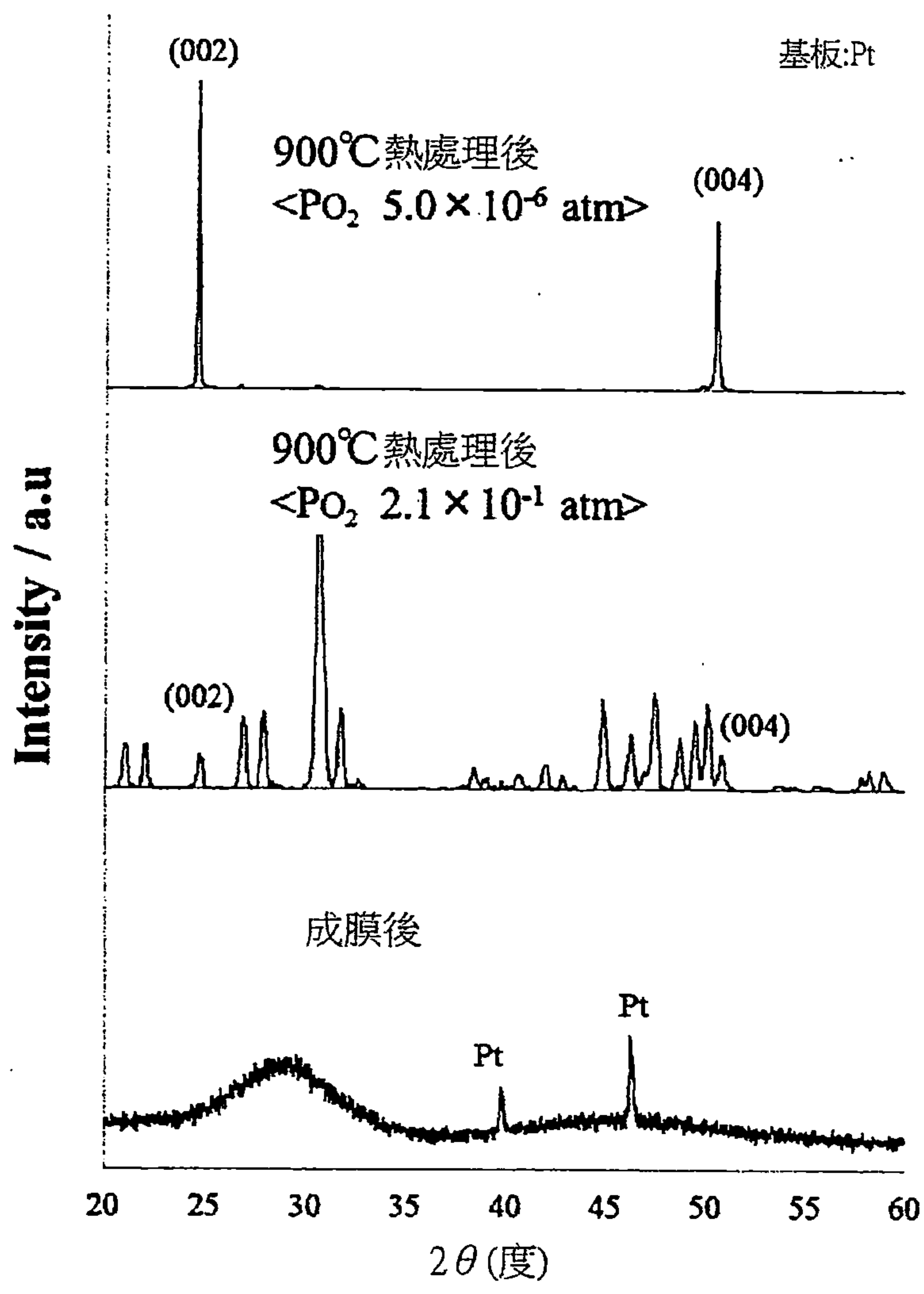
- 金屬或合金或陶瓷或該等之複合材料。
8. 如申請專利範圍第 5 或 6 項所記載之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體之製造方法，其中，上述基板係至少形成定向性磷灰石型複合氧化物膜側之材料為無定向多晶體材料或非晶質材料。
 9. 如申請專利範圍第 5 或 6 項所記載之基板/定向性磷灰石型複合氧化物膜複合體之製造方法，係藉由高頻濺鍍法而在基板上成膜非晶質複合氧化物膜。
 10. 一種濺鍍靶材，係用以在基板上形成磷灰石型複合氧化物薄膜且相對密度為 80% 以上；

係通式： $A_{9.33+x}[T_{6-y}M_y]O_{26.00+z}$ (式中之 A 係選自由 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Be、Mg、Ca、Sr 及 Ba 所構成群中之一種或二種以上之元素；式中之 T 為 Si 或 Ge 或包含其兩者之元素；式中之 M 係選自由 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Y、Zr、Ta、Nb、B、Ge、Zn、Sn、W 及 Mo 所構成群中之一種或二種以上之元素)所示，式中之 x 為 -1.33 至 1.5，式中之 y 為 0 至 3，式中之 z 為 -5.0 至 5.2，A 之莫耳數對 T 之莫耳數之比率(A/T)為 1.3 至 3.61 之複合氧化物。

圖式



第1圖



第2圖