

燃料電池用金属セパレータを低コスト化する高速連続 DLC 成膜装置

(株式会社プラズマイオンアシスト) ○鈴木 泰雄、奥田 裕

Continuous DLC Film Deposition Equipment for the Low-Cost Fuel Cell Metal Separators

○Yasuo SUZUKI, Hiroshi OKUDA

Plasma Ion Assist Co., Ltd., 117, Mouri-cho, Fushimi-ku, Kyoto-City, Kyoto, 612-8373, Japan

Titanium with corrosion resistance is used for the metal separator of fuel cells used under strong acidity. At 2030 year, a significant cost reduction of FCV is indispensable as costly as popular cars (2.5 million yen). Instead of rare and expensive titanium, the using of an inexpensive stainless or aluminum materials surface treated by DLC films with corrosion resistance and conductivity is effective. Authors showed that a Continuous DLC Films Forming Equipment using the innovative PIAD technology developed with the support of NEDO. The conductive DLC films can be formed at high speed and at low cost.

1. まえがき

強酸下で使用される燃料電池金属セパレータは、耐食性に優れたチタンが使用されているが、ネットゼロに向け、2030年にFCV車を大衆車(250万円)並みにするには大幅なコストダウンが必要である。希少・高価なチタンに代わりに、安価なステンレス、アルミ基材に置き換えるには耐食性と低接触抵抗を満たす表面処理加工が必要である。NEDOの支援を受けて革新的PIAD技術を用いて導電性DLCを高速で安価に、成膜できる連続DLC成膜装置を開発したので紹介する。

2. 高速連続DLC成膜装置

2. 1. DLC成膜技術

2. 1 (1) DLC成膜方法

DLCはスパッタ法、アークイオンプレーティング法で成膜される。いずれも固体カーボンターゲットをスパッタ、アーク蒸発させて膜を形成するので、成膜される膜はポーラス膜となり耐食性に劣る。我々が開発した高密度プラズマと高エネルギーイオン注入を組み合わせたプラズマイオン注入・成膜法でメタン、アセチレンのガスをプラズマ化して、生成されたCイオンで注入、成膜されたDLCはポーラスフリーの膜で、耐食性に優れる。プラズマイオン注入・成膜法には静電容量型と誘導結合型(ICP: Inductance Coupled Plasma)がある。高速成膜が可能なICPプラズマ源を更に改良した無誘導型アンテナICP源を用いたPIAD(Plasma Ion Assisted Deposition)によるDLC成膜方法の概念を図1に示す。

膜を400℃加熱するとDLCは導電化する。成膜速度は9 μ m/時間で極めて速い。

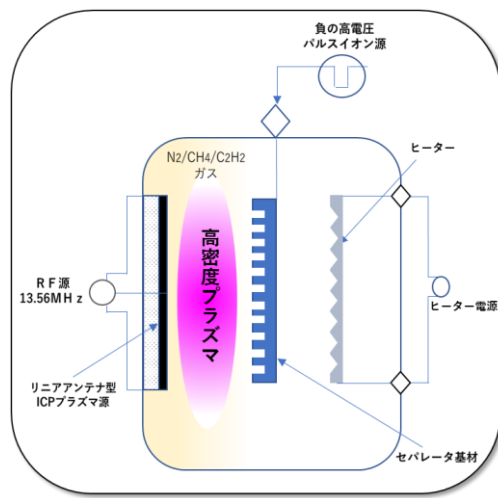


Fig. 1 Outline of DLC film formation by the PIAD method

2. 1 (2) DLCの成膜プロセス

ステンレス又はアルミ基材の表面の酸化膜をアルゴン (Ar) でスパッタさせ、表面をクリーニングする。次に高エネルギーで例えば窒素、メタン (CH₄) プラズマ中の窒素又はカーボンイオンを加速注入して基材表面にミキシング化合物を形成する。最後に低エネルギーでC⁺イオンを成膜して、高密着のDLCを形成する。400℃の高温化でDLCを成膜するとDLCは導電化する。

2. 2. 装置構成と外観

2. 2 (1) リフトツーリフト (L to L) 方式高速連続成膜装置の構成

搬送室、アルゴンクリーニング室、チタン成膜室、DLC両面成膜室 (片面にヒータ取り付け)、搬出室から構成され、各室間には差動排気室が設けられている。搬送室にはA4サイズのセパレータが4枚組みこまれたカセットが10枚セットされ、カセットがスキーのリフトのように搬送室から各室を止まることなく通過して搬出室に向かって搬送される。

A4判サイズのセパレータが、導電性DLC成膜速度9 μm/時間で4枚/分生産される。

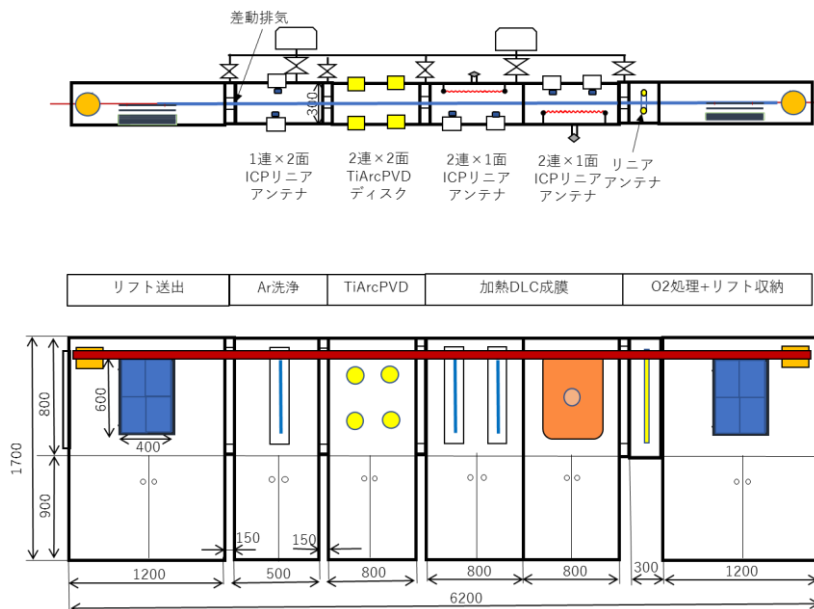


Fig 2. Structure of L to L High Speed DLC Film Forming Equipment

2. 2 (2) L t o L 装置外観



Fig 3. Outlook of L to L Equipment

3. セパレータの性能

3. 1. セパレータの接触抵抗

導電性DLCは数10nm～80nmの粒状の結晶成長した膜で粒状は剣山状になっており、無数の接点を有し、接触抵抗は $5\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。

3. 2. セパレータの耐食性

3. 2 (1) 膜の構成

DLC単独の場合150nm膜厚、チタンとDLCの2層膜の場合は100nm/50nmである。

3. 2 (2) 膜の耐食性

耐食性膜と導電性膜の耐食性を図4に示す。一般のカーボン膜は粒状膜なので粒界があること、グラファイト構造sp²richのため硫酸溶液中で、印加電圧で溶解することで耐食性にやや劣る。PIAD法で成膜された耐食性膜はsp³rich膜で耐食性に優れ、ステンレスの場合、DLC単独、Ti/DLC膜の場合の耐食電流を図4に示す。

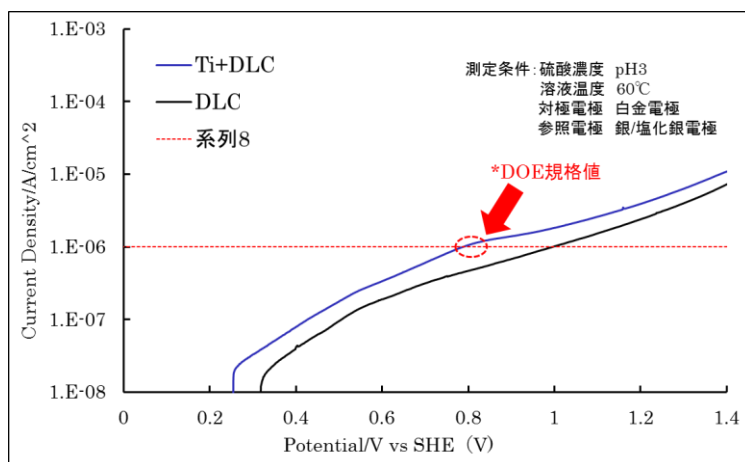


Fig. 4 Anodic polarization curve of DLC or DLC/Ti coated Stainless steel

4. 装置の性能と優位性

金属シートへの炭素膜の成膜には真空蒸着法とマグネトロンスパッタ法がある。凹型溝のある金属への成膜にはスパッタ法が採用されている。しかし凹溝に均一に成膜すること、ポーラスフリーに成膜することに課題があり、成膜速度も遅い等の問題もある。PIAD法は均一成膜で、ポーラスフリー、成膜速度が速い。コストは成膜速度に依存する。成膜速度が速いほど成膜コストは安価になる。成膜速度はスパッタ法では $1\ \mu\text{m}/\text{時間}$ で、PIAD法では5倍の $9\ \mu\text{m}/\text{時間}$ である。高速連続成膜装置では、膜厚 $150\ \text{nm}$ 、A4サイズ、 144 万枚/月で成膜コスト 50 円が期待される。表1に従来のスパッタ法とPIAD法の性能比較を示す。

Table 1 Comparison of Sputter / PIAD

方法	マグネトロンスパッタ	PIAD
媒体	固体カーボン	有機ガス($\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2$)
成膜方法	スパッタ	プラズマイオン注入
成膜温度	$\sim 400^\circ\text{C}$	$350\sim 400^\circ\text{C}$
接触抵抗	数 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	数 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
膜	グラファイト ポーラス有り 不均一	DLC ポーラスフリー 均一
成膜速度	$\sim 1\ \mu\text{m}/\text{hr}$	$9\ \mu\text{m}/\text{hr}$
コスト	高価	安価

5. まとめ

プラズマイオン注入・成膜技術によって開発された導電性DLCセパレータの接触抵抗が数 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ で、耐食性も $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下である。ICPプラズマ源により高速成膜 $9\ \mu\text{m}/\text{時間}$ が達成され、A4版サイズで導電性DLCの膜厚 $150\ \text{nm}$ で 144 万枚/月で、成膜コスト 50 円を視野に高速連続成膜装置が開発された。2030年を目標に導電性DLCステンレスに代わる導電性アルミセパレータが開発されるだろう。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成事業 JPNP10020「新エネルギー等のシーズ発掘・事業化に向けた技術研究開発事業」の結果得られたものです。