

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4254823号  
(P4254823)

(45) 発行日 平成21年4月15日(2009.4.15)

(24) 登録日 平成21年2月6日(2009.2.6)

(51) Int. Cl. F I  
**CO1B 3/32 (2006.01)** CO1B 3/32 A  
**HO1M 8/06 (2006.01)** HO1M 8/06 G

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-233849 (P2006-233849)	(73) 特許権者	000001443
(22) 出願日	平成18年8月30日 (2006.8.30)		カシオ計算機株式会社
(65) 公開番号	特開2008-56521 (P2008-56521A)		東京都渋谷区本町1丁目6番2号
(43) 公開日	平成20年3月13日 (2008.3.13)	(74) 代理人	100090033
審査請求日	平成20年5月14日 (2008.5.14)		弁理士 荒船 博司
		(74) 代理人	100093045
			弁理士 荒船 良男
		(72) 発明者	石川 哲史
			東京都青梅市藤橋3丁目3番地の2 カシオ計算機株式会社 青梅事業所 第二工場内
		(72) 発明者	藤田 剛司
			東京都青梅市藤橋3丁目3番地の2 カシオ計算機株式会社 青梅事業所 第二工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応装置及び電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属基板を含み、前記金属基板の表面に Sc、Y、La、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Lu の希土類元素 R のうち少なくとも1つからなる結晶構造を有する R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が設けられ、

前記 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は、ピクスバイト構造であり、

前記 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は、前記金属基板と、前記金属基板の表面に設けられるヒータとの間に介在される絶縁膜であり、

前記ヒータは、前記金属基板の R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の表面に成膜された密着層と、前記密着層上に成膜された拡散防止層と、前記拡散防止層上に成膜された発熱層とを備えた構造であることを特徴とする反応装置。

【請求項2】

前記ヒータが発熱抵抗体であることを特徴とする請求項1に記載の反応装置。

【請求項3】

水素を生成する改質器を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の反応装置。

【請求項4】

発電セルを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の反応装置。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の反応装置と、前記反応装置によって発電された電気により動作する電子機器本体と、を備えることを特徴とする電子機器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、絶縁膜を備え、反応物の反応を起こす反応装置、及び電子機器に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、ノートパソコン、携帯電話、デジタルカメラ等の電子機器の小型化、軽量化が非常に意識され、それに伴い、機器内に搭載される部品自体の小型化が要求されている。そこで、半導体デバイスの開発で蓄積されたシリコンウエハの加工技術を利用した、小型のセンサ、ポンプ、アクチュエータ、モーター、化学反応器等のマイクロデバイスを生み出す技術としてMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術が知られている。例えば、改質型燃料電池の分野においてMEMS技術は、気化器、改質器、一酸化炭素除去器を積み重ねたマイクロリアクタモジュールと言われる小型の改質型反応装置に用いられている。

10

マイクロリアクタモジュールの各反応器(マイクロリアクタ)は、基板に微細な溝を形成し、溝が形成された基板を接合したものであり、その溝が流路となる。また、各反応流路には、反応を促進させるための触媒が形成されている。図16は基板がガラス基板である場合の図で、基板400には薄膜ヒータ兼温度センサ405と、絶縁保護層406とが形成されている。図16(a)は、基板400の平面図、図16(b)は(a)の切断線XVI-XVIに沿って切断した際の矢視断面図である。図16(b)に示されるように、基板400の表面に密着層401、拡散防止層402、発熱抵抗層403、拡散防止層404からなる薄膜ヒータ兼温度センサ405と、絶縁保護層406とが形成されている。なお、図面の関係上、流路は図示していない。このような薄膜ヒータ兼温度センサは水蒸気改質器において280~400、一酸化炭素除去器において100~180と、所望の温度制御の役割と、温度センシングの役割を担っている。

20

## 【0003】

ところで、基板として金属を用いた場合、金属は熱伝導率が高く、熱容量が小さいので発熱体である薄膜ヒータから担持触媒への熱伝導を速く行うことができ、それにより有効な熱利用、高速起動が実現されるなどの利点がある。金属製のマイクロリアクタとして、Al、Cu、ステンレス等の基板からなり、金属基板自体を陽極酸化して金属酸化膜を形成し、その上に発熱体を形成したものが知られている(例えば、特許文献1参照)。また、金属基板の他に、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等の陽極酸化可能な材料が対象基板として使用されている。

30

【特許文献1】特開2004-256387号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

上述のようにマイクロリアクタを、金属基板を元に作製した場合、基板及び薄膜ヒータは、ともに電気伝導性を有していること、薄膜ヒータには電圧が印加されることから、金属基板と薄膜ヒータの間には絶縁膜が必要となる。上記特許文献1に記載の金属製のマイクロリアクタの場合、絶縁膜として基板自体を陽極酸化させ、膜厚5~150 $\mu$ mの絶縁膜を設けている。しかしながら、陽極酸化により形成された絶縁膜は、しばしば膜が細孔質となり、高絶縁耐圧の絶縁膜は期待できない。また、絶縁膜の膜厚が5~150 $\mu$ mと厚いため、金属基板も厚くなり、反応器の熱容量がその分増加することを考慮すると高速起動に向かないという問題がある。さらに、マイクロリアクタは高温環境下で作動されるため、選択する基板としては高耐熱性を有する金属(例えば、Ni、Ni-Cr合金、インコネル等のNi含有合金)を使用しなければならないという制限もある。

40

## 【0005】

一方、高絶縁耐圧材料として知られるSiO<sub>2</sub>膜を金属基板上に蒸着法、スパッタ法、CVD法、塗布法等で製膜した場合、成膜されたSiO<sub>2</sub>膜は、通常、アモルファス(非

50

晶質)構造となる。アモルファス構造の $\text{SiO}_2$ は図17に示すように、線膨張係数が $0.5 \sim 0.6 (\times 10^{-6} / )$ であり、金属の線膨張係数 $10 \sim 14 (\times 10^{-6} / )$ に対して二桁も小さい。室温より高い環境下で用いるマイクロリアクタにおいてこのような基板と膜との熱膨張係数の不一致は、熱により基板が歪んだ際に絶縁膜の亀裂、剥離を引き起こし、最終的には金属基板と薄膜ヒータ間の電氣的絶縁の信頼性をも低下させてしまうことから、 $\text{SiO}_2$ 膜を使用することは好ましくない。

なお、図17に示すように、結晶化した $\text{SiO}_2$ である水晶(石英)では、線膨張係数はa軸方向については $6 \sim 9 (\times 10^{-6} / )$ 、c軸方向については $12 \sim 14 (\times 10^{-6} / )$ である。このように同じ材料でもアモルファス(非晶質)と結晶とでは線膨張係数が1桁以上変化する。従って、比較的大きな線膨張係数を有する金属基板上において、設ける絶縁膜は結晶の絶縁膜が適していると言えるが、蒸着法、スパッタ法、CVD法、塗布法等で成膜される代表的な絶縁膜である $\text{SiO}_2$ 膜は、通常アモルファス構造となり、焼成プロセス等の容易な手段で結晶化させることが困難である。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、容易に結晶化でき、高温環境下において金属基板が歪んだ際に起こりやすい絶縁膜の亀裂、剥離を防止することができ、金属基板と薄膜ヒータとの間の電氣的絶縁の信頼性を高めることのできる絶縁膜を備える反応装置、及び電子機器を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するため、請求項1の発明は、反応装置において、金属基板を含み、前記金属基板の表面にSc、Y、La、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Luの希土類元素Rのうち少なくとも1つからなる結晶構造を有する $\text{R}_2\text{O}_3$ 膜が設けられ、

前記 $\text{R}_2\text{O}_3$ 膜は、ピクスバイト構造であり、

前記 $\text{R}_2\text{O}_3$ 膜は、前記金属基板と、前記金属基板の表面に設けられるヒータとの間に介在される絶縁膜であり、

前記ヒータは、前記金属基板の $\text{R}_2\text{O}_3$ 膜の表面に成膜された密着層と、前記密着層上に成膜された拡散防止層と、前記拡散防止層上に成膜された発熱層とを備えた構造であることを特徴とする。

【0009】

請求項2の発明は、請求項1に記載の反応装置において、

前記ヒータが発熱抵抗体であることを特徴とする。

【0011】

請求項3の発明は、請求項1又は2に記載の前記反応装置において、水素を生成する改質器を含むことを特徴とする。

【0012】

請求項4の発明は、請求項1～3のいずれか一項に記載の前記反応装置において、発電セルを含むことを特徴とする。

【0013】

請求項5の発明は、電子機器において、請求項1～4のいずれか一項に記載の反応装置と、前記反応装置によって発電された電気により動作する電子機器本体と、を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、金属基板と薄膜ヒータとの間に、絶縁膜として結晶構造を有する $\text{R}_2\text{O}_3$ 膜を形成することによって、金属基板との熱膨張係数の差を小さくすることができる。その結果、高温環境下で金属基板が歪んだ際に起こりやすい絶縁膜の亀裂や剥離を防止することができ、絶縁膜としての信頼性を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

10

20

30

40

50

以下に、本発明を実施するための最良の形態について図面を用いて説明する。但し、以下に述べる実施形態には、本発明を実施するために技術的に好ましい種々の限定が付されているが、発明の範囲を以下の実施形態及び図示例に限定するものではない。

図1は、本発明に係る反応装置の実施形態におけるマイクロリアクタ1の分解斜視図である。

マイクロリアクタ1は、例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、PDA、電子手帳、デジタルカメラ、携帯電話機、腕時計、レジスタ、プロジェクタといった電子機器に内蔵され、発電セル(燃料電池)に使用する水素ガスを生成する反応装置である。

マイクロリアクタ1は、矩形薄板状の天板2及び底板3と、天板2と底板3との間に天板2の下面及び底板3の上面に対して垂直となるように立設される平面視L字型の枠体4、4と、枠体4、4の内側で枠体4、4の長手方向内壁面に対して垂直となるように設けられる薄板状の例として三つの隔壁5、5、...とを備えている。三つの隔壁5、5、...によって、枠体4、4の内側が葛折り状の流路6に仕切られている。隔壁5、5、...の高さは周囲の枠体4の高さにほぼ等しい。また、枠体4、4の各両端部間には、流路6に通じるように隙間(流入口、流出口)が形成されている。

天板2、底板3、枠体4、4及び隔壁5、5、...は、いずれも耐熱性の良い、例えばNi、Ni-Cr合金、インコネル等のNi含有合金等の金属材料からなる。底板3、枠体4、4、隔壁5、5、...及び天板2は蝋付けにより接合されている。また、マイクロリアクタ1の流路6を形成する底板3の上面、天板2の下面、枠体4、4の内側面及び隔壁5、5、...の両側面に触媒が担持されている。触媒としては、少なくとも一種以上、金属種又は少なくとも一種以上の金属酸化物が含まれていることが好ましく、具体的には白金触媒、Cu/ZnO系触媒、Pd/ZnO系触媒等が挙げられる。

#### 【0016】

図2(a)は、底板3の下面図、図2(b)は、図2(a)の切断線II-IIに沿って切断した際の矢視断面図である。

底板3の下面には、全面に絶縁膜31が形成されている。絶縁膜31は、結晶構造を有する $Y_2O_3$ 膜である。結晶構造としてはC型(ピクスバイト構造)である。(詳細は後述する。)結晶構造を有することにより、アモルファスに比べて密に原子が充填されるので、熱による膨張が大きくなり、その結果、線膨張係数が $7.2 \times 10^{-6}/$ 高くなることから金属基板である底板3の線膨張係数に近くなる点で好ましい。ピクスバイト構造を有する $Y_2O_3$ 膜は、 $Y_2O_3$ をターゲット材料としてスパッタ法により成膜することができる。また、結晶化を高めるために、成膜後、大気雰囲気中や不活性ガス中においてアニールを行うことが好ましい。成膜方法はスパッタ法に限らず、蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法、塗布法等でも構わない。金属基板の膜厚は0.5mm以下であり、その基板厚との関係から、絶縁膜31の膜厚は、200~600nm程度の範囲が好ましい。

#### 【0017】

絶縁膜31の表面には、薄膜ヒータ32が蛇行した状態にフォトリソ技術によりパターンニングされている。薄膜ヒータ32は、絶縁膜31側から順に、金属密着層33、拡散防止層34、発熱抵抗層35を積層したものである。発熱抵抗層35は、三つの層の中で最も低い抵抗率の材料(例えば、Au)であり、薄膜ヒータ32に電圧が印加されると電流が集中的に流れて発熱する。拡散防止層34は、薄膜ヒータ32が発熱しても発熱抵抗層35の材料が拡散防止層34に熱拡散されにくく、かつ拡散防止層34の材料が発熱抵抗層35に熱拡散しにくい材料であり、比較的融点が高くかつ反応性が低い物質(例えば、W)を用いることが好ましい。また、金属密着層33は、拡散防止層34が絶縁膜31に対して密着性が低く剥離しやすいことを防止するために設けられ、拡散防止層34に対しても絶縁膜31に対しても密着性に優れた材料(例えば、Ta、Mo、Ti、Cr)からなる。金属密着層33の膜厚は、100~200nm、拡散防止層34の膜厚は、50~100nm、発熱抵抗層35の膜厚は、200~400nmが好ましい。薄膜ヒータ32は、起動時にマイクロリアクタ1を加熱し、温度に依存して電気抵抗が変化するため、抵

10

20

30

40

50

抗値の変化から温度の変化を読み取る温度センサとしても機能する。具体的には、薄膜ヒータ 3 2 の温度が電気抵抗に対して線形に変化する領域を用いる。

【 0 0 1 8 】

上述の構成からなるマイクロリアクタ 1 においては、薄膜ヒータ 3 2 に接続されたリード線（図示しない）に電圧を印加して、薄膜ヒータ 3 2 を発熱させることによりマイクロリアクタ 1 を加熱させ、反応物を流路 6 に送り込むことによって、反応物が流路 6 を流動している際に、反応物が反応する。

【 0 0 1 9 】

図 3 は、底板 3 A の変形例を示したものであり、図 3 (a) は底板 3 A に枠体 4 A , 4 A を接合した際の上面図で、図 3 (b) は、図 3 (a) の切断線 III - III に沿って切断した際の矢視断面図である。図 3 (a) に示すように、底板 3 A の上面で隔壁 5 A , 5 A , ... を除いた箇所に絶縁膜 3 1 A を蛇行して形成している。このように、流路と同じ側に薄膜ヒータを配置する構成でもよいが、この場合は、図 3 (b) に示すように触媒との絶縁性を確保するために、絶縁保護層を成膜する必要がある。絶縁膜 3 1 A 上に四つの層（金属密着層 3 3 A、拡散防止層 3 4 A、発熱抵抗層 3 5 A、拡散防止層 3 6 A）からなる薄膜ヒータ 3 2 A を蛇行した状態でパターンニングし、その上に絶縁保護層 3 7 A が成膜されることになる。絶縁保護層 3 7 A としては  $Y_2O_3$  膜が望ましいが、膜が薄いならば  $SiO_2$  膜でもよい。

【 0 0 2 0 】

以上のように、金属基板である底板 3 と、この基板に設けられた薄膜ヒータ 3 2 との間に、絶縁膜 3 1 である結晶構造（ピクスバイト構造）を有する  $Y_2O_3$  膜が介在しており、 $Y_2O_3$  膜は金属と熱膨張係数が非常に近いため、底板 3 の金属基板との熱膨張係数の差を小さくすることができる。その結果、室温より高い温度環境下で金属基板が歪んだ際に起こりやすい絶縁膜 3 1 の亀裂や剥離を防止することができ、絶縁膜 3 1 としての信頼性を高めることができる。また、 $Y_2O_3$  膜は、成膜直後でも結晶性を有しており、容易に結晶化したものを得ることができる。また、 $Y_2O_3$  膜は融点（2410）が高いため、高温環境下でも耐え得ることができる。また、不活性ガス中でアニール化することができるので、底板 3 である金属基板に成膜する際に、大気に晒されることがないため金属基板の酸化を防止することができる。さらに、 $Y_2O_3$  膜は難還元性であるから、酸素欠損しづらい。よって、絶縁性が劣化することなく、絶縁膜 3 1 として好適に使用することができる。

【 0 0 2 1 】

[ 応用例 1 ]

次に、応用例としてマイクロリアクタモジュール 1 0 0 について説明する。

図 4 は、マイクロリアクタモジュール 1 0 0 を斜め下から示した斜視図、図 5 は、マイクロリアクタモジュール 1 0 0 の分解斜視図、図 6 は、マイクロリアクタモジュール 1 0 0 を機能毎に分けた場合の概略側面図、図 7 は、マイクロリアクタモジュール 1 0 0 と発電セル（燃料電池）1 6 0 を備える発電システム 5 0 0、及び、電子機器本体 6 0 0 を含むブロック図である。

マイクロリアクタモジュール 1 0 0 は、ベースプレート 1 0 1、下部枠 1 0 2、中部枠 1 0 3、燃焼器プレート 1 0 4、上部枠 1 0 5、蓋プレート 1 0 6 を積層してなる高温反応部 1 0 7 と、ベースプレート 1 1 1、下部枠 1 1 2、中部枠 1 1 3、上部枠 1 1 5 及び蓋プレート 1 1 6 を積層した低温反応部 1 1 7 と、高温反応部 1 0 7 と低温反応部 1 1 7 との間に架設された連結管 1 2 1 と、低温反応部 1 1 7 の下面に連結した多管材 1 2 2 と、多管材 1 2 2 の周りにおいて積層された 3 枚の燃焼器プレート 1 2 3 と、低温反応部 1 1 7 の下面にパターンニングされた電熱線（薄膜ヒータ）1 2 4 と、低温反応部 1 1 7 から連結管 1 2 1、高温反応部 1 0 7 にかけての下面にパターンニングされた電熱線（薄膜ヒータ）1 2 5 と、低温反応部 1 1 7 の下面から燃焼器プレート 1 2 3 の外面にかけてパターンニングされた電熱線（薄膜ヒータ）1 2 6 とを備える。

また、パターンニングされた電熱線 1 2 4 と、低温反応部 1 1 7 の下面（ベースプレート

10

20

30

40

50

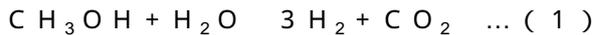
111)との間及びパターンニングされた電熱線125と、高温反応部107の下面(ベースプレート101)との間には、それぞれ全面に亘って絶縁膜131が形成されている。絶縁膜131は、上述した絶縁膜31と同様にスパッタ法により成膜されたピクスバイト構造を有する $Y_2O_3$ 膜である。成膜方法としては、スパッタ法に限らず、蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法、塗布法等でも構わない。絶縁膜131の膜厚は、200~600nm程度の範囲が好ましい。

#### 【0022】

3枚の燃焼器プレート123は外周部に側壁及び流路を仕切るリブが設けられた凹部を持つプレートであり、中央部に貫通孔が形成され、その貫通孔に多管材122が嵌め込まれる。燃焼器プレート123が多管材122の周囲で接合により積層され、更に一番上の燃焼器プレート123が低温反応部117の下面に接合されることによってこれらの接合面内に流路が形成されており、3枚の燃焼器プレート123によって第一燃焼器141(図6)が構成されている。第一燃焼器141には空気と気体燃料(例えば、水素ガス、メタノールガス等)がそれぞれ別々にあるいは混合気として多管材122を通過して供給され、燃焼器プレート123間の流路において塗布されている触媒により触媒燃焼が起こる。

また、多管材122には、水と液体燃料(例えば、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、ブタン、ガソリン)がそれぞれ別々にあるいは混合された状態で燃料容器から供給され、第一燃焼器141における燃焼熱によって水と液体燃料が気化する気化器142(図6)を構成している。気化した燃料と水の混合気は、ベースプレート111の流路、連結管121を通過して高温反応部107の下部の内側に送られる。

高温反応部107の下部はベースプレート101、下部枠102、中部枠103を積層したものであり、これらの積層体の内側に流路が形成され、これによって第一改質器143(図6)が構成される。この第一改質器143の流路を気化された混合気が流れて水素等が触媒反応により生成される。混合気中の液体燃料がメタノールの場合には、次式(1)のような反応になる。さらに次式(2)のような反応により、微量ながら副生成物である一酸化炭素が生成される。



#### 【0023】

この触媒反応には熱が必要だが、電熱線125や燃焼器プレート104により熱エネルギーが供給される。燃焼器プレート104は外周部に側壁及び流路を仕切るリブが設けられた凹部を持つプレートである。ここで、燃焼器プレート104が上部枠105と接合することでその接合面内に燃焼室が形成され、これによって第二燃焼器144(図6)が構成される。気体燃料(例えば、水素ガス、メタノールガス等)と空気の混合気が多管材122、ベースプレート111の流路、連結管121を通過して燃焼室(第二燃焼器144(図6))に供給され、燃焼室において触媒燃焼が起こる。第二燃焼器144(図6)によって高温反応部107は、280~400程度に加熱される。

#### 【0024】

ベースプレート101、下部枠102、中部枠103の積層体から混合気が更に上部枠105の内側に送られる。上部枠105の内側には複数の隔壁が設けられ、上部枠105の上側開口が蓋プレート106によって閉塞されることによって上部枠106の内側に流路が形成され、これによって第二改質器145(図6)が構成される。上部枠106の内側に送られた混合気は上部枠106の内側の流路を流れて水素等が触媒反応により生成され、さらに微量ながら副生成物である一酸化炭素が生成される(上記式(1)、(2)参照)。そして、水素等を含む混合気が連結管121を通過して低温反応部の内側に送られる。

#### 【0025】

低温反応部117はベースプレート111、下部枠112、中部枠113、上部枠115、蓋プレート116を積層したものであるが、これらの積層体の内側に流路が形成され、これによって一酸化炭素除去器146(図6)が構成される。一酸化炭素除去器146

の流路を混合気の流れで混合気中の、上記(2)式で生成された一酸化炭素が次式(3)式のように選択的に酸化される。



一酸化炭素の選択酸化反応は室温よりも高い温度(100~180 程度)で起こるので、低温反応部117が電熱線124や燃焼器プレート123によって加熱される。低温反応部117で一酸化炭素を除去した水素リッチガスが多管材122を通過して発電セル160の燃料極に供給される。発電セル160では酸素極に空気が供給され、酸素と水素の電気化学反応により電気エネルギーが生成される。

そして、図7に示すように、発電システム500は、発電セル160により生成された電気エネルギーを適切な電圧に変換するDC/DCコンバータ171と、DC/DCコンバータ171に接続される2次電池172と、それらを制御する制御部173も備える。

DC/DCコンバータ171は発電セル160により生成された電気エネルギーを適切な電圧に変換したのちに電子機器本体600に供給する機能の他に、発電セル160により生成された電気エネルギーを2次電池172に充電し、燃料電池7側が運転されていない時に、電子機器本体600に2次電池172側から電気エネルギーを供給する機能も果たせるようになっている。制御部173は気化器142、第一、二改質器143、145、一酸化炭素除去器146、第二燃焼器144、発電セル160を運転するために必要な図示しないポンプやバルブ類、そして、ヒータ類、DC/DCコンバータ171等を制御し、電子機器本体600に安定して電気エネルギーが供給されるような制御を行なう。

#### 【0026】

高温反応部107、低温反応部117、連結管121は断熱パッケージ(図示しない)内に収容されているが、断熱パッケージ内が真空圧とされているので、断熱効果が高くなっている。また、断熱パッケージ内にはゲッター材132が設けられ、リード線151、152、配線133を通じてゲッター材132のヒータに電圧を印加すると、ゲッター材132が活性化して、断熱パッケージ内の真空度が高まる。リード線151、152のほかにも何本かリード線が設けられているが、リード線153、154は電熱線124に接続され、リード線155、156は電熱線125に接続され、リード線157、158は電熱線126に接続されている。

#### 【0027】

以上のように、マイクロリアクタモジュール100において、ベースプレート101、111の下面と、この下面に設けられた電熱線124、125との間に結晶構造(ピクスバイト構造)を有する $Y_2O_3$ 膜(絶縁膜131)を設けるので、室温より高い環境下で金属と熱膨張係数が非常に近いため、ベースプレート101、111の歪みによる絶縁膜131の亀裂や剥離を防止することができ、絶縁耐圧としての性能に優れたものとすることができる。

#### 【0028】

##### [ 応用例 2 ]

上述した応用例1は、水素製造を行うための化学反応器を想定していたが、これに限らず、改質器等を含む固体酸化物型の発電セル(燃料電池)のように高温作動(600~900)するデバイスにも、結晶構造(ピクスバイト構造)を有する $Y_2O_3$ 膜からなる絶縁膜を用いることができる。図8は、固体酸化物型の発電セル200の概略断面図である。

発電セル200は、箱型状をなした金属容器210と、金属容器210内に設けられた膜電極接合体220と、金属容器210内が膜電極接合体220によって仕切られることにより金属容器210内の上側と下側とにそれぞれ形成される燃料取り込み部211及び酸素取り込み部212とを備えている。

金属容器210は、耐熱性の良いNi、Ni-Cr合金、インコネル等の合金からなるものである。膜電極接合体220は、燃料極膜221、固体酸化物電解質膜222及び酸素極膜223を備え、金属容器210内の燃料極膜221は燃料取り込み部211側に配されており、酸素極膜223は金属容器210内の酸素取り込み部212側に配されてい

10

20

30

40

50

る。固体酸化物電解質膜 2 2 2 は、燃料極膜 2 2 1 及び酸素極膜 2 2 3 の間に介在し、燃料極膜 2 2 1、固体酸化物電解質膜 2 2 2 及び酸素極膜 2 2 3 が接合されている。燃料極膜 2 2 1 の固体酸化物電解質膜 2 2 2 と反対側の面には、陽極側の集電体 2 2 4 が設けられ、酸素極膜 2 2 3 の固体酸化物電解質膜 2 2 2 と反対側の面には、陰極側の集電体 2 2 5 が設けられている。金属容器 2 1 0 内の内側面には、絶縁膜である  $Y_2O_3$  膜 2 3 1 が形成されている。絶縁膜 2 3 1 は、上述した絶縁膜 3 1 と同様にスパッタ法により成膜された結晶構造（ピクスバイト構造）を有する  $Y_2O_3$  膜である。成膜方法としては、スパッタ法に限らず、蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法、塗布法等でも構わない。

そして、燃料極膜 2 2 1、固体酸化物電解質膜 2 2 2、酸素極膜 2 2 3 及び二つの集電体 2 2 4、2 2 5 は、いずれも金属容器 2 1 0 の上面及び下面に対して平行となるように金属容器 2 1 0 内の互いに対向する内側面に形成された絶縁膜 2 3 1、2 3 1 間に渡って設けられている。

#### 【0029】

固体酸化物電解質膜 2 2 2 は、酸素極膜 2 2 3 から燃料極膜 2 2 1 へ酸素イオンを運び役割を有し、酸素イオンを透過させる性質をもつ。固体酸化物電解質膜 2 2 2 は、酸化還元雰囲気中で安定な YSZ（イットリア安定化ジルコニア）等が用いられる。

酸素極膜 2 2 3 では導入される空気中の酸素が電極上で吸着、解離し反応場において、電子と結合して酸素イオンを生成する。従って、酸化雰囲気中で安定な多孔質材料で、電子伝導性の良い、例えば、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  が用いられる。

燃料極膜 2 2 1 では導入される水素が酸素イオンと反応して、水蒸気と電子を生成する。従って、還元雰囲気中で安定な多孔質材料で、水素との親和性が良く、電子伝導率が高い、例えば、Ni/YSZ（サーメット）が用いられる。

集電体 2 2 4、2 2 5 は、集電板の役割を担うことから電子伝導率が高く、イオン導電率の低い、例えば、Ni-Cr合金、Fe-Cr合金が用いられる。

#### 【0030】

金属容器 2 1 0 の外側面には、改質器に連結されて改質器で生成された燃料（ $H_2$ ）を燃料取り込み部 2 1 1 に取り込む燃料供給管 2 4 1 と、発電に使用されなかった未反応の燃料（ $H_2$ ）を排出する燃料排出管 2 4 2 とが外側面を貫通して設けられている。また、金属容器 2 1 0 の外側面に、酸素取り込み部 2 1 2 に酸素を取り込む酸素供給管 2 4 3 と、発電に使用されなかった未反応の酸素を排出する酸素排出管 2 4 4 とが外側面を貫通して設けられている。

#### 【0031】

金属容器 2 1 0 の上面には、全面に絶縁膜 2 3 2 が形成されている。絶縁膜 2 3 2 は、上述した絶縁膜 3 1 と同様にスパッタ法により成膜された結晶構造（ピクスバイト構造）を有する  $Y_2O_3$  膜である。成膜方法としては、スパッタ法に限らず、蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法、塗布法等でも構わない。絶縁膜 2 3 2 の膜厚は、200～600nm程度の範囲が好ましい。

絶縁膜 2 3 2 上には、薄膜ヒータ 2 3 3 が蛇行した状態にフォトリソ技術によりパターンニングされている。薄膜ヒータ 2 3 3 は、絶縁膜 2 3 2 側から順に、金属密着層（例えば、Ta、Mo、Ti、Cr）、拡散防止層（例えば、W）、発熱抵抗層（例えば、Au）を積層したものである。金属密着層の膜厚は、100～200nm、拡散防止層の膜厚は、50～100nm、発熱抵抗層の膜厚は、200～400nmが好ましい。薄膜ヒータ 2 3 3 は、起動時に金属容器 2 1 0 を加熱し、温度に依存して電気抵抗が変化するため、抵抗値の変化から温度の変化を読み取る温度センサとしても機能する。具体的には、薄膜ヒータ 2 3 3 の温度が電気抵抗に対して線形に変化する領域を用いる。

#### 【0032】

上述の構成からなる発電セル 2 0 0 においては、薄膜ヒータ 2 3 3 に接続されたリード線（図示しない）に電圧を印加して、薄膜ヒータ 2 3 3 を発熱させることにより金属容器 2 1 0 を 700～1000 程度に加熱した状態で、水素を燃料供給管 2 4 1 から燃料取り込み部 2 1 1 に供給し、膜電極接合体 2 2 0 での電気化学反応に使用されなかった水

10

20

30

40

50

素は燃料排出管 2 4 2 から排出される。一方、酸素を含む空気が酸素供給管 2 4 3 から酸素取り込み部 2 1 2 に供給され、酸素が酸素極膜 2 2 3 でイオン化して固体酸化物電解質膜 2 2 2 を透過する。膜電極接合体 2 2 0 での電気化学反応に使用されなかった酸素は酸素排出管 2 4 4 から排出される。固体酸化物電解質膜 2 2 2 を透過した酸素イオンは、燃料極膜 2 2 1 で水素と反応し、水が燃料取り込み部 2 1 1 内に生成される。このとき生じた電子は、陰極側の集電体 2 2 5 から、配線を介して外部回路を通過して陽極側の集電体 2 2 4 に戻り伝導する。生成された水は、水蒸気の状態となっており、燃料排出管 2 4 2 から排出される。このように酸素イオンの移動に伴い、電気エネルギーが生成される。

【 0 0 3 3 】

[ 応用例 3 ]

図 9 は、固体酸化物型の別の発電セル 3 0 0 の概略断面図である。

図 9 に示す発電セル 3 0 0 は、上述した発電セル 2 0 0 のように金属容器 2 1 0 を使用するのではなく、二枚の金属基板 3 1 1 , 3 1 2 を使用したものである。具体的には、発電セル 3 0 0 は、上下に互いに対向して配された二枚の金属基板 3 1 1 , 3 1 2 と、二枚の金属基板 3 1 1 , 3 1 2 間に両金属基板 3 1 1 , 3 1 2 と平行となるように設けられた膜電極接合体 3 2 0 と、膜電極接合体 3 2 0 を金属基板 3 1 1 , 3 1 2 に固定する支柱部 3 1 3 , 3 1 4 と、膜電極接合体 3 2 0 によって仕切られることにより膜電極接合体 3 2 0 と下側の金属基板 3 1 1 との間に形成される燃料取り込み部 3 1 5 と、膜電極接合体 3 2 0 と上側の金属基板 3 1 2 との間に形成される酸素取り込み部 3 1 6 とを備えている。

下側の金属基板 3 1 1 の上面の周縁部には、上方に立設する支柱部 3 1 3 が棒状に形成され、上側の金属基板 3 1 2 の下面の周縁部には、下方に立設する支柱部 3 1 4 が棒状に形成されている。これら支柱部 3 1 3 , 3 1 4 は、セラミック等の絶縁材料から形成されている。

【 0 0 3 4 】

膜電極接合体 3 2 0 は、下側の支柱部 3 1 3 , 3 1 3 と上側の支柱部 3 1 4 , 3 1 4 との間に挟持されており、これによって下側の金属基板 3 1 1 と膜電極接合体 3 2 0 の間及び上側の金属基板 3 1 2 と膜電極接合体 3 2 0 の間に空間が形成されている。膜電極接合体 3 2 0 は、燃料極膜 3 2 1、固体酸化物電解質膜 3 2 2 及び酸素極膜 3 2 3 を備え、燃料極膜 3 2 1 は燃料取り込み部 3 1 5 側に面して配されており、酸素極膜 3 2 3 は酸素取り込み部 3 1 6 側に面して配されている。固体酸化物電解質膜 3 2 2 は、燃料極膜 3 2 1 及び酸素極膜 3 2 3 の間に介在し、燃料極膜 3 2 1、固体酸化物電解質膜 3 2 2 及び酸素極膜 3 2 3 が接合されている。燃料極膜 3 2 1 の固体酸化物電解質膜 3 2 2 と反対側の面には、陽極側の集電体 3 2 4 が設けられ、酸素極膜 3 2 3 の固体酸化物電解質膜 3 2 2 と反対側の面には、陰極側の集電体 3 2 5 が設けられている。そして、燃料極膜 3 2 1、固体酸化物電解質膜 3 2 2、酸素極膜 3 2 3 及び二つの集電体 3 2 4 , 3 2 5 は、いずれも二つの金属基板 3 1 1 , 3 1 2 に対して平行となるように、左右両側の支柱部 3 1 3 , 3 1 3 , 3 1 4 , 3 1 4 に渡って設けられている。

【 0 0 3 5 】

固体酸化物電解質膜 3 2 2、燃料極膜 3 2 1、酸素極膜 3 2 3 は、上述したものと同様のため、その説明を省略する。

下側の支柱部 3 1 3 の外側面には、改質器に連結されて改質器で生成された燃料 ( $H_2$ ) を燃料取り込み部 3 1 5 に取り込む燃料供給管 3 4 1 と、発電に使用されなかった未反応の燃料 ( $H_2$ ) を排出する燃料排出管 3 4 2 とが外側面を貫通して設けられている。また、上側の支柱部 3 1 4 の外側面に、酸素取り込み部 3 1 6 に酸素を取り込む酸素供給管 3 4 3 と、発電に使用されなかった未反応の酸素を排出する酸素排出管 3 4 4 とが外側面を貫通して設けられている。

【 0 0 3 6 】

上側の金属基板 3 1 2 の上面には、全面に絶縁膜 3 3 2 が形成されている。絶縁膜 3 3 2 は、上述した絶縁膜 3 1 と同様にスパッタ法により成膜された結晶構造 (ピクスバイト構造) を有する  $Y_2O_3$  膜である。成膜方法としては、スパッタ法に限らず、蒸着法、C

10

20

30

40

50

V D法、イオンプレーティング法、塗布法等でも構わない。絶縁膜 3 3 2 の膜厚は、2 0 0 ~ 6 0 0 n m 程度の範囲が好ましい。

絶縁膜 3 3 2 上には、薄膜ヒータ 3 3 3 が蛇行した状態にフォトリソ技術によりパターンニングされている。薄膜ヒータ 3 3 3 は、絶縁膜 3 3 2 側から順に、金属密着層（例えば、T a、M o、T i、C r）、拡散防止層（例えば、W）、発熱抵抗層（例えば、A u）を積層したものである。金属密着層の膜厚は、1 0 0 ~ 2 0 0 n m、拡散防止層の膜厚は、5 0 ~ 1 0 0 n m、発熱抵抗層の膜厚は、2 0 0 ~ 4 0 0 n m が好ましい。薄膜ヒータ 3 3 3 は、起動時に金属容器を加熱し、温度に依存して電気抵抗が変化するため、抵抗値の変化から温度の変化を読み取る温度センサとしても機能する。具体的には、薄膜ヒータ 3 3 3 の温度が電気抵抗に対して線形に変化する領域を用いる。

10

#### 【 0 0 3 7 】

上述の構成からなる発電セル 3 0 0 においても、薄膜ヒータ 3 3 3 に接続されたリード線に電圧を印加して、薄膜ヒータ 3 3 3 を発熱させることにより金属基板 3 1 1、3 1 2 等からなる筐体を 6 0 0 ~ 9 0 0 程度に加熱した状態で、水素を燃料供給管 3 4 1 から燃料取り込み部 3 1 5 に供給し、膜電極接合体 3 2 0 での電気化学反応に使用されなかった水素は燃料排出管 3 4 2 から排出される。一方、酸素を含む空気が酸素供給管 3 4 3 から酸素取り込み部 3 1 6 に供給し、酸素が酸素極膜 3 2 3 でイオン化して固体酸化物電解質膜 3 2 2 を透過する。膜電極接合体 3 2 0 での電気化学反応に使用されなかった未反応の酸素は酸素排出管 3 4 4 から排出される。固体酸化物電解質膜 3 2 2 を透過した酸素イオンは、燃料極膜 3 2 1 で水素と反応し、水が燃料取り込み部 3 1 5 内に生成される。このとき生じた電子は、陰極側の集電体 3 2 5 から、配線を通じて外部回路を通過して陽極側の集電体 3 2 4 に戻り伝導する。生成された水は、水蒸気の状態となっており、燃料排出管 3 4 2 から排出される。このように酸素イオンの移動に伴い、電気エネルギーが生成される。

20

#### 【 0 0 3 8 】

以上のように、図 8 及び図 9 に示す固体酸化物型の発電セル 2 0 0、3 0 0 において、金属容器 2 1 0、金属基板 3 1 2 の上面と、この上面に設けられた薄膜ヒータ 2 3 3、3 3 3 との間に結晶構造（ピクスバイト構造）を有する  $Y_2O_3$  膜（絶縁膜 2 3 2、3 3 2）を設けるので、作動温度が 6 0 0 ~ 9 0 0 と非常に高い場合にも、金属と熱膨張係数が非常に近い場合、金属容器 2 1 0、金属基板 3 1 2 の歪みによる絶縁膜 2 3 2、3 3 2 の亀裂や剥離を防止することができ、絶縁耐圧としての性能に優れたものとする事ができる。

30

なお、ここでは発電セルが固体酸化物型の例を述べたが、熔融炭酸塩形等の別の発電セルであってもよい。

#### 【 0 0 3 9 】

##### [ 実施例 ]

次に、成膜した  $Y_2O_3$  膜が結晶化すること、薄膜ヒータに電圧を印加した場合に  $Y_2O_3$  膜が絶縁破壊しにくいことを、以下の実施例を挙げて説明する。

##### 《 $Y_2O_3$ 膜の X 線回折測定 》

熱酸化膜付き S i 基板上に、スパッタ技術を用いて  $Y_2O_3$  膜（2 0 0 n m）を成膜した。スパッタ条件は、ターゲット材料： $Y_2O_3$ 、到達圧力： $5 \times 10^{-4}$  P a、A r 流量：5 0 s c c m、スパッタ圧力：0 . 3 P a、スパッタ電力：2 0 0 W とした。そして、成膜した  $Y_2O_3$  膜を大気雰囲気下で 6 0 0、8 0 0、3 0 分焼成した試料について X 線回折測定を行った。

40

$Y_2O_3$  膜はピクスバイト構造を有しており、格子定数は 1 . 0 6 n m と報告されており、2  $\theta$  が 2 0 ~ 9 0  $^\circ$  の範囲では 3 6 ものピーク数が観測される（J C P D S カード参照）。図 1 0 は、成膜直後の  $Y_2O_3$  膜の X 線回折測定の結果である。この測定により、3 6 全てのピークが観測されてはいないものの、アモルファス（非晶質）構造を有する材料特有の幅広いピーク構造とは異なり、比較的鋭いピークが観測された。結果より見積もられる格子定数は 1 . 0 9 n m と、格子が若干伸長した結晶であると理解できる。

50

図11は、大気雰囲気で行ったアニールを行った $Y_2O_3$ 膜のX線回折測定結果である。焼成温度は、600、800、保持時間は30分で行った。アニールした試料は成膜直後の膜に比べて、それぞれのピークは鋭くなり、JCPDSカードに記載された全てのピークが測定範囲内で観測された。また、測定データにより算出された格子定数は600、800の焼成試料ともに、1.06nmと見積もられ、JCPDSカード記載の格子定数と一致した。アニール効果によりさらに結晶性が向上したと考えられる。 $Y_2O_3$ 膜は成膜直後において、すでに結晶性を有しており、焼成工程で結晶性をより高めることができる膜であると言える。

#### 【0040】

##### 《 $Y_2O_3$ 膜の絶縁耐压評価》

次に、結晶 $Y_2O_3$ 膜の絶縁保護膜としての性能評価を行った。評価は、図12のような試料3Bを用いて絶縁耐压試験を行った。図12(a)は、試料3Bの平面図、図12(b)は、図12(a)の切断線XII-XIIに沿って切断した際の矢視断面図であり、試料3BであるNi基板にスパッタ技術を用いて $Y_2O_3$ 膜31Bを400nm成膜した。その上には密着層33BとしてTa膜(50nm)、拡散防止層34BとしてW膜(100nm)、Au膜35B(500nm)を同様にスパッタ技術により成膜し、フォトリソ技術を用いて図12のような面積4mm<sup>2</sup>角パッドの薄膜ヒータ32Bを作成した。

絶縁膜の $Y_2O_3$ 膜の絶縁定圧評価はAu膜と金属基板に測定プローブを接触させ、0V~40Vまで電圧掃引し、流れる電流値を追跡した。0Vより電圧を掃引させると、膜間には絶縁保護膜である結晶の $Y_2O_3$ 膜が設けられているため、pA、nAのオーダーの微小リーク電流しか観測されないが、絶縁破壊が起きる程度の電圧まで大きくなると、上下で伝導のパスができてしまい、リーク電流は急激に立ち上がる。絶縁耐压試験は絶縁破壊が起きた電圧値を比較することで絶縁膜の性能を評価した。

#### 【0041】

図13は、未焼成の $Y_2O_3$ 膜(膜厚400nm)の絶縁耐压評価結果であり、(b)は、(a)の縦軸を拡大して示したものである。図13に示すように耐压電圧は約36Vと見積もることができる。絶縁破壊直前のリーク電流は約80nAと十分に電氣的絶縁の機能を果たしており、結晶の $Y_2O_3$ 膜は絶縁膜として十分に機能すると理解できる。上記実験例では、膜厚を400nmで行っているが、200nmの膜厚で行った実験では20Vという結果が得られた(図14参照)。これはSiO<sub>2</sub>膜(200nmの膜厚時)の耐压40V弱と比較しても遜色のない値と言える。膜厚を600nmで行うとさらに耐压として良くなるものと考えられる。膜厚は使用条件によって、便宜設定することができる。

また、実際にマイクロリアクタとして使用する場合には、電圧は絶縁膜の上下金属間に印加されるものではなく、表面側の絶縁膜の上側の薄膜ヒータの両端に印加して使用する。今回の実験例で見積もられた破壊電圧よりも大きな電圧を薄膜ヒータに印加することができる。

#### 【0042】

図15は、不活性ガス雰囲気下(ここではN<sub>2</sub>ガス)で600、30分のアニール処理を行い、結晶性を改善した試料についての絶縁耐压評価結果であり、(b)は、(a)の縦軸を拡大して示したものである。この図15からわかるように、アニール処理を行った試料は、アニール処理を行わなかった試料と同程度の絶縁破壊電圧が観測され、リーク電流は200nAという結果になった。

以上より、結晶構造を有する $Y_2O_3$ 膜は絶縁耐压性能としても十分なものであることが明らかであり、このような $Y_2O_3$ 膜を絶縁膜として使用することで、金属基板が歪んだ際に起こりやすい絶縁膜の剥離や亀裂の防止に非常に効果的であることが認められる。

#### 【0043】

本発明において、これまで結晶化が容易で、絶縁耐压のよい酸化物として、 $Y_2O_3$ について述べてきた。Yは他の希土類と似た性質をもつことから、他の希土類酸化物(R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Rは希土類元素)もまた、有望な材料であることが予想される(図18参照)。

なお、いずれのR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も線膨張係数が7~10(×10<sup>-6</sup>/)と金属のそれに近

10

20

30

40

50

い。また、融点も十分高いため、高温環境下でも耐え得ることができる（図19参照）。

上述したように、金属基板上に設ける層間絶縁膜としては、 $Y_2O_3$ 膜のみならず、他の希土類酸化物( $R_2O_3$ ：Rは希土類元素)も結晶化が容易で、絶縁耐圧性がよいことが予想される。しかしながら、これら2つの性質の内、絶縁耐圧性を有する希土類酸化物はある程度限定され、 $Y_2O_3$ が良好な絶縁性を有するのは、Yの酸化物が三二酸化物だけであり（ただし、極めて、特殊な条件下の場合を除く）、他の組成の酸化物が存在しないためである（あるいは、存在しにくい）。

他の酸化物が存在する場合、例えば、Euの酸化物の場合、EuOとEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存在する。この内EuOは半導体で、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は絶縁体であり、前者はEu<sup>2+</sup>、後者はEu<sup>3+</sup>である。2種類以上の酸化物が存在するとEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はEu<sup>3+</sup>だけでなく、Eu<sup>2+</sup>が存在することから、酸素欠損をもちEu<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>となりやすい。このような酸素欠損、すなわち異なる価数混合した状態は、絶縁耐圧の低下、あるいは、電気（あるいはイオン）伝導性をもたらす。

したがって、絶縁膜として相応しい材料としては、典型的な酸化物である三二酸化物( $R_2O_3$ )のみ有する酸化物である。ゆえに、絶縁膜としては、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に限られる。前記以外の希土類元素により構成される酸化物はRO、RO<sub>2</sub>等の複数の酸化物を取り得ることや、作動温度範囲で結晶構造が変化することから除外される。また、希土類元素は化学的性質が酷似し、固溶しやすいという特徴を有していることから、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はSc、Y、La、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Luのうち2つ以上含有した場合でもよい。

希土類酸化物は結晶構造によりA型（六方晶）、B型（単斜晶）、C型（立方晶、ピクスバイト構造）の3つに分類でき、これまで説明してきたY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は室温でC型（ピクスバイト構造）に該当する。前記3種の結晶構造のうち、C型（ピクスバイト構造）は安定領域がA型（六方晶）、B型（単斜晶）に比べて広く、このC型にあたるSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は結晶構造を有する膜を作製しやすく、本発明において特に最適であると言える。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】マイクロリアクタ1の分解斜視図である。

【図2】(a)は、底板3の下面図、(b)は、(a)の切断線II-IIに沿って切断した際の矢視断面図である。

【図3】底板3Aの変形例であり、(a)は、底板3Aに枠体4A、4Aを接合した際の上面図、(b)は、(a)の切断線III-IIIに沿って切断した際の矢視断面図である。

【図4】マイクロリアクタモジュール100を斜め下から示した斜視図である。

【図5】マイクロリアクタモジュール100の分解斜視図である。

【図6】マイクロリアクタモジュール100を機能毎に分けた場合の概略側面図である。

【図7】マイクロリアクタモジュール100と発電セル160を備える発電システム500、及び、電子機器本体600を含むブロック図である。

【図8】固体酸化物型の発電セル200の概略断面図である。

【図9】固体酸化物型の別の発電セル300の概略断面図である。

【図10】成膜直後のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜のX線回折測定の結果である。

【図11】大気雰囲気下でアニールを行ったY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜のX線回折測定結果である。

【図12】(a)は、絶縁耐圧試験用の試料3Bの平面図、(b)は、(a)の切断線XII-XIIに沿って切断した際の矢視断面図である。

【図13】未焼成のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜（膜厚400nm）の絶縁耐圧評価結果であり、(b)は、(a)の縦軸を拡大して示したものである。

【図14】未焼成のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜（膜厚200nm）の絶縁耐圧評価結果である。

【図15】不活性ガス雰囲気下でアニール処理を行い、結晶性を改善した試料についての絶縁耐圧評価結果であり、(b)は、(a)の縦軸を拡大して示したものである。

【図16】従来例を示すためのもので、(a)は、基板400の平面図、図16(b)は(a)の

10

20

30

40

50

切断線XVI - XVIに沿って切断した際の矢視断面図である

【図17】線膨張係数の一覧表である。

【図18】希土類元素とそれから作られる希土類酸化物の一覧表である。

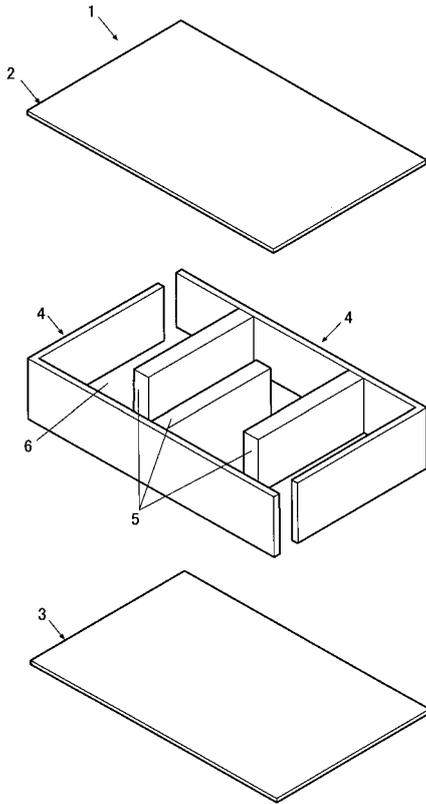
【図19】希土類酸化物の融点、結晶構造の一覧表である。

【符号の説明】

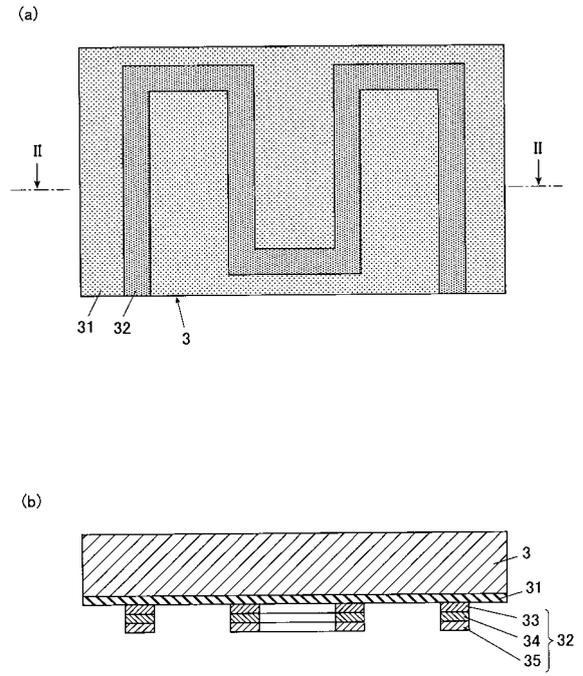
【0045】

1	マイクロリアクタ	
2	天板	
3	底板	
3 1 , 3 1 A , 1 3 1 , 2 3 1 , 2 3 2 , 3 3 2	絶縁膜	10
3 2 , 3 2 A , 3 2 B , 2 3 3 , 3 3 3 , 4 0 5	薄膜ヒータ	
3 3 , 3 3 A , 3 6 A	金属密着層	
3 4 , 3 4 A	拡散防止層	
3 5 , 3 5 A	発熱抵抗層	
3 7 A	絶縁保護層	
1 0 0	マイクロリアクタモジュール	
1 0 1 , 1 1 1	ベースプレート	
1 2 4 , 1 2 5 , 1 2 6	電熱線(薄膜ヒータ)	
1 4 1	第一燃焼器	
1 4 2	気化器	20
1 4 3	第一改質器	
1 4 4	第二燃焼器	
1 4 5	第二改質器	
1 4 6	一酸化炭素除去器	
1 6 0	発電セル(燃料電池)	
2 0 0 , 3 0 0	固体酸化物型発電セル(燃料電池)	
2 1 0	金属容器	
3 1 1 , 3 1 2	金属基板	
5 0 0	発電システム	
6 0 0	電子機器本体	30

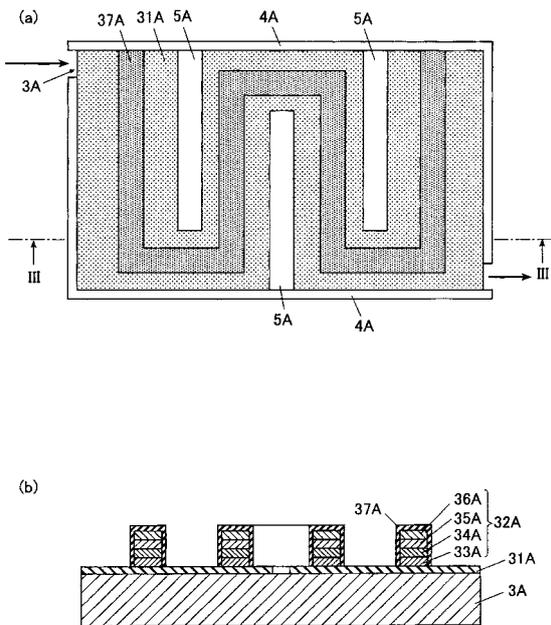
【図1】



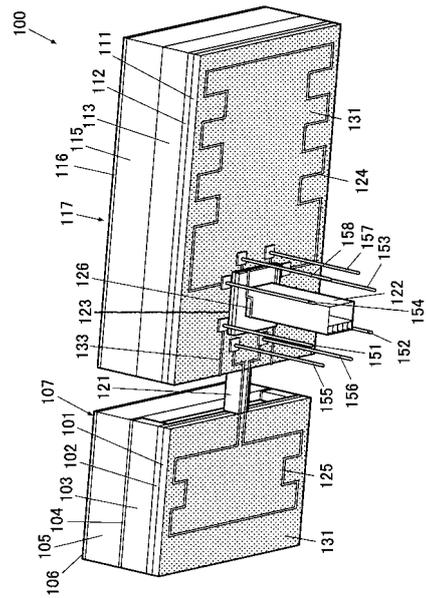
【図2】



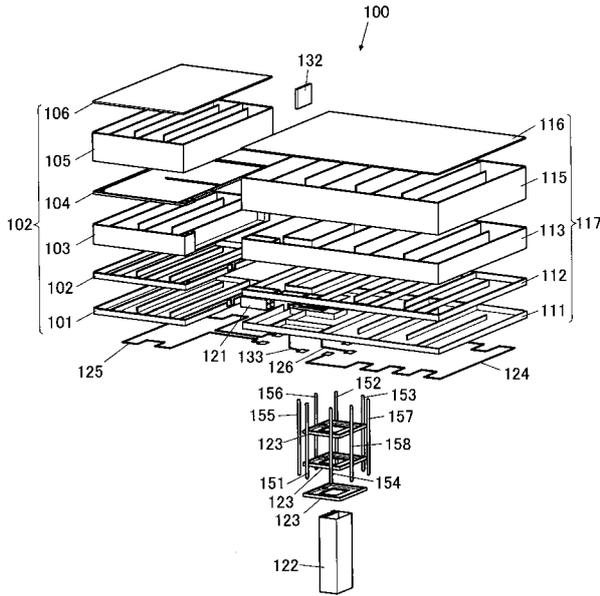
【図3】



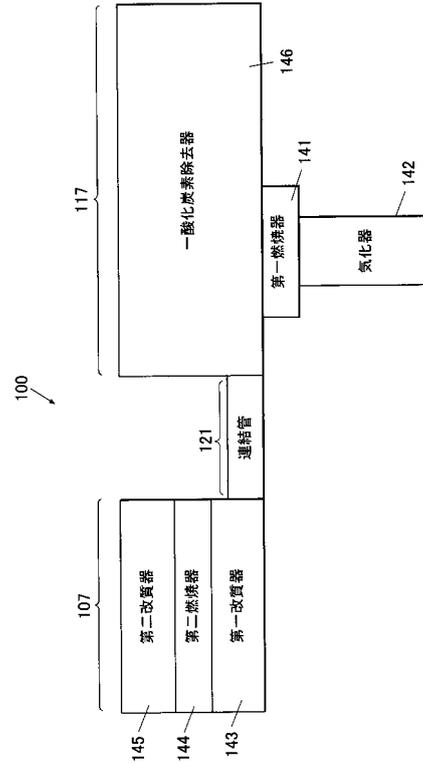
【図4】



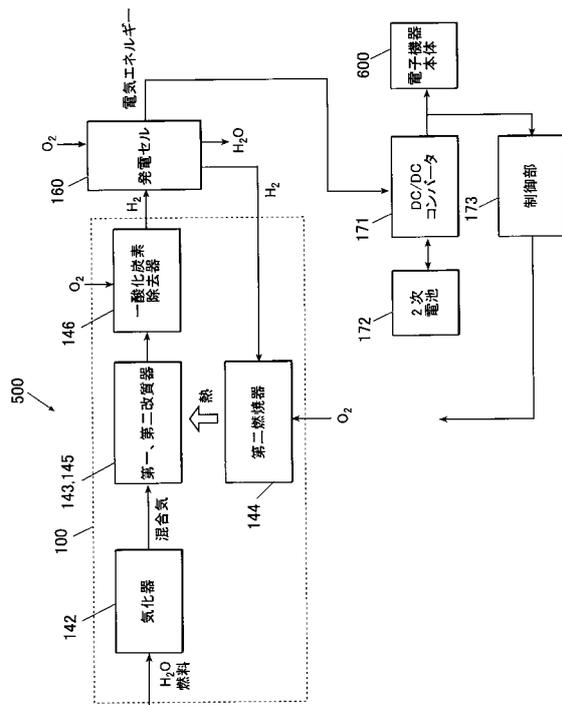
【図5】



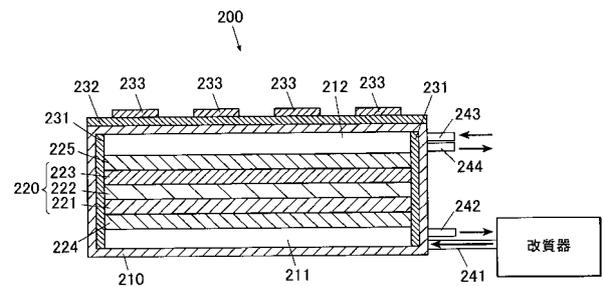
【図6】



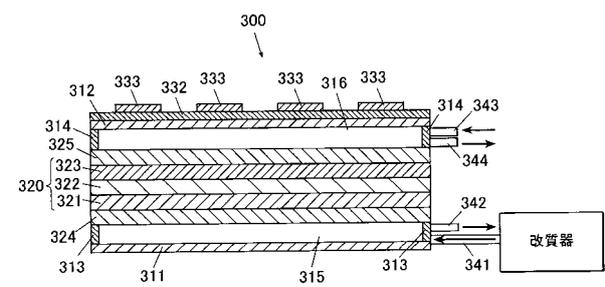
【図7】



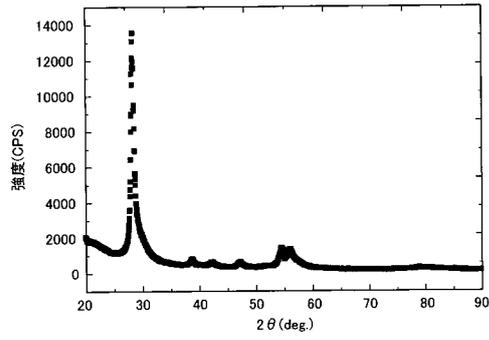
【図8】



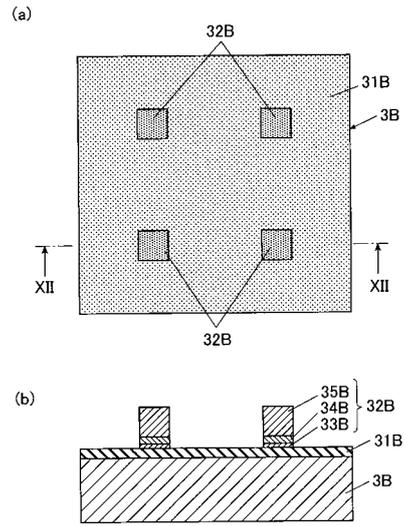
【図9】



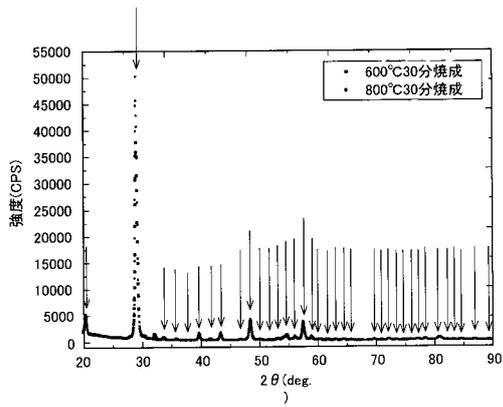
【図10】



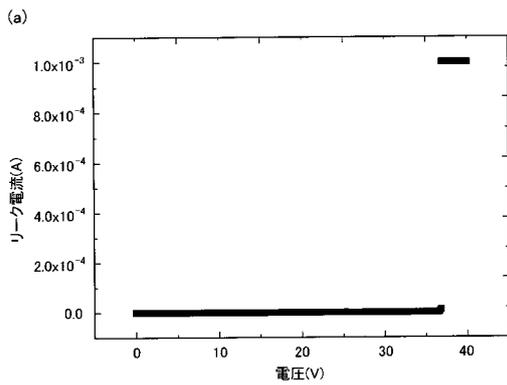
【図12】



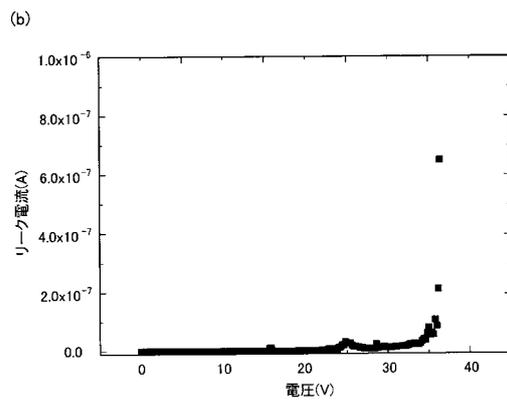
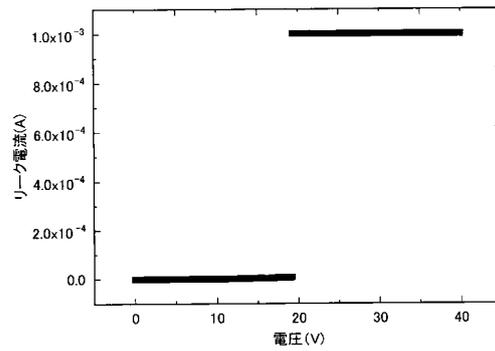
【図11】



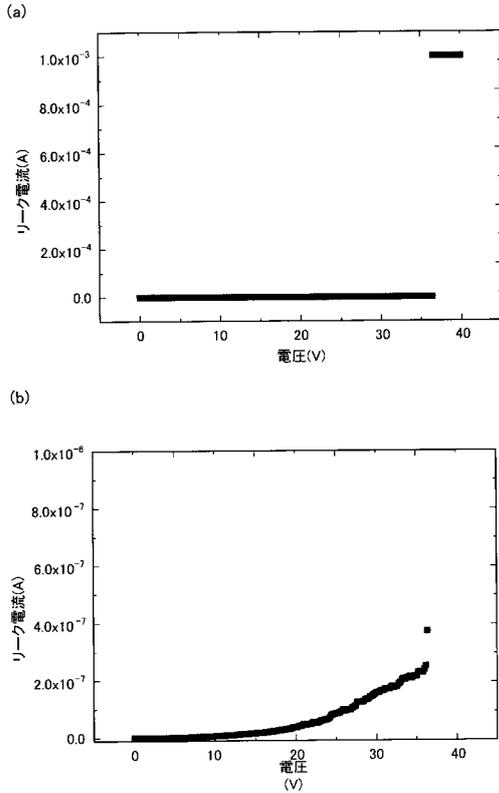
【図13】



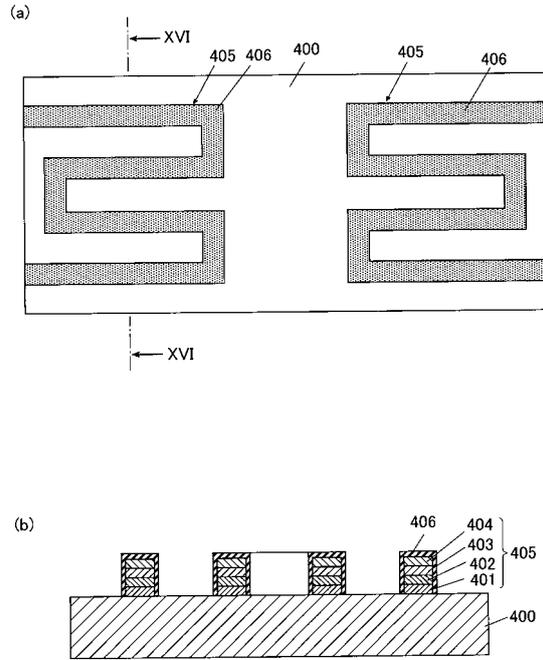
【図14】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】

材料名	線膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
SiO <sub>2</sub> (アモルファス)	0.5-0.6
水晶( $\alpha$ -石英)	a 軸 6.8-9.0 c 軸 12.0-14.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (結晶)	7.2
Ni	12.7
Ni-Cr 合金	13.5
インコネル 600(Ni 合金)	13.8
インコネル 783(Ni 合金)	10.2

【 図 1 9 】

希土類酸化物	融点(°C)	結晶構造
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2300	C 型
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2410	C 型
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2250	A 型
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2340	B 型、C 型
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2340	C 型
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	約 2300	C 型
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	約 2300	C 型
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	約 2300	C 型
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	約 2300	C 型

【 図 1 8 】

希土類元素	希土類酸化物
Sc	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ce	CeO, Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub>
Pr	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
Nd	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sm	SmO, Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Eu	EuO, Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Gd	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tb	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TbO <sub>2</sub>
Dy	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ho	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Er	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tm	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Yb	Yb, Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Lu	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

---

フロントページの続き

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開2004-256387(JP,A)  
特開2004-063131(JP,A)  
特開2000-281494(JP,A)  
特開2003-300703(JP,A)  
特開2004-217448(JP,A)  
特開2004-241356(JP,A)  
特開2004-303695(JP,A)  
特開2006-065770(JP,A)  
特開2006-342017(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B3/32  
C01F17/00  
H01M8/06