

公告本

申請日期	91. 4. 18
案 號	91107948
類 別	HIM 714

A4
C4

548865

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文 英 文	混合式薄膜/厚膜固態氧化物燃料電池及其製備方法 HYBRID THIN FILM/THICK FILM SOLID OXIDE FUEL CELL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME
二、發明 人	姓 名 國 籍 住、居所	丹尼爾 A. 基爾 Daniel A. Kearl 美 國 U.S.A. 美國俄勒岡州菲羅梅斯·伯雷爾路31823號 31823 Blair Road, Philomath, OR 97370 U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱) 國 籍 住、居所 (事務所) 代 表 人 姓 名	美商·惠普公司 HEWLETT-PACKARD COMPANY 美 國 USA 美國加州帕羅亞托·哈諾維街3000號 3000 Hanover Street, Palo Alto, CA 94304, USA 安 O. 巴斯金 Ann O. Baskins

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 2001,04,19 案 號 ： 09/839,956 ， ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

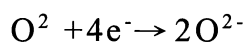
五、發明說明 (1)

發明技術背景

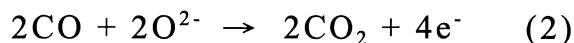
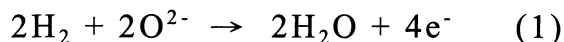
本發明一般係有關固態氧化物燃料電池，且更特別係具有薄膜電解質及厚膜電極之此等燃料電池。

具有對用於微功率應用之以 PEM 為主之燃料電池系統發展現今研究及產業活動。所提出之最普遍 PEM 系統使用氫或甲醇作為燃料。氫代表對燃料處理及分配之挑戰。甲醇於直接甲醇 PEM 電池可能有前途，但變成商業實施迄今尚未被證實。再者，相較於其它烴燃料(諸如，丁烷、丙烷、汽油及柴油)，甲醇具有相對較低(約一半)之比能量。報導之 PEM 電池之電力密度很少超過 400 mW/cm²。

固態氧化物燃料電池(SOFC)已被證明提供內部改革之可能性，且報導高至 1900 mW/cm² 之電力密度。SOFC 之示意代表例係顯示於第 1 圖，其中 $V_o^{\circ\circ}$ 代表氧空位(oxygen vacancy)。氧還原反應(於陰極發生)係：



O^{2-} 離子係從陰極經由電解質轉移至陽極。某些典型之燃料氧化反應(發生於陽極)係：



陽極之氧化反應(其釋放電子)結合陰極之還原反應(其消耗電子)造成有用電壓及經此負荷物之電流。

“薄膜”處理技術之應用已被報導使 SOFC 之實際操作溫度由 800°C 至 1100°C 範圍降至約 500°C 或更少。

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

一般亦相信”薄”電解質層不應太薄，且少於 $10\mu\text{m}$ 之厚度被勸阻以避免短路之可能性。某些研究已致力於提供一種優於習知技術之改良式膠體沈積技術--習知之於單一步驟塗覆中使用膠體沈積方式沈積比 $10\mu\text{m}$ 厚之薄膜之努力先前係造成乾燥後薄膜破裂。

但是，”薄”膜 SOFC 非迄今具有最高被證實之性能之 SOFC。較高性能/較高電力密度之 SOFC 一般係於較高溫度操作，且使用金屬陶瓷及厚膜方法製備陽極及陰極。此等高性能 SOFC 使用”薄”膜電解質；但是，此等”薄”膜電解質一般具有約 $40\mu\text{m}$ 或更多之厚度，且係藉由電化學蒸氣沈積(EVD)、帶鑄製及其它陶瓷處理技術製備。

已知之薄膜 SOFC 100 係顯示於第 2 圖。SOFC 100 包含基材 102，其上具有硝化物層 104、薄膜鎳陽極 106、薄膜電解質 108 及薄膜銀陰極 110。

某些事先已知之 SOFC 係電解質支撐(其中電解質層提供一些結構整體性且係比陽極或陰極更厚)；陰極支撐(其中陰極層提供一些結構整體性且係比陽極或電解質更厚)；或陽極支撐(其中陽極提供一些結構整體性且係比陰極或電解質更厚)。

製備一般已被瞭解係 SOFC 固有之主要問題之一。此係因於所有組件(陽極、陰極、電解質、互連材料等)於關於化學安定性及機械和諧性(例如，熱膨脹係數)需可相容。此等層亦需被沈積成使適當黏著係於未使此等材料因燒結溫度太高而降解下達成。此等要求迄今使成功且成本

五、發明說明 (3)

有效地製備高性能 SOFC 變得非常困難。

因此，所欲者係提供一種克服上述缺點之 SOFC 及製備 SOFC 之方法。

發明之概要說明

本發明係藉由提供一種燃料電池(較佳係固態氧化物燃料電池)克服及解決上述問題且符合如下列舉之目的及優點及未列舉者，此燃料電池包含具有第一表面及第二表面之薄膜電解質層，此第一表面係與第二表面相對。厚膜陽極層被置放於第一表面上；且厚膜陰極層被置放於第二表面上。

一種製備本發明燃料電池之方法包含於介電或半導體基材之一側產生井之步驟。薄膜固態氧化物燃料電池被沈積於此井之表面上。電極層被塗敷於電解質塗覆之井內。相對之井於基材之另一側產生，此相對之井緊鄰電解質層。此方法進一步包含使相對之電極層塗敷於相對井內之步驟。

圖示簡要說明

本發明之其它目的、特徵及優點藉由參考下列詳細描述及圖示而變明顯，其中：

第 1 圖係基本固態氧化物燃料電池之示意圖；

第 2 圖係習知技藝之薄膜固態氧化物燃料電池結構之截面圖；

第 3 圖係本發明方法中之初步步驟之截面圖，其顯示於基材二側上之遮蔽膜；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

第 4 圖係本發明方法之進一步步驟之截面圖，其顯示於基材一側上形成圖案之遮蔽膜；

第 5 圖係本發明方法之進一步步驟之截面圖，其顯示於基材材料內形成之井；

第 6 圖係本發明方法之進一步步驟之截面圖，其顯示鄰近此井之遮蔽膜自基材移除；

第 7 圖係本發明方法之進一步步驟之截面圖，其顯示塗敷薄固態電解質層；

第 8 圖係本發明方法之進一步步驟之截面圖，其顯示於井內塗敷厚膜電極；

第 9 圖係本發明方法之進一步步驟之截面圖，其顯示此基材之相反側上形成圖案之遮蔽膜；

第 10 圖係本發明方法之進一步步驟之截面圖，其顯示於基材材料之相反側上形成之相對井；

第 11 圖係本發明方法之進一步步驟之截面圖，其顯示鄰近相對井之遮蔽膜自基材移除；

第 12 圖係本發明方法之進一步步驟之截面圖，其顯示鄰近相對井之於基材上之隔離介電質；

第 13 圖係本發明方法之進一步步驟之截面圖，其顯示使厚膜相對電極塗敷於相對井內；

第 14 圖係第 13 圖所示之本發明之半示意上視圖，其描述陽極及陰極接觸墊；

第 15 圖係數個本發明 SOFC 之平面陣列之切面圖；
及

五、發明說明 (5)

第 16 圖係第 15 圖所示之平面陣列之電示意圖。

較佳具體例之詳細描述

本發明之目的係提供一種具有與厚膜陽極/燃料電極及厚膜陰極/空氣電極結合之薄膜電解質之固態氧化物燃料電池；藉此，有利地達成較低操作溫度及較高性能/電力密度。本發明之進一步目的係提供一種製備此一固態氧化物燃料電池之方法，此方法有利地併入微電子處理步驟且係有效率及價格上有效的。再者，本發明之目的係提供此一薄膜/厚膜固態氧化物燃料電池之積體平面陣列，此平面陣列有利地提供適應燃料電池系統之操作電壓之簡化手段。

本發明已不可預期且意外地發現與傳統 SOFC 極度相反地，本發明之 SOFC 可於較低操作溫度時展現高性能(例如，比傳統 PEM 電池更高之電力密度，及可能比傳統高性能 SOFC 更高之電力密度)。較低操作溫度係相當期望，因為較不昂貴之材料可被作為 SOFC 之組件。通常，當操作溫度上升，SOFC 組件之材料變得更昂貴。但是，傳統上(如上所探討)，為利用較低操作溫度，較高性能需被犧牲。

不欲受任何理論所限，相信本發明之 SOFC 經由使厚膜電極材料結合至薄膜電解質而於較低操作溫度時成功地達成高性能。需瞭解於本發明上下文內之”薄膜”被定義成包含一般與電子/半導體產業相關聯之厚度，即，可以諸如噴濺沈積之方法達成之厚度，例如，從少於 $1\mu\text{m}$ 至約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

20 μ m。對於”薄”膜 SOFC 電解質之此一厚度，即使文獻上已認知，但其迄今尚未被商業實施。

因此，本發明之 SOFC 以某方面而言係”混合式”，其薄膜電解質係藉由傳統上已被用於微電子產業(例如，製備積體電路)之方法形成；而厚膜電極係藉由傳統之 SOFC 製備技術形成。此等傳統 SOFC 之一些例子不受限地包含粉末壓製及燒結、粉末擠塑及燒結、膠體懸浮噴灑或浸漬塗覆、篩網印刷、淤漿方法、帶鑄製、帶壓延、電漿噴灑塗覆、火焰噴灑塗覆及噴灑熱解、電化學蒸氣沈積(EVD)、化學蒸氣沈積(CVD)等。

需瞭解非所有此等傳統厚膜 SOFC 製備技術可適用於本發明。於較佳具體例中，任何所欲之厚膜電極可藉由不受限地包含膠體懸浮噴灑或浸漬塗覆、篩網印刷、淤漿方法、電漿噴灑塗覆、火焰噴灑塗覆及噴灑熱解及化學蒸氣沈積(CVD)之方法塗敷。

現參考第 13 圖，本發明之混合式薄膜/厚膜固態氧化物燃料電池被指定為 10。固態氧化物燃料電池(SOFC)10 包含具有第一表面 14 及第二表面 16 之薄膜電解質層 12，第一表面 14 被置於第二表面 16。

需瞭解薄膜電解質層 12 可具有於下列參數中之所欲及/或適於特殊最終使用之任何厚度。電解質層 12 理想上需儘可能薄，但需電絕緣(僅呈離子導性)，不透氣，具有足夠介電強度以避免電池 10 短路，且需夠厚以覆蓋地形上之不規則性，藉此，提供覆蓋完整性，亦避免電池 10

五、發明說明 (7)

短路。

於較佳具體例中，電解質層 12 可具有從約少於 1 微米至約 20 微米之範圍之厚度。於更佳具體例中，電解質層 12 可具有少於約 10 微米之厚度。於進一步較佳具體例中，電解質層 12 可具有約 2 微米與約 5 微米間範圍之厚度。

亦需瞭解厚的陽極 18 及陰極 20 層之每一者可具有於下列參數中之所欲及/或適於特殊最終使用之任何厚度。相對於某些已知 SOFC(其促進電極支撐之 SOFC，同時使相對電極保持薄(如上所探討))，本發明中不可預期地發現若陽極 18 與陰極 20 係厚且呈多孔時係有利的。

厚且多孔(互連多孔性)之電極之某些優點係不受限地包含下述。電極愈厚，對所欲電催化反應之表面積愈大。此較大之表面積，有利地呈現大的三相邊界面積(反應物、電極催化劑及電解質之同時接觸)對於其間發生內部改進(及因而產生氫)及/或燃料之直接氧化之陽極/燃料電極 18 係為特別期望；較大表面有利地造成燃料電池能於未受氫生產速率不當限制下產生電力。若選作電極之材作為混合電子/離子導體(MEIC)時，此三相邊界面積更大。再者，多孔厚膜電極 18, 20 係比已知之緻密薄膜電極更為所欲，因為燃料及氧化劑可比緻密薄膜電極更有效率地到達電解質(其至少部份係由於對運送之較低抗性之故)。再者，較厚電極提供較低之電寄生損失。

於較佳具體例中，陽極及陰極層之每一者具有大於約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

30 微米之厚度。於進一步之較佳具體例中，陽極及陰極層之每一者具有範圍為約 30 微米與約 500 微米間之厚度。需瞭解雖然陽極 18 於第 13 圖中係以比陰極 20 厚而描述，此係非限制性之例子。被認為係於本發明範圍內者係具有彼此之厚度相等或基本上相等、陽極 18 比陰極 20 薄等之陽極 18 及陰極 20，但二電極 18, 20 係如此間界定般厚(即，大於約 30 微米)。

本發明之 SOFC 10 進一步包含具有範圍為約 19%與約 55%間之互連多孔性之陽極層 18；及具有範圍為約 19%與約 55%間之互連多孔性之陰極層 20。於更佳之具體例中，陽極層 18 之互連多孔性及陰極層之互連多孔性之每一者範圍係約 20%與約 25%之間。

作為陽極及/或陰極所選之材料(此等材料於下將進一步詳述)可藉由任何傳統已知方法呈互連多孔性。此一方法之非限制性例子係混合適當之形成孔洞之材料(諸如，澱粉)；適當黏著劑或聚合物；及適當溶劑以形成陶瓷糊/淤漿。然後，於二步驟熱處理方法中，黏著劑及溶劑被趨出，且孔洞形成物於高溫氧化。然後，此材料於典型上大於 1000°C 之溫度燒結，達成陶瓷及/或金屬顆粒之固態擴散及凝固。此造成具有互連多孔性之材料。如此技藝中所知，各種處理參數可被改變以造成特殊百分率之互連多孔性。

需瞭解許多適當材料可被選作各種層 12, 18, 20(及作為如下探討之互連及界面之材料)。於較佳具體例中，電

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

解質層 12 包含選自氧化釔安定化之氧化鋯(YSZ)(約 8 莫耳%與約 10 莫耳%間之 Y_2O_3)、氧化鈔摻混之氧化鈾(SDC, 其化學計量組成物之一例子係 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$)、部份安定化之氧化鋯(PSZ)、安定化之鉍倍半氧化物(Bi_2O_3)、五氧化二鉭(Ta_2O_5)及鑾鋁鎳鎂氧化物(LSGM, 其化學計量組成物之一例子係 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.825}$)所組成之族群之材料。

於更佳具體例中, 電解質層 12 基本上由 Ta_2O_5 或鑾鋁鎳鎂氧化物(LSGM)組成。於另一較佳具體例中, 電解質層 12 基本上由 YSZ 或 SDC 組成。

於較佳具體例中, 陽極層 18 包含選自鎳(Ni)、Ni-氧化釔安定化之氧化鋯金屬陶瓷(Ni-YSZ 金屬陶瓷)、銅摻混之氧化鈾、鈔摻混之氧化鈾、鋁摻混之氧化鈾、氧化釔摻混之氧化鈾、CU-YSZ 金屬陶瓷、Co-安定化之氧化鋯金屬陶瓷、Ru-安定化之氧化鋯金屬陶瓷、LSGM+氧化鎳及其混合物所組成族群之材料。

於較佳具體例中, 陰極層 20 包含諸如銀等之材料, 或具有鈣鈦礦結構之材料。於較佳具體例中, 陰極層 20 包含具鈣鈦礦結構之材料, 其係選自鑾鋁鎳錳(LSM)、鐵酸鑾鋁、鑾鋁輝砷鈷礦(LSC)、 $LaFeO_3/LaCoO_3$ 、 $YMnO_3$ 、 $CaMnO_3$ 、 $YFeO_3$ 及其混合物所組成之族群。LSC 及 LSM 係更佳之陰極材料, 而 Ag 係適合, 但次佳。

需瞭解陰極層 20 及/或陽極層 18 可自作為混合電子/離子導體(MEIC)之材料形成。

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

本發明之燃料電池 10 可進一步包含置放於陽極 18 及電解質 12 間之第一界面層 22；及置放於陰極 20 與電解質 12 間之第二界面層 24。需瞭解界面層 22, 24 可包含能所欲地提供緩衝及/或相互擴散障壁性質及作為混合電子/離子導體(MEIC)之任何適當材料。於較佳具體例中，第一界面層 22 包含氧化釔摻混之氧化鈾(YDC，化學計量組成物之一例子係 $(Y_2O_3)_{0.15}(CeO_2)_{0.85}$)，且第二界面層 24 包含氧化釔安定化鉍倍半氧化物(YSB, Bi_2O_3)。

需瞭解層 22, 24 之界面材料可相互變換或未相互變換。例如，氧化釔摻混之氧化鈾(YDC)已被報導作為陽極/電解質及陰極/電解質界面之緩衝物。

本發明之 SOFC 10 可進一步包含使燃料電池 10 連接至電負荷 L 及/或電儲存裝置(未示出)之材料 26, 26'，此連接材料 26, 26'被沈積於陽極層 18 及陰極層 20 之至少一者上。需瞭解此連接層 26, 26'可覆蓋陽極 18 及/或陰極 20 之表面之一部份或實質上全部。層 26, 26'亦可覆蓋基材 30 之一相反表面 40 上之電解質層 12 之一部份或實質上全部，且其亦可覆蓋基材 30 之另一相反表面 42 上之隔離介質電層 46 之一部份或實質上全部。但是，被意欲者係若層 26, 26'延伸超出陽極 18 及/或陰極 20 之表面，製備燃料電池 10 之方法可能需多於二個遮蔽罩(此方法及遮蔽罩將於如下進一步探討)。

電負荷 L 可包含許多裝置，其不受限地包含電腦、攜帶式電子器具(例如，攜帶式數位輔助器(PDA)、攜帶式

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

電力工具等)、通訊裝置(攜帶式或其它,消費性及軍事性)之任意者或全部。電儲存裝置可包含作為非受限式例子之電容器、電池及電力調節裝置之任意者或全部。某些例示之電力調節裝置包含不可中斷之電力供應器、DC/AC 轉換器、DC 電壓轉換器、電壓調節器、電流限制器等。亦被意欲者係本發明之 SOFC 10 可適用於運輸工業(例如,電力汽車)及公共產業(例如,於電力廠內)。

需瞭解連接材料 26, 26' 可包含任何適當材料,但是,於較佳具體例中,此連接材料具有作為其主要組份之選自銀、鈮、鉑、金、鈦、鈮、鉻、鐵、鎳、碳及其混合物所組成族群之材料。

SOFC 10 可進一步包含用以使混合式薄膜/厚膜之固態氧化物燃料電池 10 之至少二者互連之材料 28, 28' (平面陣列之電池 10 係於第 15 圖顯示), 互連材料 28, 28' 被沈積於陽極層 18 與陰極層 20 之至少一者上。

互連材料 28, 28' 可為任何適當材料。但是,於較佳具體例中,此材料 28, 28' 係選自亞鉻酸鎳、鎳、銅、鈦、鈮、鉻、鐵、碳及其混合物所組成之族群。

需瞭解作為連接層 26, 26' 之材料可與作為互連層 28, 28' 互換或不互換。

可作為連接材料 26, 26' 及/或互連材料 28, 28' 之某些額外材料不受限地包含 W(鎢)、不鏽鋼(若操作溫度被足夠降低), 及高溫鎳合金(例如,某些此等合金可購自賓州 Wexford 之國際鎳公司(International Nickel Company)之商

五、發明說明 (12)

品名為 INCONEL 600 及 INCONEL 601，及印地安納州 KoKomo 之 Haynes International, Inc.之 HASTELLOY X 及 HA-230)。

第 14 圖係第 13 圖所示之燃料電池 10 之半示意上視圖，顯示陽極接觸墊 56 及陰極接觸墊 58。

需瞭解任何適當燃料/反應物可與本發明之 SOFC 10 使用。於較佳具體例中，燃料/反應物係選自甲烷、丁烷、丙烷、戊烷、甲醇、乙醇、較高之直鏈或混合之烴(較佳係低硫烴，例如，低硫汽油、低硫煤油、低硫柴油)及其混合物所組成之族群。於更佳具體例中，燃料/反應物係選自丁烷、丙烷、甲醇、戊烷及其混合物所組成之族群。適當燃料需因其對內部及/或直接重整之適合性、感興趣之操作溫度範圍內之適當蒸氣壓及相似參數而選擇。

被認為於本發明範圍內係大量燃料電池 10 可藉由作為層 12, 18, 20 所列表材料之各種不同結合而形成。更大數量之燃料電池 10 可藉由使作為層 12, 18, 20 所列表材料與選擇性層 22, 24, 26, 28 之任意或全部之任意結合而形成。需瞭解此”混合及匹配”係於本發明範圍內；但是，較佳係下列指示被依循。較佳係具有所選層間之機械相容性，例如，此等層需具有實質上相匹配之熱係數。亦較佳係具有所選層間之化學相容性，例如，於升高溫度之製備期間需缺乏非所欲反應。進一步較佳係所選層於感興趣之操作溫度範圍施行。再者，較佳係所選燃料於感興趣操作溫度內施行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

現參考第 15 圖，本發明另一方面包含數個混合式薄膜/厚膜燃料電池 10, 10', 10''，其係於基材 30 內排成陣列。電連接(系列式及/或平行)係於數個陽極層 18 間提供；且電連接(系列式及/或平行)係於數個陰極層 20 間提供。

第 15 圖描述此陣列之較佳具體例，其中數個燃料電池 10, 10', 10''於平面陣列 32 內連接，平面陣列 32 具有用以連接氧源之第一平面 34，第一平面具有數個位於其內之陰極層 20。平面陣列 32 進一步具有相反於第一平面 34 之第二平面 36，第二平面 36 係用於接觸燃料(未示出)，第二平面 36 具有數個陽極層 18。於較佳具體例中，氧源係空氣。

第 16 圖係第 15 圖所示之平面陣列 32 之電示意圖。

第 15 圖所示之平面陣列 32 可使用 7 遮蔽罩方法製備。平面陣列 32 之某些優點不受限地包含下述。藉由所示方式製備平面陣列，微電力應用之完全實際系列式及/或平行式結合之電池(以獲得所欲之輸出電壓/電流操作特性)可於單一基材上建構，其係使用一般且已建立之微電子製備技術。此轉變成優於傳統 3-維堆疊方式之可能具經濟性之優點，且提供許多設計多變性。再者，與 3-維堆疊之結構相反，因為陽極與陰極皆係於單一基材之其本身之相同側之故，平面陣列造成一種簡化之燃料及空氣歧管系統。此簡化歧管可免除昂貴之二極板及精巧氣體密封設計之需求。密封問題已證明係許多已知平面 SOFC 技術思想之重大缺點。較低之電寄生損失可能係個別電池間之

五、發明說明 (14)

簡化互連及與外部負荷之簡化連接之結果。

本發明之燃料電池 10 係商性能，且具有相當所欲之電力密度。於較佳具體例中，SOFC 10 具有約 100 mW/cm^2 及大於約 2000 mW/cm^2 間之電力密度。於更佳具體例中，燃料電池 10 具有約 1000 mW/cm^2 及大於約 2000 mW/cm^2 間之電力密度。

燃料電池 10 較佳係具有約 400°C 與約 800°C 間之操作溫度。更佳地，燃料電池 10 具有約 400°C 與約 600°C 間之操作溫度。更佳地，燃料電池 10 具有約 400°C 與約 500°C 間之操作溫度。

本發明有利地提供以 PEM 為主之電池之約 2 至 10 倍之電力密度；燃料之直接氧化及/或內部重整之可能性；及降低之 SOFC 操作溫度。

本發明燃料電池 10 之製備方法包含於介電或半導體基材內產生井 38 之步驟，基材 30 具有第一側 40 及第二側 42，第二側 42 與第一側 40 相反，且井 38 係於第一側 40 內界定(見第 5 圖)。薄膜固態氧化物電解質層 12 被置放於井 38 之表面上(見第 7 圖)。電極層 18 被塗敷於電解質 12 塗覆井 38(見第 8 圖)。相對井 44 於第二側 42 內產生，相對井 44 係鄰近電解質層 12(見第 10 圖)。本發明方法進一步包含於相對井 44 內塗敷相對電極層 20 之步驟(見第 13 圖)。

需瞭解雖然“電極”被指定為陽極層 18，且“相對電極”被指定為陰極層 20，其可為相反；即，“電極”可為陰極 20，

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

且”相對電極”可為陽極 18。

需瞭解薄膜電解質層 12 可藉由任何適合手段沈積，但是，於較佳具體例中，沈積電解質層 12 之步驟係藉由噴濺沈積及/或化學蒸氣沈積(CVD)施行。

本發明方法可選擇性地進一步包含於塗敷電極層 18 前點燃電解質層 12 之步驟。此步驟可能為必需或不為必需。例如，若電解質層 12 可於足夠高之溫度噴濺沈積，點燃步驟可為不需要。再者，點燃電極 18, 20 之步驟可能對於電解質層 12 係必要條件，因而使個別電解質 12 之點燃步驟係不必需。

本發明方法進一步包含使隔離介電質 46 塗敷/沈積於基材 30 之第二側 42 上(見第 12 圖)。再者，若所選基材 30 係矽，隔離介電質 46 可於基材 30 之第二側 42 上生長。

需瞭解任何適當材料可被選作隔離介電質 46；但是，於較佳具體例中，隔離介電質 46 材料係選自熱生長二氧化矽、電漿促進化學蒸氣沈積(PECVD)二氧化矽、PECVD 氮化矽、PECVD 碳化矽、低壓化學蒸氣沈積(LPCVD)氮化矽及其混合物所組成之族群。於較佳具體例中，選擇材料係熱生長二氧化矽，其係一種自行遮蔽/自行校直之氧化物。相對地，沈積膜一般可能需使用額外遮蔽度。

本發明方法可進一步包含使用平面化技術處理電極層 18 及相對電極層 20 之步驟。需瞭解任何適當平面化技術可被使用；但是，於較佳具體例中，平面化係藉由化學機械拋光(CMP)及/或機械拋光施行。平面化係一種有利地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

使電極層 18 及相對電極層 20 個別控制於井 38 及相對井 44。需進一步瞭解陽極材料 18 之平面化處理可於點燃之前或之後完成，或於低溫凝固熱步驟之後完成。相似地，需瞭解陰極材料 20 之平面化處理可於點燃之前或之後完成，或於低溫凝固熱步驟之後完成。

本發明方法可進一步包含於產生井 38 之步驟前塗敷/沈積硬遮蔽罩 48 至基材 30 之第一側 40 之步驟。本發明方法亦可進一步包含於產生相對井 44 之步驟前塗敷/沈積硬遮蔽罩 50 至基材 30 之第二側 42。若基材 30 係矽(如圖中所述)，硬遮蔽罩 48, 50 可於基材 30 之第一及第二側 40, 42 上生長。需瞭解任何適當之遮蔽罩 48, 50 可被使用；但是，於較佳具體例中，遮蔽罩 48, 50 係選自氧化物、氮化物、碳化物及其混合物所組成之族群。於更佳具體例中，遮蔽罩 48, 50 係選自氧化物、氮化矽、碳化矽及其混合物。雖然次佳，但遮蔽罩 48, 50 可包含金屬硬遮蔽罩。

需瞭解井 38 及相對井 44 可藉由任何適當手段形成，其不受限地包含蝕刻及壓製。壓製一般可被考量，例如，若諸如氧化鋁之材料被選作基材 30，且若基材 30 藉由壓製及燒結製備。於此情況中，井 38 可藉由於基材製備方法期間壓製而形成。

於較佳具體例中，井 38 及相對井 44 係藉由蝕刻產生。若基材 30 係矽，蝕刻較佳係藉由濕式各向異性蝕刻劑、電漿各向異性蝕刻劑及其混合物所組成族群之蝕刻劑施

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

行。此蝕刻劑係於井 38 及相對井 44 上有利地形成超平滑表面。

需瞭解任何適當之濕式各向異性蝕刻劑可被使用，但其需形成如此間所述之超平滑表面。於較佳具體例中，濕式各向異性蝕刻劑係選自氫氧化鉀(KOH)、四甲基氫氧化銨(TMAH)、氫氧化鉀及異丙基醇之混合物、氫氧化銨、氫氧化鈉、氫氧化銻、乙二胺鄰苯二酚及其混合物所組成之族群。濕式各向異性蝕刻劑以相反向外延伸角有利地形成井 38、相對井 44 之側壁 52, 54，如圖中所示(例如，見第 5 及 10 圖)。此等呈角度之側壁 52, 54 因熱膨脹/收縮理由可為有利的。

相似地，需瞭解任何適當電漿(乾)各向異性蝕刻劑可被使用，但其形成如此間所述之超平滑表面。於較佳具體例中，電漿各向異性蝕刻劑係六氟化硫然後 C_4F_8 之交替塗敷。 C_4F_8 於蝕刻表面上(特別是於側壁上)留下薄聚合物。六氟化硫然後 C_4F_8 之塗敷被重複至所欲蝕刻被達成為止。

電漿各向異性蝕刻劑係所欲，因為其能形成非常深之井 38, 44。但是，電漿各向異性蝕刻劑亦形成實質上垂直(未示出)之側壁 52, 54，其於某些例子中因熱膨脹/收縮理由係非所欲，且對電解質 12 及電極 18, 20 材料之側壁覆蓋亦係非所欲(即，其難以覆蓋實質上垂直之壁)。

於次佳具體例中，各向異性蝕刻劑可被用於矽基材 30 上。需瞭解任何適當之各向異性蝕刻劑可被使用；但是，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

於較佳具體例中，此各向異性蝕刻劑係氫氟酸、硝酸及乙酸之混合物。各向異性蝕刻劑提供具有半圓形截面之曲線蝕刻，但是，缺點係遮蔽罩會受各向異性蝕刻劑之非所欲深切。

若基材係含氧化矽之介電基材，需瞭解蝕刻可藉由任何適當之各向異性蝕刻劑施行。於較佳具體例中，各向異性蝕刻劑包含含氫氟酸之各向異性蝕刻劑。

需瞭解作為基材 30 之任何適當材料可被選用。於較佳具體例中，基材 30 係選自單晶矽、多晶矽、含氧化矽之介電基材、氧化鋁、青玉、陶瓷及其混合物所組成之族群。本發明之較佳具體例中，單晶矽係選用之基材。

已由本發明不可預期且意外地發現藉由傳統用於微電子工業之製備方法獲得之此等超平滑表面能沈積非常薄之電解質層 12，實質上無會於電解質層 12 內造成非所欲開口之表面不規則性之危險。

相對地，已知 SOFC 製備方法於多孔電極上沈積電解質層。但是，當多孔電極係此基材時，其對電解質層係呈不均勻表面，且於沈積時可能會使電解質材料浸入電極內。此會產生不均勻之電解質層，且一般會需要較厚之電解質層以確保電解質內無能使空氣、燃料或氣體滲透之間隙。

本發明方法具有進一步優點。電解質層 12 被沈積(於電極 18, 20 之任一者前)於上述超平滑井/相對井 38, 44 表面上之實質上非多孔基材 30(例如，單晶矽晶圓)上。除能

五、發明說明 (19)

沈積非常薄之電解質層 12 外，相信超平滑表面及實質上非多孔性之基材 30 會造成接近理論值之開放電路電壓 (OCV)。

被認為於本發明方法之範圍內係於井 38, 44 內形成薄膜電極 18, 20，同時保持本發明 SOFC 之某些(但非全部)優點。若此等薄膜電極 18, 20 係所欲，其可藉由任何適當方法塗敷，其不受限地包含化學蒸氣沈積或噴濺積。藉此，井 38 及/或相對井 44 可適於含有厚膜或薄膜之電極層 18, 20。於本發明之一較佳具體例中，井 38, 44 之每一者係適於含有厚膜電極 18, 20。

現參考第 4 圖，本發明方法可另外包含使用傳統照相石版術及蝕刻方法使基材 30 之第一側 40 上之硬遮蔽罩 48 形成圖案。第 6 圖描述介電硬遮蔽罩 48 被移除。此移除較佳係藉由一側電漿蝕刻完成。

使電極 18 塗敷於井 38 內之後，電極 18 可被點燃。相似地，使電極 20 塗敷於井 44 內之後，電極 20 可被點燃。

現參考第 9 圖，本發明方法可另外包含使用傳統照相石版術及蝕刻方法使基材 30 之第二側 42 上之硬遮蔽罩 50 形成圖案。第 11 圖描述介電硬遮蔽罩 50 被移除。此移除較佳係藉由一側電漿蝕刻完成。若有的話，遮蔽罩 50 可被留下。

本發明之某些進一步優點可不受限地包含下述。本發明方法可有利地為低至 2 遮蔽罩方法(即第 3-13 圖所描

五、發明說明 (20)

述)；而此技藝狀態之微處理器一般使用約 ≥ 25 之遮蔽罩方法。如此所示多孔厚膜介質之較高性能之陽極/陰極材料之使用導致較少之極性能損失。本發明之 SOFC 10 及本發明之平面陣列 32 提供配置多變性及可按比例之配置設計。再者，如上所述之方法步驟無需以列示般之順序進行-本發明之處理順序可以蝕刻選擇性及熱歷史限制為基準而被有利地改變且可修改。再者，因為燃料電池 10 賦與內部重整反應之機會(其使烴燃料轉化成氫及一氧化碳)，此能使燃料源呈多樣性。

為進一步例示本發明，下列範例被提供。需瞭解此範例被提供作為例示說明之目的，且不被作為限制本發範圍而闡釋。

範例

本發明之 SOFC 10 係使用下列材料製備。La+Sr+Ga+Mg+O (LSGM) +NiO 金屬陶瓷被選作為陽極層 18。陽極/電解質界面層 22 係自 Sm+Ge+O (SDC)形成。La+Sr+Ga+Mg+O (LSGM) 被選作電解質層 12。La+Sr+Co+O)LSC)被選作陰極層 20。此 SOFC 10 之例子係低操作之 SOFC，操作溫度係約 600°C 與約 800°C 間。

雖然本發明之較佳具體例已被詳細描述，對熟習此項技藝者明顯的是所揭露之具體例可被改良。因此，前述描述被認為係列示，而非限制，且本發明之真正範圍係於下列申請專利範圍中所界定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

【 元 件 符 號 對 照 表 】

100 薄膜 SOFC	26, 26' 連接層
102 基材	28, 28' 互連材料
104 硝化物層	30 基材
106 薄膜 鎳陽極	32 平面陣列
108 薄膜電解質	34 第一平面
110 薄膜銀陰極	36 第二平面
10, 10', 10'' 固態氧化物燃 料電池(SOFC)	38 井
12 薄膜電解質層	40 相反表面
14 第一表面	42 相反表面
16 第二表面	44 相對井
18 陽極	46 隔離介質電層
20 陰極	48, 50 硬遮蔽罩
22 第一界面層	52, 54 側壁
24 第二界面層	56 陽極接觸墊
	58 陰極接觸墊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 混合式薄膜/厚膜固態氧化物燃料)
電池及其製備方法

一種 SOFC(10)，其提供比以 PEM 為主之電池更高之電力密度；燃料之直接氧化及/或內部重整之可能性；及降低之 SOFC 操作溫度。此 SOFC(10)包含薄膜電解質層(12)。厚膜陽極層(18)被置放於電解質層(12)之一表面(14)上；且厚膜陰極層(20)被置於電解質層(12)之相反表面(16)上。一種製備此 SOFC(10)之方法包含之步驟係：於介電或半導體基材(3)之一側(40)內產生井(38)；於井(38)之表面上沈積薄膜固態氧化物介電質層(12)；於電解質塗覆之井(38)內塗敷厚膜電極層(18)；於基材(30)之相反側(42)內產生相對井(44)，相對井(44)鄰接電解質層(12)；且於相對井(44)內塗敷厚膜電解質層(20)。

英文發明摘要(發明之名稱：

HYBRID THIN FILM/THICK FILM SOLID
OXIDE FUEL CELL AND METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME

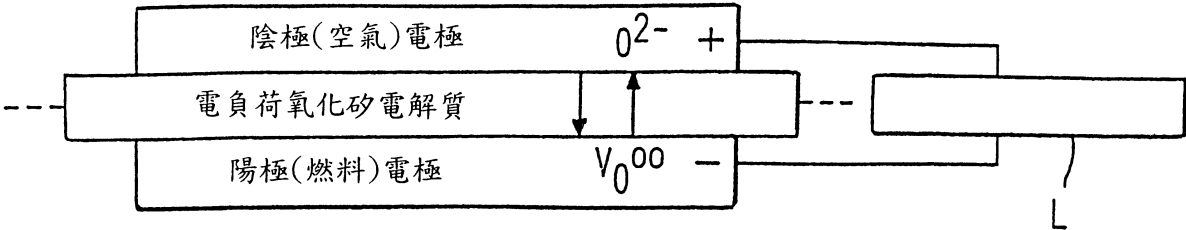
A SOFC (10) providing higher power densities than PEM-based cells; the possibility of direct oxidation and/or internal reforming of fuel; and reduced SOFC operating temperatures. The SOFC (10) comprises a thin film electrolyte layer (12). A Thick film anode layer (18) is disposed on one surface (14) of the electrolyte layer (12); and a thick film cathode layer (20) is disposed on the opposite surface (16) of the electrolyte layer (12). A method of making the SOFC (10) comprises the steps of: creating a well (38) in one side (40) of a dielectric or semiconductor substrate (30); depositing a thin film solid oxide electrolyte layer (12) on the surface of the well (38); applying a thick film electrode layer (18) in the electrolyte coated well (38); creating a counter well (44) in the opposite side (42) of the substrate (30), the counter well (44) abutting the electrolyte layer (12); and applying a thick film counter electrode layer (20) in the counter well (44).

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

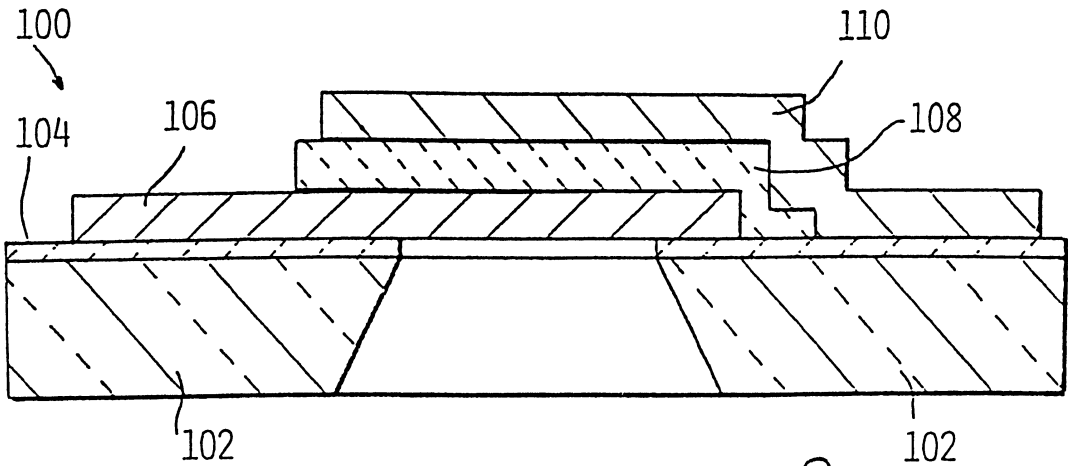
裝

訂

線

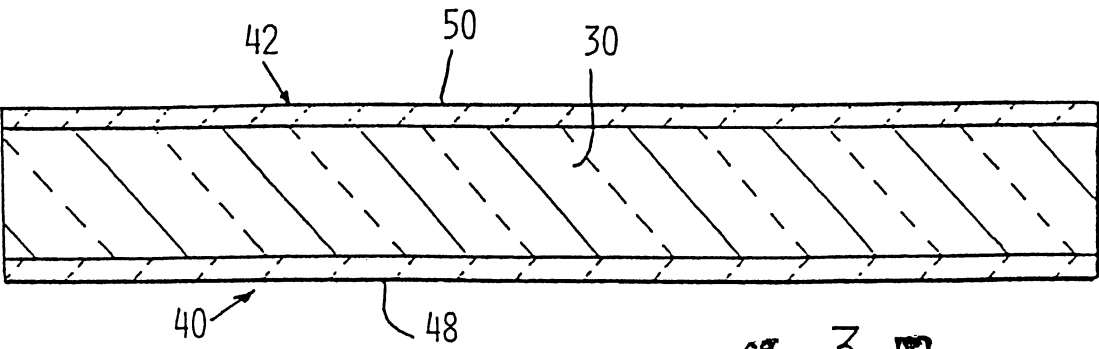


第 1 圖

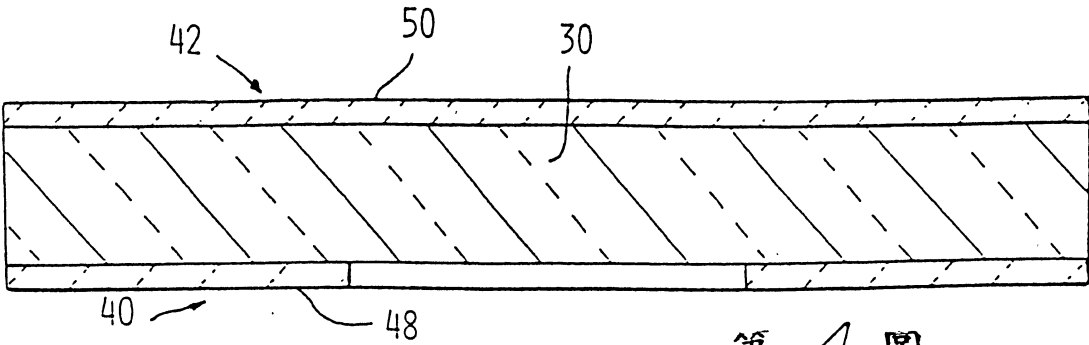


第 2 圖

習知技藝

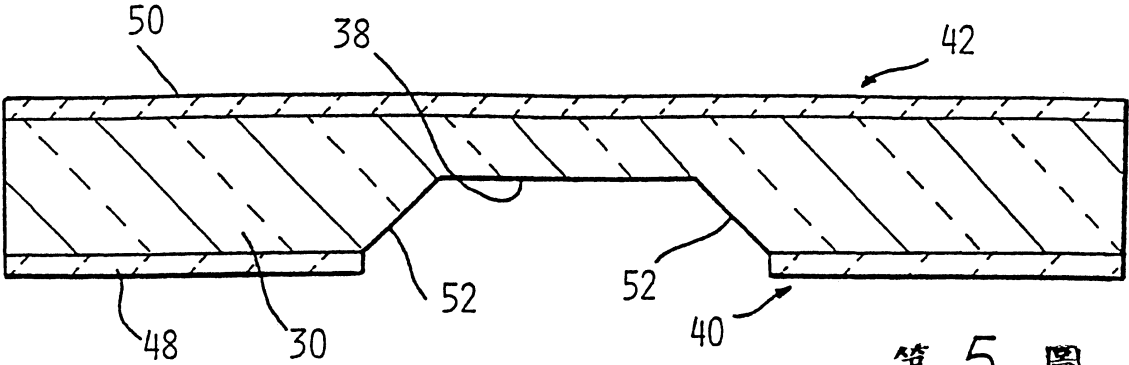


第 3 圖

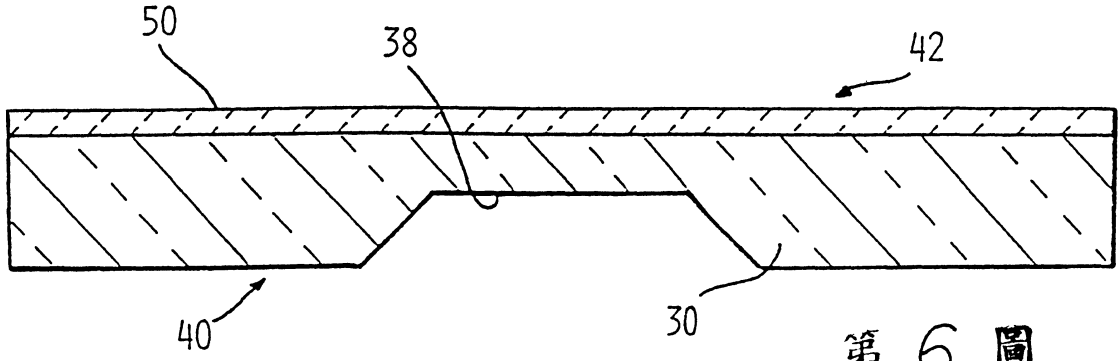


第 4 圖

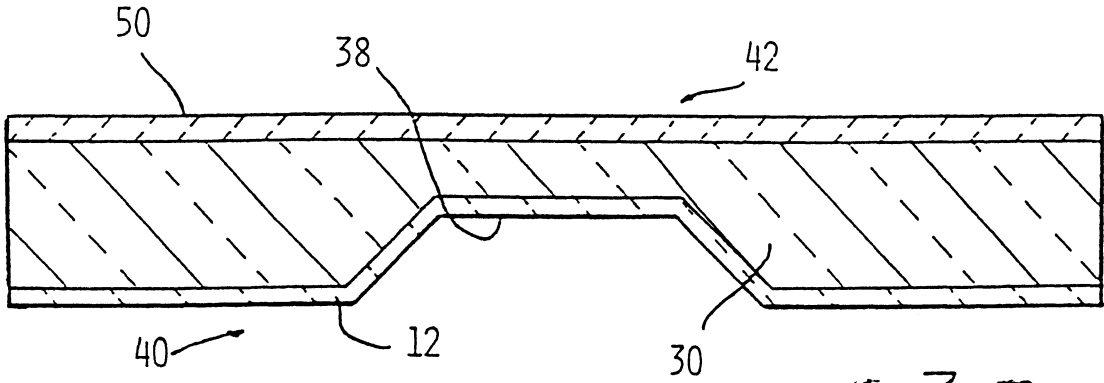
2/5



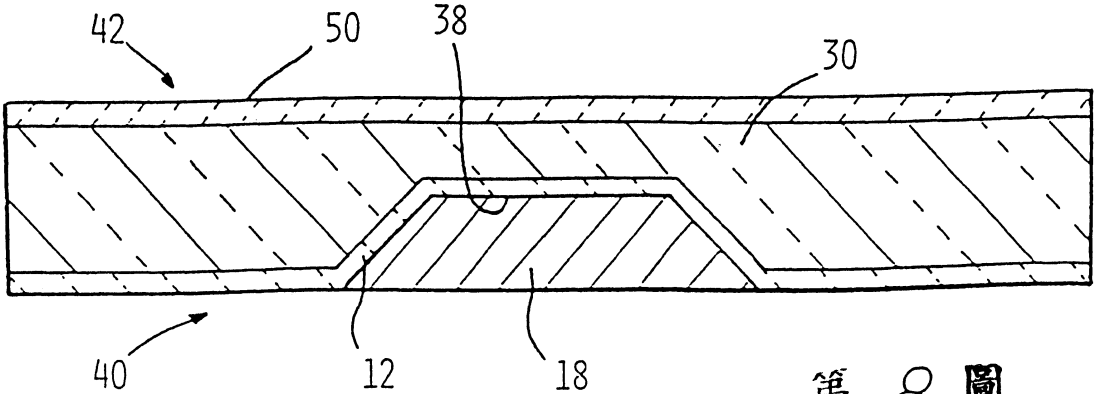
第 5 圖



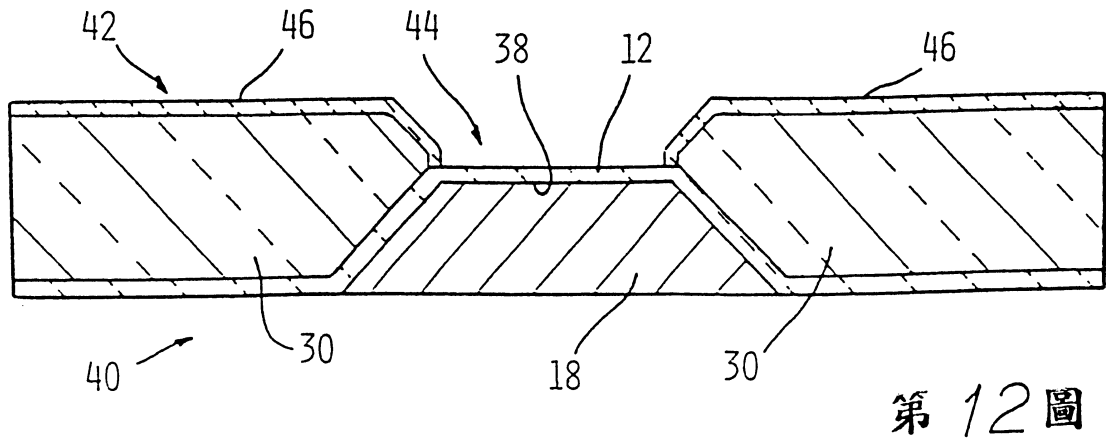
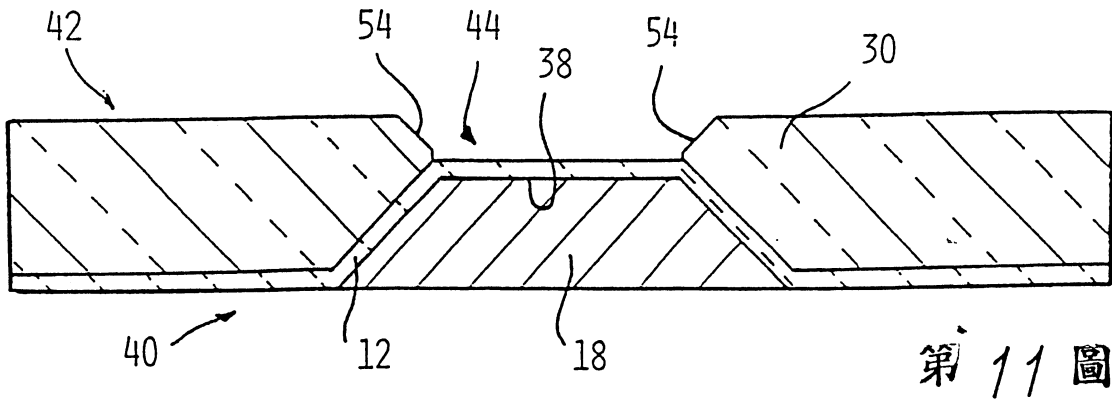
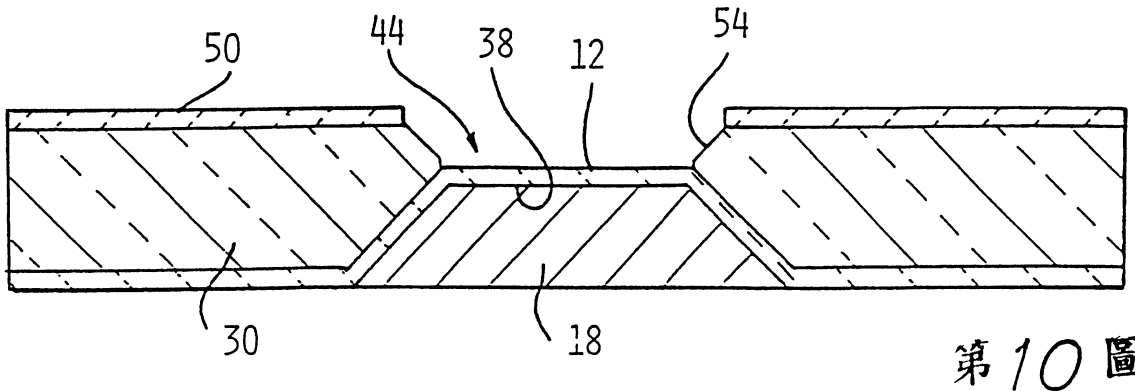
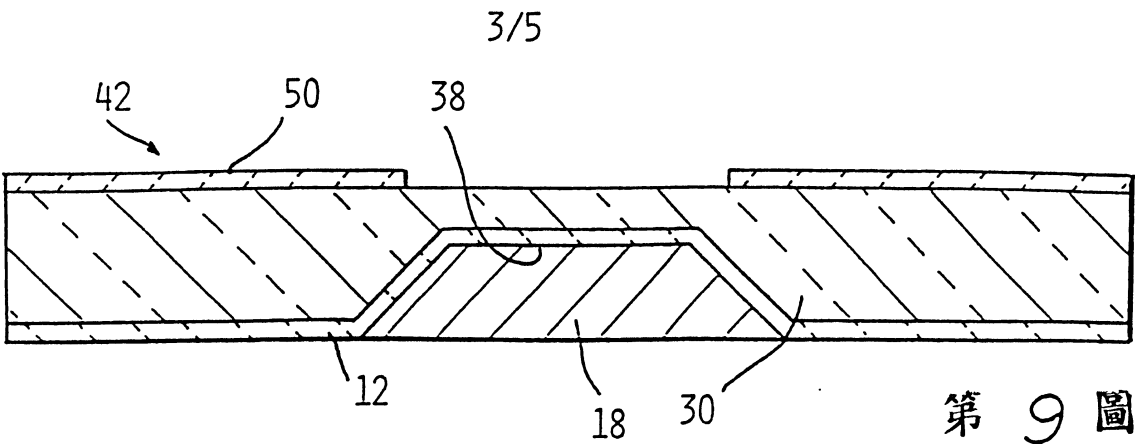
第 6 圖

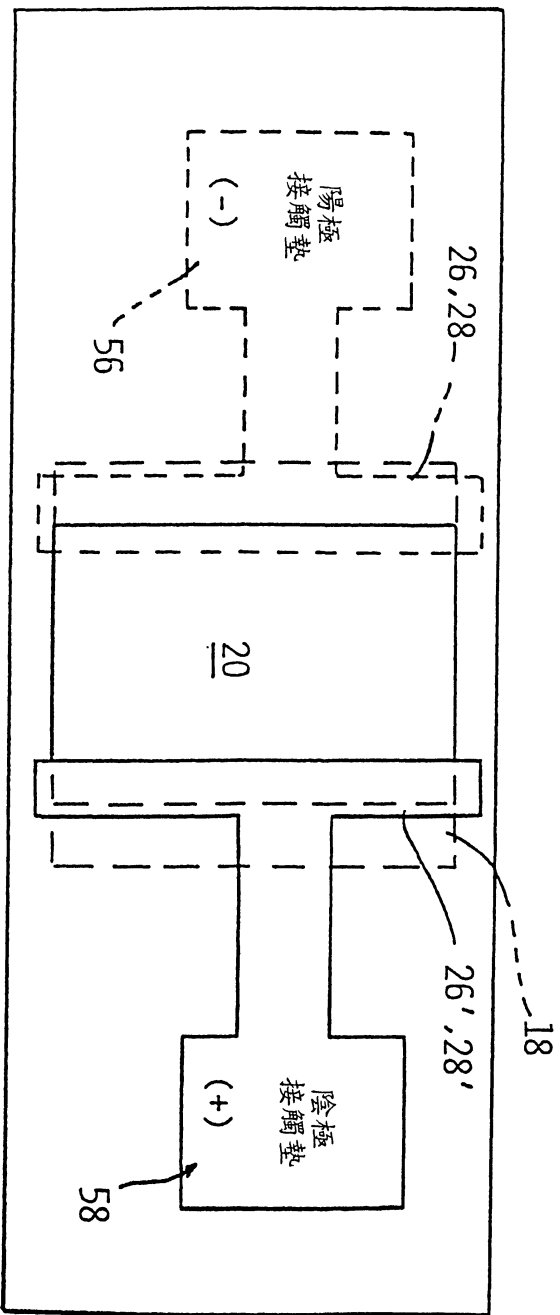
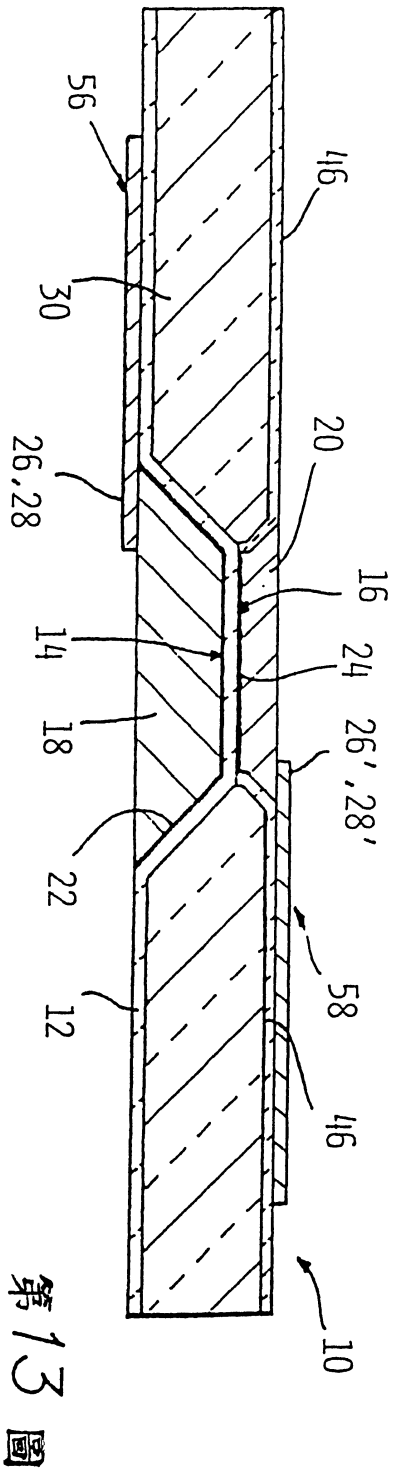


第 7 圖



第 8 圖







六、申請專利範圍

第91107948號專利申請案 申請專利範圍修正本 92年5月16日

1. 一種燃料電池(10)，包含：

薄膜電解質層(12)，具有第一表面(14)及第二表面(16)，該第一表面(14)係相對於該第二表面(16)；

厚膜陽極層(18)，其係置於該第一表面(14)上；及

厚膜陰極層(20)，其係置於該第二表面(16)上。

2. 如申請專利範圍第1項之燃料電池(10)，其中該電解質層(12)具有約少於1微米至約20微米之範圍的厚度。

3. 如申請專利範圍第1項之燃料電池(10)，其中該電解質層(12)具有少於約10微米之厚度。

4. 如申請專利範圍第3項之燃料電池(10)，其中該電解質層(12)具有約2微米與約5微米之間之範圍的厚度。

5. 如申請專利範圍第1項之燃料電池(10)，其中該陽極(18)及該陰極(20)層之每一者具有大於約30微米之厚度。

6. 如申請專利範圍第5項之燃料電池(10)，其中該陽極(18)及該陰極(20)層之每一者具有約30微米與約500微米間範圍之厚度。

7. 如申請專利範圍第1項之燃料電池(10)，其中該陽極層(18)具有約19%與約55%之間之範圍的互連多孔性；且該陰極層(20)具有約19%與約55%之間之範圍的互連多孔性。

8. 如申請專利範圍第7項之燃料電池(10)，其中該陽極層(18)之互連多孔性及該陰極層(20)之互連多孔性之每一者的範圍係約20%與約25%之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第1項之燃料電池(10)，其中該電解質層(12)包含選自經氧化釔安定化之氧化鋯、經氧化釔摻混之氧化鈾、部份經安定化之氧化鋯、經安定化之鈹倍半氧化物(Bi_2O_3)、五氧化二鉭(Ta_2O_5)及鑪鋁鎳鎂氧化物所構成之組群的材料。
10. 如申請專利範圍第9項之燃料電池(10)，其中該電解質層(12)基本上由 Ta_2O_5 組成。
11. 如申請專利範圍第9項之燃料電池(10)，其中該電解質層(12)基本上由鑪鋁鎳鎂氧化物組成。
12. 如申請專利範圍第1項之燃料電池(10)，其中該陽極層(18)包含選自鎳(Ni)、經Ni-氧化釔安定化之氧化鋯金屬陶瓷、經銅摻混之氧化鈾、經釷摻混之氧化鈾、經鋁摻混之氧化鈾、經氧化釔摻混之氧化鈾、Cu-YSZ金屬陶瓷、經Co安定化之氧化鋯金屬陶瓷、經Ru安定化之氧化鋯金屬陶瓷、LSGM+氧化鎳及其混合物所構成之族群的材料。
13. 如申請專利範圍第1項之燃料電池(10)，其中該陰極層(20)包含具有鈣鈦礦結構之材料。
14. 如申請專利範圍第13項之燃料電池(10)，其中該陰極層(20)包含選自鑪鋁錳、鐵酸鑪鋁、鑪鋁輝砷鈷礦、 $\text{LaFeO}_3/\text{LaCoO}_3$ 、 YMnO_3 、 CaMnO_3 、 YFeO_3 及其混合物所構成之族群的材料。
15. 如申請專利範圍第1項之燃料電池(10)，其中該陰極層(20)包含銀。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第1項之燃料電池(10)，其中該燃料電池(10)進一步包含：

第一界面層(22)，其係置於該陽極(18)與該電解質(12)之間；及

第二界面層(24)，其係置於該陰極(20)與該電解質(12)之間。

17. 如申請專利範圍第16項之燃料電池(10)，其中該第一界面層(22)包含經氧化鈮摻混之氧化鈾(YDC)。

18. 如申請專利範圍第16項之燃料電池(10)，其中該第二界面層(24)包含經氧化鈮安定化之鈹倍半氧化物(YSB)。

19. 一種製備燃料電池(10)之方法，該方法包含下述步驟：

於介電或半導體基材(30)內產生井(38)，該基材(30)具有第一側(40)及第二側(42)，該第二側(42)係相對於該第一側(40)，且該井(38)係界定於該第一側(40)內；

使薄膜固態氧化物電解質層(12)沈積於該井(38)之表面上；

使電極層(18)塗敷於該以電解質塗覆之井內；

於該第二側(42)內產生相對井(44)，該相對井(44)鄰近該電解質層(12)；及

於該相對井(44)內塗敷相對電極層(20)。

20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該沈積該電解質層(12)之步驟係藉由噴濺沈積及化學蒸氣沈積(CVD)之至少一者施行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線