



(21)申請案號：105109251

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl.：

*H01M8/1016 (2016.01)**H01M8/124 (2016.01)**H01M10/0562(2010.01)**G01N27/407 (2006.01)*

(30)優先權：2015/04/02

法國

1500671

(71)申請人：S O I T E C 公司 (法國) SOITEC (FR)

法國

(72)發明人：吉瑟能 布魯諾 GHYSELEN, BRUNO (FR)

(74)代理人：陳展俊

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：7 共 32 頁

(54)名稱

先進固態電解質及其製造方法

ADVANCED SOLID ELECTROLYTE AND METHOD OF FABRICATION

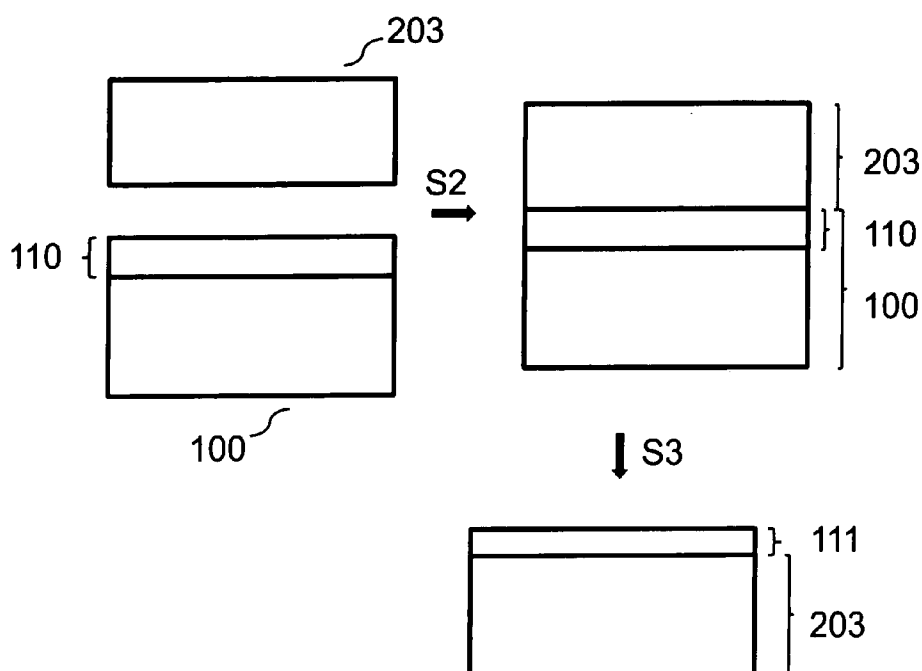
(57)摘要

本發明涉及一包括固態電解質層之裝置的製造方法，其特徵在於它包括：提供一包括結晶固態電解質層之主基材，從主基材轉移該結晶固態電解質層至接收器基材。

The present invention relates to a method of manufacturing a device comprising a solid electrolyte layer, characterized it comprises providing a host substrate including a crystalline solid electrolyte layer, transferring said crystalline solid electrolyte layer from the host substrate to a receiver substrate.

指定代表圖：

圖 2



符號簡單說明：

100 . . . 主基材

110 . . . 固態電解質
施子層111 . . . 固態電解質
層

203 . . . 接收器基材

S2 . . . 步驟

S3 . . . 步驟

發明摘要

※ 申請案號：105109251

※ 申請日：105.3.24

※IPC 分類：

H01M 8/1016 (2016.01)

H01M 8/124 (2016.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

G01N 27/407 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

先進固態電解質及其製造方法

ADVANCED SOLID ELECTROLYTE AND METHOD OF
FABRICATION

【中文】

本發明涉及一包括固態電解質層之裝置的製造方法，其特徵在於它包括：提供一包括結晶固態電解質層之主基材，從主基材轉移該結晶固態電解質層至接收器基材。

【英文】

The present invention relates to a method of manufacturing a device comprising a solid electrolyte layer, characterized it comprises providing a host substrate including a crystalline solid electrolyte layer, transferring said crystalline solid electrolyte layer from the host substrate to a receiver substrate.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100 主基材

110 固態電解質施子層

111 固態電解質層

203 接收器基材

S2 步驟

S3 步驟

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

【無】

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)

先進固態電解質及其製造方法

ADVANCED SOLID ELECTROLYTE AND METHOD OF
FABRICATION

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一固態電解質材料層的製造方法，特別是應用在例如電化學轉換裝置或感測器上，尤其是固態氧化物燃料電池和氧感測器。

【先前技術】

【0002】 基於對全球暖化的擔憂，激發許多對於替代化石燃料使用之解決方案研究，其中一個就是所謂的固態氧化物燃料電池（solid oxide fuel cell，SOFC）的開發。惟受限於高生產成本和這些裝置的壽命，導致高功率燃料電池的工業規模生產仍有其不確定性。高生產成本來自於耗時的製造技術，而有限的壽命則是與電池的高工作溫度有關。這樣高的工作溫度，係為達到固態電解質材料的高離子傳導性所必須的，離子傳導性是一與溫度相關的材料參數。目前主要研究實際趨勢係朝向具有較高離子傳導性和/或較低厚度的固態電解質層的方向發展，以便能夠降低電池的工作溫度。然而，固態電解質層的厚度與所選擇的材料品質有關，以避免短路

（於應用中，該參數是非常重要的）和/或維持氣密性這二種限制因素，特別是使用於 SOFC。進一步針對低厚度的部分，其均勻性亟受限於一般用作 SOFC 電解質的某些材料多晶形態。其晶粒大小代表著厚度的下限，低於下限則該材料性質可能會有所改變，無法保證。

【0003】 最近一篇發表在 *Advances in Manufacturing* 期刊第 2 卷第 3 期 212-221 頁的評論，描述了最近藉由使用熱塗佈技術和物理氣相沉積（Physical Vapour Deposition, PVD）技術的 SOFC 電解質層製造所得到之努力成果。

【0004】 關於熱塗佈，已作出與塗佈參數以及沉積層後處理相關的進展，但這些進展均無法提供厚度小於 10 μm （微米）之固態電解質層，也無法達到如高品質基體材料（如氧化釔穩定氧化鋯（yttria stabilized zirconia, YSZ））之高離子傳導性。

【0005】 PVD 通常具有可生產相當高化學計量品質之薄膜的優點，但是在 SOFC 環境下，PVD 的應用卻因為作為生長基材的電極材料之高孔隙度而有其困難，此為這些電池的先決條件。材質上的衝擊影響了此 PVD 固態電解質層原已相當低的機械穩定性。類似的問題也發生在其它薄膜沉積技術上，如脈衝雷射沉積，參見 *Journal of Physics: Conference Series* 59, 2007, 140-143。厚度在 300 到 1200 奈米範圍之 YSZ 薄膜的大面積沉積已可達到 50-100 平方厘米，但這樣的結果只有在非多孔基材才有可能發生的，例如，藉由脈衝層沉積將矽沉積在 YSZ 層的情況。

【0006】 上述問題適用於所有涉及固態電解質材料的應用，因此，本發明並不僅侷限於上述情況。例如，本發明還涉及氧感測器，特別是那些根據亦稱為能斯特電池（Nernst cell）之工作原理者，其固態電解質層係包夾在二金屬電極（特別是由鉑構成）之間。本發明也可應用於其它領域，例如鋰離子電池。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的是要提出一固態電解質材料層的製造方法，特別是在電化學轉換裝置或感測器的應用上，如固態氧化物燃料電池和氧感測器，且可避開上述缺點。另一目的則是要提出一包括固態電解質層的裝置和其製造方法。例如鋰離子、鈉離子或氫離子電池、非氧化學感測器、空氣分離單元、固態氧化物電解電池（SOEC）等應用。進一步的目的則是提出一種允許固態電解質材料多重傳輸的結構施子（donor）基材。

【0008】 本發明係有關於從主基材（host substrate）藉由層轉移技術提供固態電解質層的方法。

【0009】 特別是本發明涉及一製造包括固態電解質層的裝置之方法，其特徵包括：提供一包括結晶固態電解質層之主基材，並且將該結晶固態電解質層由主基材轉移至接收器基材（receiver substrate）。

【0010】 進一步之有利實施例涉及一提供固態電解質層的方法，其特徵在於：主基材包括一結晶固態電解質材料構

成的主體基材 (bulk substrate)、或一在支承基材 (support substrate) 上的結晶固態電解質施子層。

【0011】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其特徵在於：固態電解質施子層係藉由沉積技術（特別是化學氣相沉積）提供在支承基材上，或者，獨立藉由自另一施子基材提供之第二層轉移技術，類似於先前所描述者。

【0012】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其中，該層轉移技術包括：一將主基材組配到接收器基材的步驟，其固態電解質層介於該基材之間，以及一薄化主基材的步驟。

【0013】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其中的薄化步驟包括：於主基材形成一弱區 (zone of weakness) 的步驟，以界定主基材（包括該被轉移層）的一區域，以及一在弱區的分離 (detaching) 步驟，以便傳輸該區域至該接收器基材。

【0014】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其中形成弱區的步驟，係藉由植入原子和/或離子來達到。

【0015】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其中，弱區的形成步驟包括在主基材形成一釋出層 (release layer) 的方法，該釋出層在分離步驟中被激活。

【0016】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其中的分離步驟係藉由下列一個以上的方式來

達成：退火、施加熱應力、施加機械應力、施用放射線方式（特別是雷射光束）、以及蝕刻。

【0017】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其中，該固態電解質材料具有離子傳導性，尤其是氫、氧、鋰或鈉離子，達 0.01 S/cm 以上。

【0018】 這對於減少某些裝置應用（如 SOFC）之工作溫度是特別有利的，而離子傳導性是一與溫度相關之參數。本發明容許電解質層材料性質的調適，以便能夠調整參數，使得離子傳導性能夠在任何希望的溫度達到預設值。因此，即使在低於 600°C 的工作溫度（最好是低於 450°C ），還是能夠達到高於 0.01 S/cm 的高離子傳導性。

【0019】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其中，固態電解質層的厚度在 10 nm 至 $100 \mu\text{m}$ 的範圍，其偏差在 5% 以下，較佳是在 1% 以下。

【0020】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其中的固態電解質層具有低於預設水平下之缺陷密度，尤其是低於 $5/\text{cm}^2$ 。

【0021】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其中的固態電解質層是一個單晶層。

【0022】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解質層之方法，其中，固態電解質層的材料為鈣鈦礦(perovskite) 材料和/或來自下列族群：氧化鋯 (zirconia)、二氧化鈾 (ceria)、鎳酸鹽 (gallates)、氧化鋁 (alumina)。

【0023】 進一步有利的實施例係關於一種提供固態電解

質層之方法，其中，在固態電解質層轉移至接收器基材後，主基材仍保留著一部份，以作為後續固態電解質層轉移的主基材。

【0024】 本發明還進一步涉及一種裝置，特別是化學感測器、燃料電池、電解裝置、氣體分離單元、或電池，包括一藉由本發明申請專利範圍所提出之轉移而得到的固態電解質層。

【0025】 本發明還進一步與一固態氧化物燃料電池之製造方法相關，其包括一陽極、一陰極、一介於該陽極和陰極之間的固態電解質層、以及對立該固態電解質層位在該陽極和陰極這一側的電極，該方法包括執行根據本發明的方法以轉移結晶固態電解質層到該陽極和/或陰極上。

【0026】 本發明還進一步與一氧感測器之製造方法相關，其包括兩個電極和介於其間的一固態電解質層，該方法包括執行根據本發明的方法以轉移結晶固態電解質層到該陽極和/或陰極上。

【0027】 本發明還進一步與一電池之製造方法相關，其包括一陽極、一陰極，一介於該陽極和陰極之間的固態電解質層、以及對立該固態電解質層位在該陽極和陰極這一側的電極，該方法包括執行根據本發明的方法以轉移結晶固態電解質層到該陽極和/或陰極上。

【0028】 本發明還進一步與一施子結構之製造方法相關，其包括一具有一主表面和在該主表面上的多個結晶固態電解質層區域之施子基材，其中，該複數個結晶電解質層區

域的每一個係根據本發明的方法轉移一結晶固態電解質層到該施子基材的主表面上而得到。

【0029】 這種製造方法具有之優勢在於它開啓了提供具有設定特性之高品質固態電解質材料層的可能性，例如，非常好的厚度均勻性、高離子傳導性、以及非常好的電氣絕緣性，即使在非常低的層厚度。

【0030】 相對於現有的製造方法，本方法還提供了更多的靈活性，因為該轉移層的材料特性可以獨立地調整，尤其這些特性可不受限於電極材料特性（形態、孔隙、缺陷或差排（dislocation）密度），因電解質並非直接在電極上長成。

【0031】 介面屬性，特別是已改良使用於分子或直接鍵結（bonding）者，由於兩電極和電解質層表面調適處理的可能性，而進一步獲得強化，相對於這些層的粗糙或化學表面終端而言。

【0032】 本發明將藉由有利的實施例，並參照附圖，更詳細地在下文中說明。所描述的實施例僅是可能的構型，其中各別特徵可以獨立實現或者被省略。

【圖式簡單說明】

【0033】 圖中所示相似的元件將使用相同的參考符號。對於步驟的部分，在字首添加 S 區隔。不同的附圖中，部分相同的元素或步驟的描述可能會予以省略。

圖 1A 係根據本發明之實施例，藉由一層轉移技術，以提供固態電解質層的方法。

圖 1B、1C 和 1D 係根據本發明之實施例，主基材藉由層轉移技術，以提供固態電解質層的方法。

圖 2 係根據本發明之實施例，藉由層轉移技術提供固態電解質層的方法。

圖 3A、3B、4 係根據本發明之實施例，藉由層轉移技術提供固態電解質層的方法，以形成弱區。

圖 5 係根據本發明之實施例的電化學轉換裝置。

圖 6 係根據本發明之實施例的電化學轉換感測器。

圖 7 係根據本發明之實施例的施子結構，亦稱為結構化施子基材。

【實施方式】

【0034】 此處，本發明將參考特定實施例加以說明。很明顯地，技術純熟者可任意組合實施例與本申請專利範圍中的特徵與替代方案。

【0035】 第 1A 圖示意本發明之實施例，藉由層轉移技術 S11 提供固態電解質層 111 的方法。其中顯示固態電解質層 111 從主基材 100 分離，留下剩餘主基材 100'。從下面關於本發明各種實施例的討論中，將明白顯示，固態電解質層 111 可以包括在主基材 100 中，固態電解質層 111 也可以是分離的。

【0036】 第 1B 圖示意一完全由主體基材 101 所形成的主基材 100。並示意了一固態電解質施子層 110，其存在靠近主基材 100 的一個面上。從下面的描述中將明白此固態電解質

施子層 110 以何種方式由主基材 100 來界定。

【0037】 第 1C 圖示意一主基材 100，其包括一支承基材 102，其上有一固態電解質施子層 110。此固態電解質施子層 110 可藉由不同技術得到，例如但不限於：脈衝雷射沉積、物理氣相沉積、化學氣相沉積、塗佈、蒸鍍、濺射或原子層沉積。支承基材 102 與生成技術的選取，直接影響固態電解質施子層 110 的材料性質，其性質可以根據所設定的應用予以調整。

【0038】 第 1D 圖係一主基材 100，包括一支承基材 202，在其上有一藉由層轉移技術 S11 從施子基材 200 提供的固態電解質施子層 210，如本發明申請專利範圍所述。這提供根據本發明層轉移技術從固態電解質對應施子層 210 得到固態電解質層 111 二個表面時的機會和靈活性，最終堆疊的層或裝置中的固態電解質層 111 集成前，藉由表面處理或熱處理尚未妥善之初始施子基材方能得到。

【0039】 固態電解質材料選擇自摻雜（摻雜物 X）了氧化鋯系材料（ $\text{ZrO}_2\text{-X}$ ）。眾多二價和三價金屬氧化物（ Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Sc_2O_3 、 CaO 、 MgO 等）可被選取作為摻雜物。在一有利的實施例中，基於較高的結晶品質和較低的缺陷密度，偏好選取這些材料的單晶相，相對於其多晶相者而言。後者的晶粒則具有穩定高溫正方或立方晶相至室溫。尤其是 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系統，在 1000°C 時，2.5 mol% Y_2O_3 具穩定正方晶相（t），而 8.5 mol% Y_2O_3 具穩定立方晶相（c）。正方晶相一般為小晶粒（0.5 pm）材料，具有高機械強度、韌性和熱衝

擊阻抗，在 1000°C 下的離子傳導性為 0.055 Scm^{-1} 。相對地，大晶粒的立方晶相具有較低的強度（室溫下），但在 1000°C 下具有約 0.15 Scm^{-1} 的傳導性。在多晶材料的情況下，應注意一有利的實施例可來自於組織（texturing）該材料而得到，亦即，校直晶粒相對於該表面的定向，以利更佳的材料均勻性、厚度均勻性和粗糙度控制、以及更佳的製造重現性。然而，單晶材料仍是優選。多晶材料時，其厚度應使用高於平均晶粒大小，以確保得到整體緻密度之材料。

【0040】 然而，本發明並不限於這些種類的材料，吾人可以設想其它材料如 $\text{BaY}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_3$ 或摻雜（ CaO 、 Y_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 ）之氧化鈰基材料，特別是摻雜氧化釷(III)（Gadolinia）的氧化鈰，或如已知之摻雜有鋇和鎂的鈣鈦礦基鎳酸鋁（LSGM）。應注意的是，二氧化鈰基材料會面臨氧流失的情形，因此，需要在陽極端加以保護。此外，應注意 LSGM 與作為 SOFC 的某些陽極材料（如 NiO ），可能有不相容情形。此材料的缺陷和不相容性指出替代之製造方法的需要性，以期能夠消除這些問題。本發明提供了位於陽極和二氧化鈰基材料之間、或 LSGM 和某些陽極材料之間合適的保護塗層。

【0041】 使用主體基材 101 或在支承基材 102 上提供固態電解質施子層 110 之可能性，獨立於最終裝置中使用的材料生成所導致的限制，提供最終裝置集成之固態電解質層 111 絕佳的設計和品質靈活性。因此，即使多晶材料的情況下，仍得將此固態電解質層 111 的缺陷密度維持在 $5/\text{cm}^2$ 以下，厚

度小於 $2\ \mu\text{m}$ ，同時達到厚度均勻性優於 5%。特別是在離子傳導性高達 $0.01\ \text{S/cm}$ 同時，仍保持良好的電子絕緣特性和所使用氣體物種的高氣密性。

【0042】 第 2 圖示出主基材 100 的組裝步驟 S2，包括：一具有接收器基材 203 的固態電解質施子層 110、一組裝結構的薄化步驟 S3，引致遺留在接收器基材 203 上的固態電解質層 111。組裝步驟 S2 可藉由任何鍵結技術得到，例如：直接鍵結、熱壓合、共晶結合、陶瓷介導鍵結、或任何其它已知的合適技術。直接鍵結為優先選擇，因其提供長期穩定的鍵結，以及無缺陷之鍵結界面，展現良好的電化學行為，特別是高離子傳導性和低導電性。在組配步驟 S2 之前，接收器基材 203 的表面與固態電解質施子層 110，可藉由蝕刻、研磨、拋光（尤其是化學機械拋光）、或任何其他表面處理技術、甚至熱處理等一或多個步驟予以先做準備，以降低表面粗糙度和/或存在於表面的缺陷數量。第 2 圖中的薄化步驟 S3，可藉由幾種技術得到，其中一些將在下面更詳細地描述。例如，薄化步驟 S3 可藉由研磨、接著蝕刻主基材 100 得到，當主基材 100 的材料相當便宜且易於取得，這樣的犧牲步驟在工業化時將具成本效益。薄化步驟 S3 的其他可能性可以是沿著弱區 320 的斷裂，如藉由植入離子和/或原子物種、或藉由導入具蝕刻敏感度之埋入式發射層 330 得到，以定義可轉移至接收器基材 203 的固態電解質施子層 110。組裝步驟 S2 的其他可能性，可藉由沉積順序提供接收器基材 203，任何的沉積技術，如汽相或液相沉積、濺射、蒸鍍、噴霧沉積、旋轉塗佈等。

【0043】 第 3A 圖關連至第 1B 圖所示之情形，一完全由主體基材 101 形成主基材 100 的情形，並顯示經由主基材 100 的一個面植入離子和/或原子物種（特別是 H、He 或其組合）以形成弱區 320 的步驟 S4，以界定固態電解質施子層 110。第 3B 圖展示類似的技術面向，惟係針對第 1C 和 1D 圖的情況，其中，固態電解質施子層 110 或 210 分別提供在主基材 102 或 202 上。當此固態電解質施子層 110 與支承基材 102 或 202 可能是不同的材料，弱區 320 可以形成在固態電解質施子層 110 或 210、或在支承基材 102 或 202 中、或在兩者的中間。

【0044】 一般應用上，植入能量範圍從 50 keV 到 1 MeV，植入劑量在 H⁺離子（和/或 He 離子）的情形下，從 2×10^{16} 到 12×10^{17} H⁺/cm²，以界定弱區 320，植入深度約在 0.2 至 10 μm。

【0045】 第 4 圖示意第 2 圖之薄化步驟 S3 的另一有利實施例。第 4 圖示意一主基材 100，包括一支承基材 102 或 202 和一固態電解質施子層 110 或 210，在其間形成有一釋出層，也常稱為發射層 330，以作為薄化步驟 S3 的弱區 320。此發射層 330 可藉由下列方式導入：如第 1C 圖所示之實施例中，當固態電解質施子層 110 在支承基材上生成過程中導入；或者，如第 1D 圖所示，藉層轉移技術 S11，發射層 330 形成在支承基材或轉移之前的層上，或其組合。

【0046】 在組裝主基材 100（第 3A、3B 或 4 圖）與接收器基材 203（如第 2 圖所示）後，弱區 320 的薄化步驟 S3 可藉由退火或熱和/或機械應力執行，例如，在 200°C 到 900°C 的範圍內的熱處理，時間從幾秒到幾小時，將可誘導在弱區 320

斷裂，從而使分離步驟 S5 發生。插入刀片可用以施加機械應力。其他的可能性可以是藉由施用放射線方式（特別是雷射光束）的分離步驟 S5。這可藉由弱區所植入物種的吸收程度來實現，調諧雷射束選擇性至其吸收峰值。另一種可能性是發射層 330 的選擇性吸收，並在該選擇性輻射下離解。最好是主基材 100 的其餘部分對此輻射基本上是通透的，更佳的是，主基材 100 的其餘部分以及固態電解質層在此輻射下，可免於受到發射層 330 的散熱影響，例如，藉由介於發射層 330 和相鄰層之間的熱擴散阻擋層。用於分離步驟 S5 的另一種可能性是藉由施加選定之蝕刻溶液於弱區，這可藉由發射層 330 的材料選用來實現。

【0047】 層轉移技術 S11(包括弱區的形成步驟 S4 與分離步驟 S5) 的主要優點，在於提供進一步製造時重複使用其餘主基材 100' 的可能性。特別值得一提的是，當這種基材的成本相當高的時候。根據本發明，剩餘的主基材 100' 在經過相當簡單的表面處理（例如化學機械拋光，但並不限於此）後，可再利用作為主基材 100 或支承基材 102。然而，吾人亦可想像一個情境，其中，主基材 100 的材料相當便宜，重複使用不再具有經濟利益。在這樣的組態下，薄化步驟 S3 可以等同於藉由任何傳統薄化技術（蝕刻、研磨或拋光）去除主基材。

【0048】 進一步的有利實施例中可能包括多個傳輸。有一實施例從而與隨後自同一主基材 100 進行層轉移相關。這是有利的，每當固態電解質施子層 110 可以由相當厚的層來提供，同時保持合適的高品質。根據本發明，為了優化剩餘主

基材 100' 執行隨後的固態電解質層的轉移，剩餘主基材 100' 上的層轉移後之表面處理，可能變得相當關鍵。

【0049】 另一實施例涉及使用中間處理基材。固態電解質層 111 從主基材 100 被轉移到中間處理基材（其本身可以隨後作用為新的主基材）。如第 1D 圖所示。這是有利的，只要如固態電解質層 111 的結晶終止（crystallographic termination）於該層的兩面有所不同，並可能發揮一定作用。從中間處理基材轉移到接收器基材 203 並不會改變此終止或方向，達到進一步的優化，並給予在選料時更大的彈性。其他理由可用以佐證為何使用中間處理基材。例如，它允許從原始主基材分離電解質層之步驟和將其組配至最後支承基材的步驟脫鉤處理，故能獲致更靈活的工藝窗口。另一個理由是，電解質層兩個表面的處理有更多的彈性。

【0050】 第 5 圖示意一電化學轉換裝置 510，包括接觸結構 503、一陽極 501、一陰極 502、以及一介於該陽極 501 和陰極 502 之間的固態電解質層 111。如前所述，電化學轉換裝置 510 並不限於其中使用固態電解質層 111 的 SOFC 應用，也可應用於類似的系統，如鋰離子電池。在 SOFC 的情況下，接觸結構 503 不僅提供電子傳導，還包括燃料氣體的傳輸裝置，在鋰離子電池中，電子傳導是必需的，並隨著電化學電勢差，以使離子從陽極傳輸至陰極，反之亦然，但沒有還原或氧化作用發生，導致或使用揮發性物質如氧或氫。

【0051】 根據應用的不同，使用的材料應適當選擇。在 SOFC 的情況下，陽極材料可選自多孔 Ni-YSZ 金屬陶瓷、

Cu-YSZ 金屬陶瓷、鈦酸鋇或其他公知者，而陰極材料則可選自鈣鈦礦基 LaMnO_3 ，並伴隨著氧化鈾基中間層，以確保相對於 YSZ 電解質材料的化學穩定性。其他可用作陰極材料的有 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM)、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 、 $\text{Ln}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF, 其中 $\text{Ln} = \text{La, Sm, Nd, Gd, Dy}$) 或 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (BSCF)。

【0052】 在鋰基電池的情況下，所選擇的固態電解質材料為鋰磷氧氮化物 (LiPON) 或 Li_3PO_4 ，陽極和陰極材料可選自的那些在本領域中公知的，例如 LiCO_2 、Li、TiOS。

【0053】 進一步以示例性的方式說明本發明實施例與第 5 圖的關係。然而，本發明並不限定於此一示例，技術方面與其它應用上仍有所關連。第 5 圖中，呈現一經典且公知的 SOFC 結構，包括由 NiO-YSZ 製成的陽極 501、由 LSM 製成的陰極 502、以及由單晶 YSZ 製成的固態電解質層 111。標準的電極則用作接觸結構 503。

【0054】 該過程藉由公知的技術（如燒結）提供陽極 501 開始。陽極可選擇性地帶有先形成之電極，或者，對應的電極亦可在之後的過程中形成。在陽極 501 上施行平坦化步驟，有利得到低粗糙度的表面，尤其在原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 量測到低於 0.6nm rms，以便更適合運用鍵結技術的組裝步驟中。然而，吾人還是可替代性地提供一平坦層和/或鍵結層，如本說明書中其他地方所述。

【0055】 主基材 100（從中得到固態電解質層 111）係由單晶相 YSZ 製成，為 $20 \times 20 \text{ mm}$ 大小的正方形。在單晶 YSZ

執行 H⁺植入，以得到弱區 320，為後續藉由分割以進行轉移所必需。一般此種植入使用的植入能量範圍從 50 keV 到 1 MeV，植入劑量從 $2\text{E}+16/\text{cm}^2$ 到 $1.2\text{E}+17/\text{cm}^2$ ，以產生弱區 320，以隔開厚度在 0.2 至 10 μm 之固態電解質施子層 110，而這取決於精確的植入參數。

【0056】 在組裝固態電解質施子層 110 到陽極 501 後，弱區 320 的分割係藉由熱處理得到，溫度範圍從 300°C 至 1000°C，持續時間從幾秒至幾小時，視退火溫度而定。藉由這樣的分割得到轉移後，被轉移層可選擇性地進行平坦化步驟，以利隨後提供陰極 502。LSM 陰極材料可藉由任何已知的沉積方式直接沉積在轉移層上，如薄帶成形、燒結、汽相或液相沉積、濺射、蒸鍍、塗佈、溶膠凝膠技術、絲網印刷等；或者，藉由組裝依上述鍵結和/或轉移技術分別得到的陰極。例如，根據本發明之實施例，組件可藉由層壓或直接鍵結 LSM 基材至上述已平坦化的 YSZ 層（已在陽極上轉移）而得到。溫度範圍從 500°C 至 1400°C，持續時間從數秒到數小時（取決於退火溫度）的熱處理，可選擇性執行，以增加組裝結構的整體機械穩定度。最後，藉由已公知的技術，將金屬電極設置在陽極與陰極端（如尚未形成）。

【0057】 根據本發明實施例所提供之固態電解質層 111 的方法，其優點在於，該方法可以用來避免固態電解質層 111 選用的材料與陽極 501 或陰極 502 選用的材料之間不相容。

【0058】 不相容性的情形可能源自於該陽極 501 和陰極 502 屬於某種類型的材料和形態，例如高孔隙率，以容許在所

選擇的應用上得到優化的性能。例如，在 SOFC 的情況下，選用高孔隙率，可容許各對應材料層的氧或氫之滲透，並增加各離子至電解質材料層的離子傳導性。然而，如本發明申請專利範圍所述，這種相當不均勻的形態，將負面衝擊原已長在陽極或陰極材料上的層，而無法得到高品質（例如單晶）與低缺陷密度。

【0059】 其它不相容涉及某些層的生長或沉積期間所施加的熱預算（thermal budget），對於其下面結構的擴散或相變化具有不利影響。

【0060】 此外，此電化學轉換裝置 510 的製造方法，因固態電解質層 111 可由陽極 501 或陰極 502 任一者提供，而增加其彈性。組配前，此固態電解質層 111 和其它結構，可經過處理以改進組配後的界面，例如，藉由拋光以降低粗糙度，使之更適合於如鍵結工序，特別是直接鍵結。此外，也可以在組配固態電解質層 111 和/或其它結構之前，提供鍵結層和/或平坦層，以提供更好的鍵結品質。

【0061】 例如，固態電解質層 111 可以由陽極 501 提供，類似的理由也適用於陰極 502 上。在組裝過程中或之後，熱處理可能是必要的，以確保組裝後的結構維持其機械完整性，其溫度範圍從 500°C 至 1400°C，持續時間從數秒至數小時，視退火溫度而定。接著，可選擇組裝一包括陰極 502 和它的接觸結構 503 至固態電解質層 111 自由面之結構。或者，在沒有生長或沉積技術之間不相容情形存在下（如在另一對應體生長過程中施加過高的熱預算），選擇在固態電解質層

· 111 自由面上，生成對應的陰極 502 和它的接觸結構 503。這種靈活性還顯示了一個事實，即每個電化學轉換裝置 510 的構件，可個別進行適當的處理，如熱退火、化學處理、擴散摻雜，在組裝電化學轉換裝置 510 各構件前。例如，藉著對陰極 502 進行氧解離和結合反應的催化作用，並在陽極 501 進行 H_2 或 CO 的電化學氧化和其他燃料處理，陽極 501 和陰極 502 可因此達到最佳化。進一步，陽極 501 和陰極 502 二者的電子傳導性可能會由於處理的靈活性而增加；這同樣適用於其他構件之化學和機械穩定性。例如，整個電化學轉換裝置 510 在 CTE（熱膨脹係數）的校準顯得有意思，因此，得以提升機械穩定性與該裝置在高工作溫度下的壽命。此 CTE 的調諧可藉由材料的選取而獲得。並得到整體裝置的優化。

【0062】 如上所述，本發明與涉及固態電解質層的應用相關連，如 SOFC，藉由可燃物或燃料（如氫氣和氧氣）的輸入以產生電力（和熱）相關。其立即變得清楚的是，逆功能（亦即使用電和電解產生可燃物）可藉由使用相同的配置而發生，因此，適用該規格描述的所有元素，如第 5 圖所示。該應用因此亦與固態氧化物電解電池（SOEC）相關。

【0063】 針對燃料電池模式與逆電解模式，眾所周知可以使用質子（ H^+ 離子）傳導，而非氧離子傳導。那些係以質子交換薄膜燃料電池（PEMFC）術語而週知。本發明亦可適用到此質子系統，其中的質子薄膜是從主基材藉由層轉移技術得到，而非使用已經形成的高分子薄膜。

【0064】 固態氧化物電解質薄膜也可用於氣體分離，如氧氣分離或氫氣分離。在這些情況下，可能有必要的是，電解質不僅允許穿過薄膜的離子傳導，也提供相反電荷載體（如電子或電洞）傳導。薄膜材料的選擇取決於標的氣體種類。在氧氣的情況下，鈣鈦礦經常被使用，如 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-}$ 、 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-}$ 或 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-}$ 。另一個例子中，鈣鈦礦也可以使用在氫（質子）的情況下，如 LaScO_3 和更多 $\text{ACe}_{1-x-y}\text{X}_x\text{Y}_y\text{O}_3$ 形式的一般氧化物，其中， $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}$ ； X 和 $\text{Y}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Zr}, \text{Tm}$ 。其它材料如 SrCeO_3 、 BaCeO_3 、 CaZrO_3 、 SrZrO_3 也可以使用。在這些應用中，一個主要挑戰是，在受控制的方式下，增加薄膜的傳導性，並推向更薄、更均勻和更緻密的層。在應用中，這樣的薄膜可以在空氣分離單元中找到，用以從周遭空氣中提取純氧；天然氣精煉中，在氫被提取後，再提取二氧化碳等等。

【0065】 第 6 圖示意固態電解質如何使用於化學感測器中，如氧感測器。在汽車世界中，此氧感測器可用以精確控制空氣/燃料比，以優化馬達燃燒效率的控制。它們可以放置在排氣系統中或燃燒室之前的通道。基於離子傳導材料的使用，就這些感測器的工作機制而言，確實存在幾種不同的原理。其中之一係源於能斯特效應，其中，當有一個氧壓（ $p\text{O}_2$ ）梯度存在時，會產生一個橫跨感測器的電勢。如第 6 圖所示，固態電解質層 111 隔離了電化學轉換感測器 610 的兩側 A 和 B。固態電解質層 111 的兩側設置有接觸結構 603，使用公知

的技術和適於這種應用的材料。特別是，電解質層 111 的氣密性是很重要的，並且可藉由本發明的層轉移技術加以調諧，該層除了由接觸結構 603 的材料製備外，還可在基材上高品質地準備。然而，接觸結構 603 需要一定的氣體孔隙率，以容許與固態電解質層 111 的接觸。已知氧含量和壓力的參考室可用於感測器的一側。因其為氧壓力（ pO_2 ）的函數，第二種類型的氧感測器可確實測量陶瓷的傳導性氧偏差。無論感測器基於何種原理，其精確度和靈敏度都極為依賴離子傳導薄膜特性和大小的控制，這是本發明的一個真正優勢。同樣的原則，氧之外的其它氣體，亦可藉由氣體感測器和離子傳導薄膜偵測到。

【0066】 第 7 圖示意一有利之實施例，一先進結構化的施子基材，亦即，一施子結構 701，包括複數個固態電解質施子層 110，組配至一大規模施子基材 700 的主表面，其尺寸大到足以接納複數個固態電解質施子層 110。第 7 圖中所述之各層與基材的尺寸和形狀，僅係選擇用於說明用途，並非限制性的。此一施子結構或結構化施子基材 701 有助於大規模的應用，作為最終的 SOFC 模組中複數個 SOFC 的串接。高密度固態電解質施子層 110 可易於獲得，施子基材 700 上的固態電解質施子層 110 可藉由本發明所述之對應技術來獲得，或者，使用陶瓷膠或其他合適之粘合劑材料，如聚合物材料。如第 7 圖所示，自單一結構化施子基材 701，一次轉移多個固態電解質層 111 到至少相同大小的接收器基材 203 上，提供了易於在工業上可行的環境整合之 SOFC 製造，並提供平行製作大

面積電解質薄膜的可能性。

【0067】 到目前為止的大多數範例中，YSZ，特別是單晶 YSZ，被選作固態電解質材料。其它固態電解質材料可以根據應用與經由電解質選擇性轉移之物種而納入考量。特別是在電化學電池的應用，鋰離子或鈉離子傳導性也可加以利用。針對後者，NaS 電池通常用 α -氧化鋁作為固態電解質材料。替代藉由沉積得到此材料的方法係使用本發明所述的層轉移技術，依據單晶或高品質多晶施子材料也可分別發展的假說。這同樣適用於使有固態電解質材料如 LiPON 或 Li_3PO_4 的鋰離子電池。其他著名的電解質材料，在這裡感興趣的有 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NaSiCON)、 Na_2CO_3 與 AgI。

【符號說明】

【0068】

- 100、100' 主基材
- 101 主體基材
- 102、202 支承基材
- 110、210 固態電解質施子層
- 111 固態電解質層
- 200、700 施子基材
- 203 接收器基材
- 320 弱區
- 501 陽極
- 502 陰極

- 503 接觸結構
- 510 電化學轉換裝置
- 603 接觸結構
- 610 電化學轉換感測器
- 701 施子結構
- S2 步驟
- S3 步驟
- S4 形成步驟
- S5 分離步驟
- S11 層轉移技術

申請專利範圍

1. 一種提供固態電解質層（111）的方法，其特徵在於：
 - 提供一主基材（100），其包括一結晶固態電解質層，
 - 從該主基材（100）傳輸該結晶固態電解質層至一接收器基材（203）。
2. 如申請專利範圍第 1 項的提供固態電解質層（111）的方法，其中該主基材（100）包括一結晶固態電解質材料的主體基材（101）或一被提供於一支承基材（102）上的結晶固態電解質施子層（110）。
3. 如申請專利範圍第 2 項的提供固態電解質層（111）的方法，其中該固態電解質施子層（110）係藉由沉積技術，特別是化學氣相沉積，被提供在該支承基材（102）上。
4. 如前述申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的提供固態電解質層（111）的方法，其中，層轉移技術（S11）包括：組配該主基材（100）至該接收器基材（203）的一步驟（S2），該固態電解質層介於該等基材之間，以及薄化該主基材（100）的一步驟（S3）。
5. 如申請專利範圍第 4 項的提供固態電解質層（111）的方法，其中的薄化步驟（S3）包括：在主基材形成弱區（320）之一步驟（S4），以便在該主基材中界定包括待轉移層之

一區域，以及在弱區（320）之一分離步驟（S5），以便轉移該主基材之該區域至該接收器基材。

6. 如申請專利範圍第 5 項的提供固態電解質層（111）的方法，其中，該弱區（320）的形成步驟（S4）係藉由植入原子和/或離子物質得到。
7. 如申請專利範圍第 5 項的提供固態電解質層（111）的方法，其中，該弱區（320）包括在該主基材（100）中的一釋出層（330），該釋出層在分離步驟（S5）過程中被激活以產生分離。
8. 如申請專利範圍第 6 至 7 項的提供固態電解質層的方法，其中的分離步驟（S5）係藉由下列至少一個方式達到：退火、施加熱應力、施加機械應力、施加放射線方式，特別是雷射光束、以及蝕刻。
9. 如前述申請專利範圍中任一項的提供固態電解質層（111）的方法，其中的固態電解質材料具有離子傳導性，特別是針對氫、氧、鋰或鈉離子，達 0.01 S/cm 以上。
10. 如前述申請專利範圍中任一項的提供固態電解質層（111）的方法，其中的固態電解質層（111）的厚度範圍在 10 nm 至 $100\text{ }\mu\text{m}$ ，厚度偏差低於 5%，較佳的低於 1%。

11. 如前述申請專利範圍中任一項的提供固態電解質層(111)的方法，其中的固態電解質層(111)具有低於預設水平的缺陷密度，特別是低於 $5/\text{cm}^2$ 。
12. 如前述申請專利範圍中任一項的提供固態電解質層(111)的方法，其中的固態電解質層(111)是一個單晶層。
13. 如前述申請專利範圍中任一項的提供固態電解質層(111)的方法，其中的固態電解質層(111)之材料為鈣鈦礦材料和/或選自下列族群：氧化鋯、二氧化鈾、鎳酸鹽、及氧化鋁。
14. 如前述申請專利範圍中任一項的提供固態電解質層(111)的方法，其中，在轉移該固態電解質層至該接收器基材後，仍然保留該主基材的一部分，進一步在後續固態電解質層轉移時可作為主基材。
15. 一種裝置，特別是化學感測器、燃料電池、電解裝置、氣體分離單元、或電池，包括如前述申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項所得到的固態電解質層(111)。
16. 一種固態氧化物燃料電池之製造方法，該固態氧化物燃料電池包含一陽極、一陰極、一介於該陽極和該陰極之間的固態電解質層、以及對立該固態電解質層在該陽極和陰極

的這一側之電極，該方法包括執行申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項的方法，以轉移一結晶固態電解質層至該陽極和/或該陰極上。

17. 一種氧感測器之製造方法，該氧感測器包含兩個電極和一介於該兩個電極之間的固態電解質層，該方法包括執行申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項的方法，以轉移一結晶固態電解質層至該陽極和/或陰極上。

18. 一種電池之製造方法，該電池包含一陽極、一陰極、一介於該陽極和陰極之間的固態電解質層、以及對立該固態電解質層在該陽極和陰極這一側之電極，包括執行申請專利範圍第 1 到 14 項中任一項的方法，以轉移該結晶固態電解質層至該陽極和/或陰極上。

19. 一種施子結構（701）之製造方法，該施子結構包含一具有一主表面和在該主表面上之複數個結晶固態電解質層區域之施子基材（700），其中，該複數個結晶電解質層區域的每一個係藉由申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項的方法所得到。

圖式

圖 1A

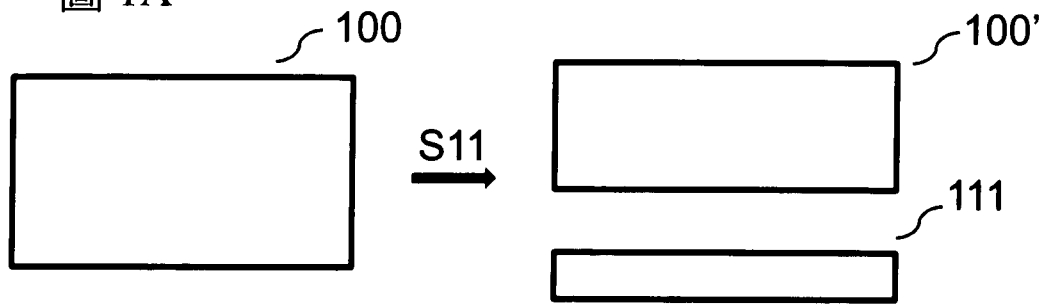


圖 1B

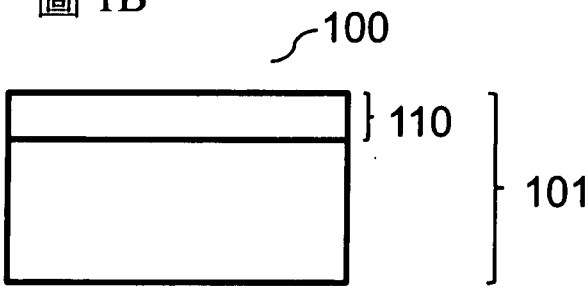


圖 1C

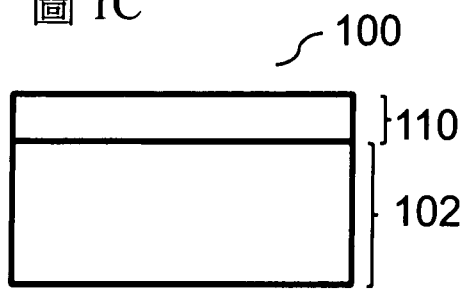


圖 1D

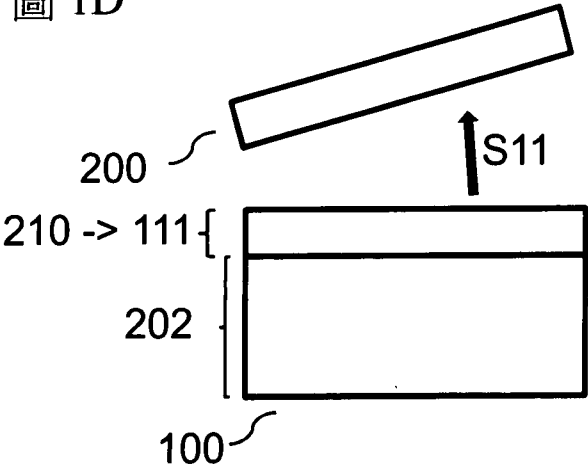


圖 2

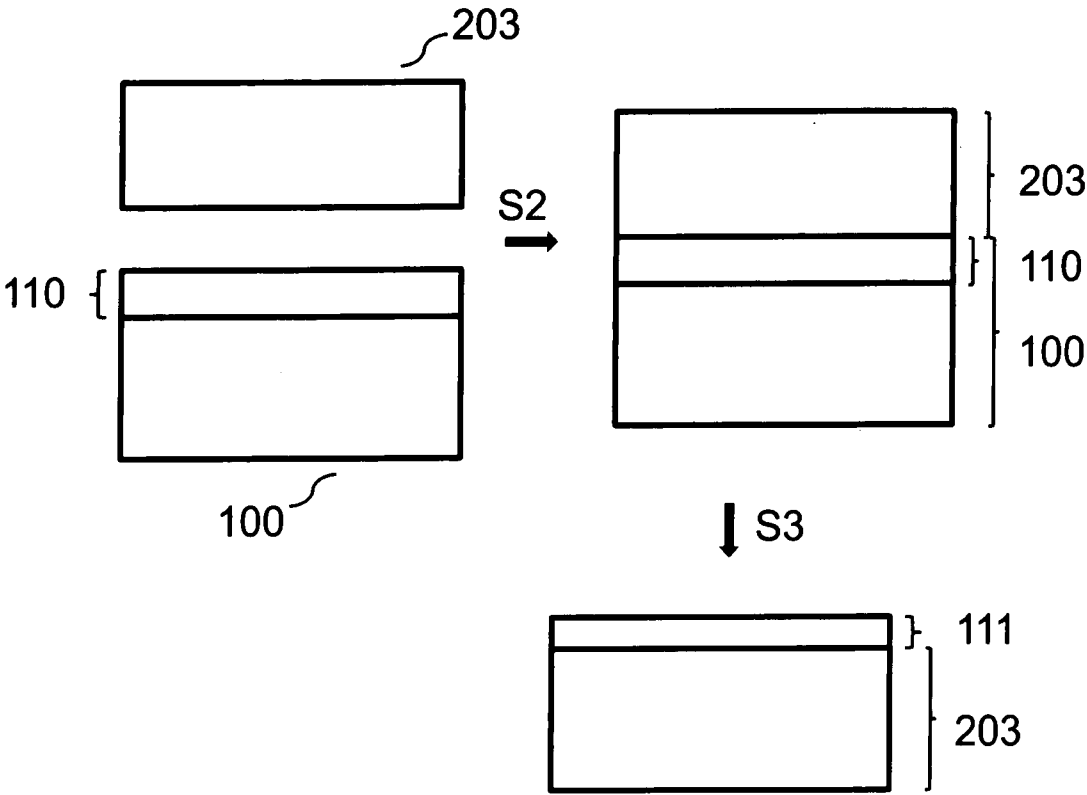


圖 3A

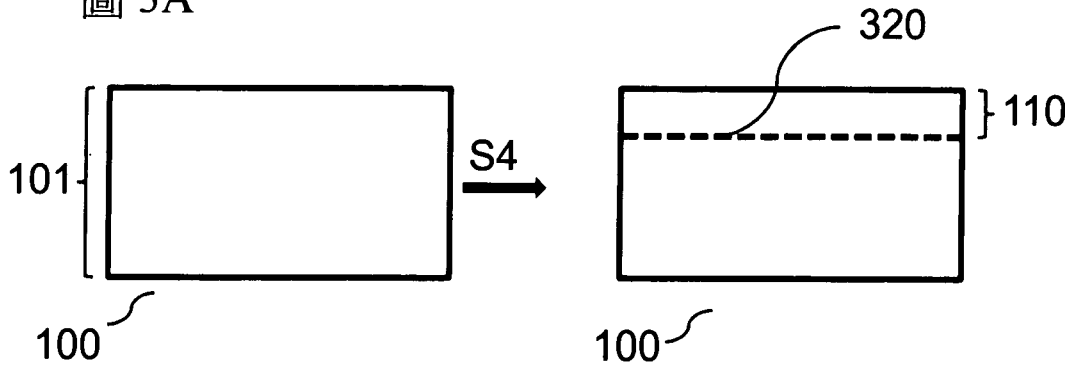


圖 3B

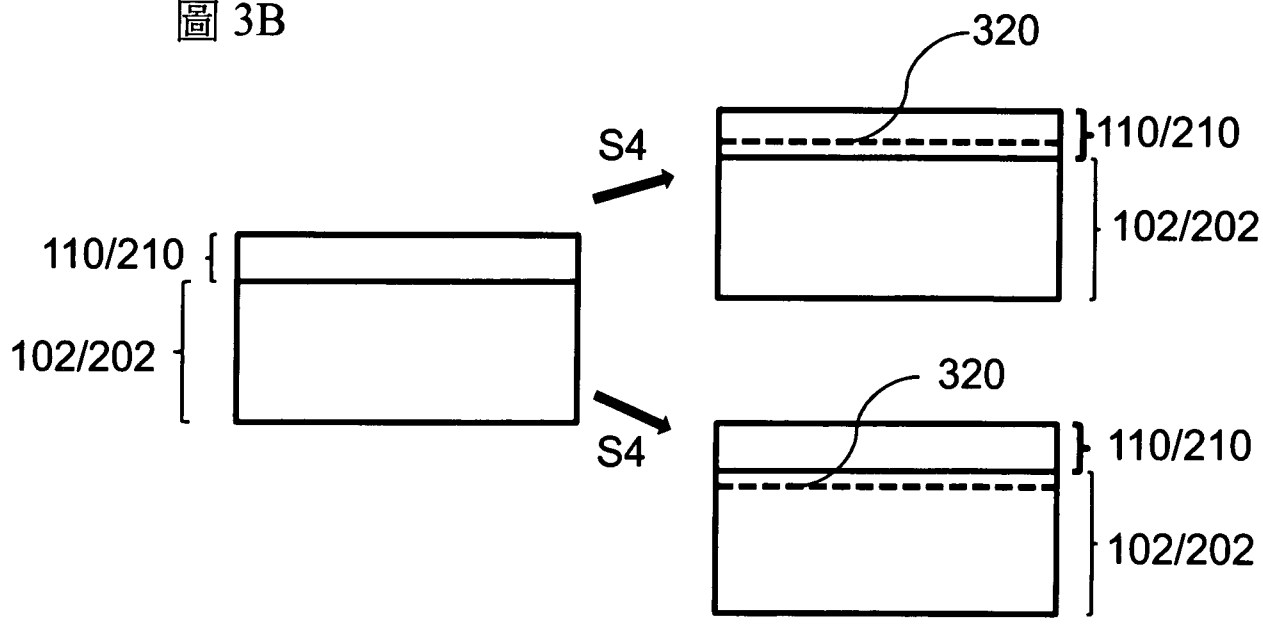


圖 4

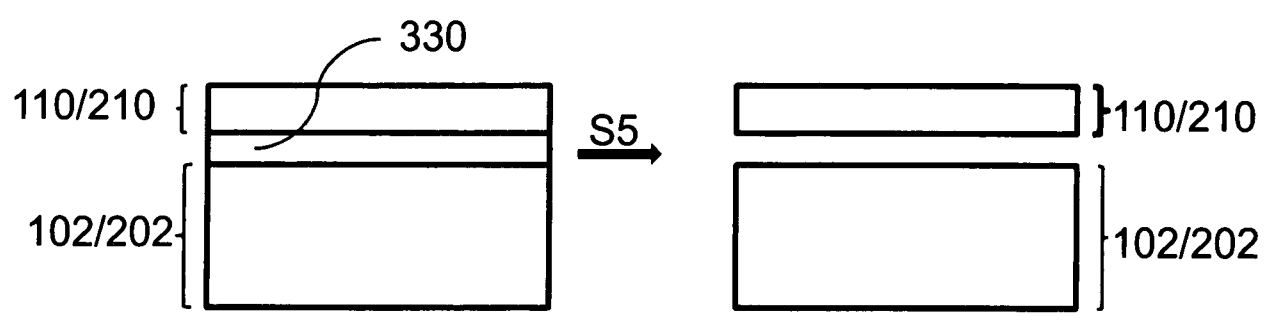


圖 5

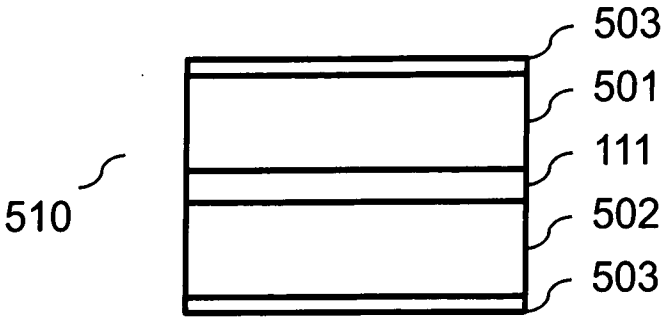


圖 6

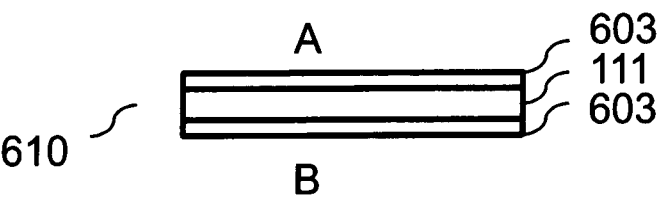


圖 7

