

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5378552号
(P5378552)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.			F I		
C 2 3 C	16/26	(2006.01)	C 2 3 C	16/26	
H O 1 M	8/02	(2006.01)	H O 1 M	8/02	B
C 2 3 C	16/50	(2006.01)	H O 1 M	8/02	Y
C O 1 B	31/02	(2006.01)	C 2 3 C	16/50	
H O 1 M	8/10	(2006.01)	C O 1 B	31/02	1 O 1 Z
請求項の数 13 (全 18 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2012-16256 (P2012-16256)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成24年1月30日(2012.1.30)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2013-155406 (P2013-155406A)		愛知県長久手市横道41番地の1
(43) 公開日	平成25年8月15日(2013.8.15)	(73) 特許権者	000003207
審査請求日	平成25年2月1日(2013.2.1)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100081776
			弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	伊関 崇
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	中西 和之
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 非晶質炭素膜、非晶質炭素膜の形成方法、非晶質炭素膜を備えた導電性部材および燃料電池用セパレータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素を主成分とし、水素、窒素および酸素を含む非晶質炭素膜であって、
ラザフォード後方散乱法及び弾性反跳粒子検出法によって非晶質炭素膜全体を測定した時に検出される水素が30at%以下、窒素が20at%以下および酸素が3at%以下であり、

固体NMRによって非晶質炭素膜全体を測定した時に検出される炭素量につき、該炭素の全体量を100at%としたときに、sp²混成軌道をもつ炭素量が70at%以上100at%未満であり、

窒素および酸素が膜表面側に濃化して存在し、X線光電子分光法によって表層から検出される酸素の含有率が4at%以上15at%以下、窒素の含有率が10at%以上30at%以下であることを特徴とする非晶質炭素膜。

【請求項2】

動的接触角が20°以下である請求項1に記載の非晶質炭素膜。

【請求項3】

前記表層から検出される窒素の含有率が10at%以上20at%以下である請求項1または2に記載の非晶質炭素膜。

【請求項4】

ラザフォード後方散乱法によって非晶質炭素膜全体を測定した時に検出される酸素が0.5at%以上3at%以下である請求項1～3のいずれかに記載の非晶質炭素膜。

10

20

【請求項 5】

弾性反跳粒子検出法によって非晶質炭素膜全体を測定した時に検出される水素が 15 at % 以下である請求項 1～4 のいずれかに記載の非晶質炭素膜。

【請求項 6】

基材を収容した反応容器内に、窒素ガスと、 sp^2 混成軌道をもつ炭素を含む炭素環式化合物ガスならびに sp^2 混成軌道をもつ炭素および N を含む含窒素複素環式化合物ガスから選ばれる一種以上を含む炭素含有ガスと、を含む反応ガスを導入してプラズマを生成し、該基材の表面に請求項 1～5 のいずれかに記載の非晶質炭素膜を形成するプラズマ CVD 法による非晶質炭素膜の形成方法であって、

前記非晶質炭素膜は、第一成膜工程および該第一成膜工程後の第二成膜工程を経て成膜され、

前記第二成膜工程は、前記炭素含有ガスに対する前記窒素ガスのガス流量比が、前記第一成膜工程における該ガス流量比よりも大きくなるように前記反応容器に前記反応ガスを導入して行うことを特徴とする非晶質炭素膜の形成方法。

【請求項 7】

前記第二成膜工程の前記ガス流量比は、10 以上である請求項 6 に記載の非晶質炭素膜の形成方法。

【請求項 8】

前記第二成膜工程の前記ガス流量比は、10 以上 1000 以下である請求項 7 に記載の非晶質炭素膜の形成方法。

【請求項 9】

前記反応容器に導入される前記反応ガスの流量は、被処理面の表面積あたり 100 sccm/m^2 以上である請求項 6～8 のいずれかに記載の非晶質炭素膜の形成方法。

【請求項 10】

前記炭素含有ガスは、前記含窒素複素環式化合物ガスを含む請求項 6～9 のいずれかに記載の非晶質炭素膜の形成方法。

【請求項 11】

前記含窒素複素環式化合物は、ピリジン、ピラジンおよびピロールから選ばれる一種以上である請求項 10 に記載の非晶質炭素膜の形成方法。

【請求項 12】

基材と、該基材の少なくとも一部に形成された請求項 1～5 のいずれかに記載の非晶質炭素膜と、からなることを特徴とする非晶質炭素膜を備えた導電性部材。

【請求項 13】

金属製の基材と、該基材の少なくとも電極に対向する表面を覆う非晶質炭素膜と、からなる燃料電池用セパレータであって、

前記非晶質炭素膜は、請求項 1～5 のいずれかに記載の非晶質炭素膜であることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素を主成分とし導電性を示す非晶質炭素膜およびその形成方法、ならびに、燃料電池のセパレータに代表されるような非晶質炭素膜を備えた導電性部材に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素は、埋設量がほぼ無限であり、かつ無害であることから資源問題および環境問題の面からも極めて優れた材料である。炭素材料は、原子間の結合形態が多様で、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン、グラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブといった様々な結晶構造が知られている。中でも、非晶質構造を有するダイヤモンドライクカーボン（非晶質炭素）は、高い機械強度と優れた化学安定性を有することから、各産業分野への応用が期待されている。

10

20

30

40

50

【0003】

しかし、一般的な非晶質炭素膜の電気抵抗は、半導体から絶縁体の領域にある。非晶質炭素のさらなる用途拡大のために、非晶質炭素への導電性の付与が求められている。非晶質炭素の用途の一つとして、燃料電池のセパレータが挙げられる。図5に、単セルの固体高分子型燃料電池の一例を模式的に示す。図5の左図は、積層する前のそれぞれの構成要素の配列を示し、図5の右図は、それらを積層した状態を示す。単電池1は、電解質膜1aとそれを両側から挟持する一組の電極（空気極1bおよび燃料極1c）とから構成される。セパレータ2は、複数本の凹条が形成された凹条形成面2b、2cを有する。セパレータ2は、樹脂製のセパレータ枠3に収められ、空気極1bと凹条形成面2b、燃料極1cと凹条形成面2c、がそれぞれ対向するように積層される。こうして、電極とセパレータとの間に、電極表面と凹条とで区画されたガス流路が構成され、燃料電池における反応ガスである燃料ガスおよび酸素ガスが効率よく電極表面に供給される。

10

【0004】

燃料電池では、燃料ガスと酸素ガスとが、互いに混合しないように分離したまま電極表面全体に供給される必要がある。したがって、セパレータには、ガスに対する気密性が必要である。さらに、セパレータには、反応により発生した電子を集電するとともに、複数のセルを積層させたときに隣接する単電池同士の電气的コネクタとして良好な導電性が必要とされる。また、電解質表面は強酸性を示すため、セパレータには、耐食性が要求される。

20

【0005】

そのため、セパレータの材料としては、グラファイト板材が用いられるのが一般的である。ところが、グラファイト板材は割れやすいため、グラファイト板材に複数のガス流路を形成したりその表面を平坦にしたりなどしてセパレータを生産する場合、加工性に問題がある。一方、金属材料は、導電性ととも加工性にも優れ、特に、チタンやステンレス鋼は耐食性に優れるため、セパレータの材料として使用可能である。しかしながら、耐食性に優れる金属材料は不動態化しやすいため、燃料電池の内部抵抗が増大して電圧降下を引き起こすという問題がある。そこで、金属製の基材の表面に、導電性をもつ非晶質炭素膜を被覆したセパレータが注目されつつある。

【0006】

非晶質炭素に導電性を付与する方法として、非晶質炭素に金属を添加する方法が挙げられる（特許文献1および特許文献2参照）。しかしながら、添加した金属が腐食の原因となったり、他の金属と接触して用いられると凝着の原因となったり、などして非晶質炭素が本来有する化学的安定性が損なわれる場合がある。

30

【0007】

そこで、特許文献3には、非晶質炭素の水素量や sp^2 混成軌道をもつ炭素量（ Csp^2 量）などを制御して sp^2 混成軌道をもつ炭素（ Csp^2 ）からなる構造を増加させることで、非晶質炭素膜に導電性を付与できるとの知見に基づき得られた、導電性および耐食性に優れた非晶質炭素膜が開示されている。具体的には、炭素を主成分とする非晶質炭素膜であって、0at%を越えて30at%以下の水素を含み、必要に応じて20at%以下の窒素を含み、かつ、該炭素の全体量を100at%としたときに、 Csp^2 量が70at%以上100at%未満である。この非晶質炭素膜は、全炭素に占める Csp^2 の割合が多いため π 電子の非局在化が促進されるとともに、水素の含有量が低減されているためC-H結合（ σ 結合）による分子の終端化が抑制される。その結果、この非晶質炭素膜は、高い導電性を示す。また、この非晶質炭素膜は非晶質で、単結晶グラファイトが示すような電气的な異方性がない。

40

【0008】

さらに、燃料電池のセパレータに要求される機能のひとつに、電池反応により電極にて生成する生成水をガス流路から速やかに排出して、燃料ガスおよび酸素ガスの流路を確保する機能がある。ガス流路に滞留する水は、燃料電池の発電性能の低下を招く。したがって、ガス流路の表面の濡れ性を改善することは、燃料電池の性能にとって重要である。た

50

例えば、特許文献4には、非晶質炭素膜の親水性を向上させるために、非晶質炭素膜に20at%の窒素を含有させることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2002-038268号公報

【特許文献2】特開2004-284915号公報

【特許文献3】特開2008-004540号公報

【特許文献4】特開2011-108547号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献3に記載の導電性および耐食性に優れる非晶質炭素膜は、プラズマCVD法により基材の表面に実用的な速度で成膜される。プラズマCVD法では、基材を配置した反応容器内に原料となる反応ガスを導入して放電することで反応ガスをプラズマ化させ、その分解物などを基材の表面に堆積させる。大量生産を見越した生産性向上の観点から、さらなる成膜速度の向上が求められる。プラズマCVD法において成膜速度を向上させるには、反応ガスの流量を増加させる手法が簡便である。ところが、反応ガスの流量を増加させて成膜した非晶質炭素膜は、流量だけを変更したにも関わらず、非晶質炭素膜に含まれる酸素量が増大することがわかった。これは、反応ガスを増加させたことで反応ガスの未分解成分が多くなり、非晶質炭素膜の最表面が空气中で酸化しやすい活性な状態になったためであると考えられる。酸素終端された非晶質炭素膜の表面は接触抵抗が高く、導電性の低下をもたらす。

20

【0011】

また、非晶質炭素膜の表層の組成は、膜表面の濡れ性に影響する。導電性および耐食性に優れた非晶質炭素膜の全体組成を保ちつつ、表層の組成を最適化することで、セパレータに適した濡れ性（親水性）を示す導電性部材が得られる可能性がある。

【0012】

本発明は、このような実状を鑑みてなされたものであり、導電性および親水性に優れた表面性状を有する非晶質炭素膜を提供することを課題とする。また、そのような非晶質炭素膜の形成方法、および非晶質炭素膜を備えた燃料電池用セパレータなどの導電性部材を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、炭素を主成分とし、水素を30at%以下、窒素を20at%以下および酸素を3at%以下（いずれも0at%を除く）含み、かつ、該炭素の全体量を100at%としたときに、 sp^2 混成軌道をもつ炭素量が70at%以上100at%未満である非晶質炭素膜であって、

窒素および酸素が膜表面側に濃化して存在し、X線光電子分光法によって表層から検出される酸素の含有率が4at%以上15at%以下、窒素の含有率が10at%以上30at%以下であることを特徴とする。

40

【0014】

本明細書では、 sp^2 混成軌道を作って結合する炭素を、「 sp^2 混成軌道をもつ炭素」または「 Csp^2 」と称す。同様に、 sp^3 混成軌道を作って結合する炭素を、「 sp^3 混成軌道をもつ炭素」または「 Csp^3 」と称す。

【0015】

炭素原子には、化学結合における原子軌道の違いにより、 sp 混成軌道をもつ炭素（ Csp ）、 sp^2 混成軌道をもつ炭素（ Csp^2 ）、 sp^3 混成軌道をもつ炭素（ Csp^3 ）の三種類がある。たとえば、 Csp^3 のみからなるダイヤモンドは、 σ 結合のみを形成し、 σ 電子の局在化により高い絶縁性を示す。一方、グラファイトは、 Csp^2 のみから

50

なり、 σ 結合と π 結合とを形成し、 π 電子の非局在化により高い導電性を示す。

【0016】

本発明の非晶質炭素膜は、その全体組成において Csp^2 の割合が多いため π 電子の非局在化が促進されるとともに、水素の含有量が低減されているため $C-H$ 結合（ σ 結合）による分子の終端化が抑制される。その結果、本発明の非晶質炭素膜は、高い導電性を示す。また、本発明の非晶質炭素膜は非晶質で、単結晶グラファイトが示すような電氣的な異方性がない。

【0017】

さらに、本発明の非晶質炭素膜は、その表層の組成において、酸素の含有率を適度に抑えることで、導電性および親水性を両立することが可能となる。一般的に、膜表面の酸素量が多いと接触抵抗が大きくなり導電性の低下に繋がるが、窒素の存在により導電性の低下が抑制されたものと推測される。

10

【0018】

なお、本明細書では、非晶質炭素膜の表層に含まれる酸素および窒素をX線光電子分光法（XPS）によって検出した。XPSとは、X-ray Photoelectron Spectroscopyの略で、物質の最表面から数nm以内の元素の様子を調べることができる。非晶質炭素膜の表層に含まれる酸素および窒素の含有率は、XPS装置により炭素、酸素および窒素（水素は検出不可）の分析を行い、それらの合計から含有率を原子%で算出した値である。表面からの検出深さは測定条件に依存するため、本明細書では、最表面から2～3nmの表層を測定するように測定条件を調整して行うこととする。測定方法、装置種類、条件等は、同様な結果が得られるのであれば特に制限されないが、後述の実施例に記載の条件が好適である。

20

【0019】

また、本発明の非晶質炭素膜は、プラズマCVD法により基材の表面に形成することができる。特に、本発明の非晶質炭素膜の形成方法は、基材を収容した反応容器内に、窒素ガスと、 sp^2 混成軌道をもつ炭素を含む炭素環式化合物ガスならびに sp^2 混成軌道をもつ炭素およびNを含む含窒素複素環式化合物ガスから選ばれる一種以上を含む炭素含有ガスと、を含む反応ガスを導入してプラズマを生成し、該基材の表面に上記本発明の非晶質炭素膜を形成するプラズマCVD法による非晶質炭素膜の形成方法であって、

前記非晶質炭素膜は、第一成膜工程および該第一成膜工程後の第二成膜工程を経て成膜され、

30

前記第二成膜工程は、前記炭素含有ガスに対する前記窒素ガスのガス流量比が、前記第一成膜工程における該ガス流量比よりも大きくなるように前記反応容器に前記反応ガスを導入して行うことを特徴とする。

【0020】

本発明の非晶質炭素膜の形成方法によれば、 Csp^2 を含む炭素含有ガスを原料として用いることにより、全炭素に占める Csp^2 の割合が70at%以上であるとともに水素の含有量が少ない非晶質炭素膜を容易に成膜することができる。さらに、一連の非晶質炭素膜成膜工程を二工程に分け、炭素含有ガスに対する窒素ガスのガス流量比を変更することで、成膜後に起こりうる空気中での酸化を抑制するとともに、接触抵抗が小さく親水性の高い表面を有する表面部を形成することができる。第二成膜工程にて相対的に窒素ガスの多い雰囲気中で成膜されるため、非晶質炭素膜の表面側における窒素の存在量が増加する。表層の窒素が増加することによる酸化低減のメカニズムは、次のように推測される。第二成膜工程では、第一成膜工程と比較して相対的に窒素ガスの割合が多い雰囲気中で成膜されることで、有機的な未分解の炭素含有ガスが非晶質炭素膜の最表面に付着することが抑制される。それと同時に、非晶質炭素膜の最表面に生成する炭素ラジカル（ $C\cdot$ ）がNで置換されて $C-N$ 結合を形成する。その結果、非晶質炭素膜の最表面が酸素と接触しても、酸素との結合すなわち酸化が抑制されるものと推察される。

40

【0021】

また、本発明の非晶質炭素膜は、導電性部材、特に、燃料電池のセパレータとして好適

50

である。すなわち、本発明の導電性部材は、基材と、該基材の少なくとも一部に形成された上記本発明の非晶質炭素膜と、からなることを特徴とする。

【0022】

また、本発明の燃料電池用セパレータは、金属製の基材と、該基材の少なくとも電極に対向する表面を覆う非晶質炭素膜と、からなる燃料電池用セパレータであって、

前記非晶質炭素膜は、上記本発明の非晶質炭素膜であることを特徴とする。

【0023】

本発明の導電性部材は、上記本発明の非晶質炭素膜を備える。したがって、本発明の導電性部材は、高い導電性ととともに優れた排水性が要求される燃料電池用セパレータなどの部材に好適である。

【発明の効果】

【0024】

本発明の非晶質炭素膜は、導電性および親水性を両立し、特に、燃料電池用セパレータ等に適した表面性状を示す。また、こうした非晶質炭素膜を本発明の非晶質炭素膜の形成方法により、容易に作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】非晶質炭素膜の ^{13}C NMRスペクトルの一例である。

【図2】直流プラズマCVD成膜装置の概略図である。

【図3】濡れ性を示す指標である接触角を示す説明図である。

【図4】導電性部材とカーボンペーパーとの接触抵抗を測定するための装置構成を模式的に示す断面図である。

【図5】単セルの固体高分子型燃料電池の一例を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

次に、実施形態を挙げ、本発明の非晶質炭素膜、非晶質炭素膜の形成方法、非晶質炭素膜を備えた導電性部材および燃料電池用セパレータをより詳しく説明する。

【0027】

＜非晶質炭素膜＞

本発明の非晶質炭素膜は、主として炭素(C)、水素(H)、窒素(N)および酸素(O)を含むが、NおよびOは膜表面側に濃化して存在するため、膜厚方向の濃度分布は全体的に均一ではない。以下の説明では、非晶質炭素膜の全体組成と、非晶質炭素膜の表層の組成と、に分けて説明する。なお、以下に記載の含有量は、特に断らない限り、非晶質炭素膜全体を100at%としたときの値である。

【0028】

本発明の非晶質炭素膜は、Cを主成分とし、Hを30at%以下、Nを20at%以下およびOを3at%以下(いずれも0at%を除く)含み、かつ、Cの全体量を100at%としたときに、 sp^2 混成軌道をもつ炭素量(Csp^2 量)が70at%以上100at%未満である。

【0029】

Csp^2 、 Csp^3 の定量法としては、たとえば、ラマン散乱法、赤外分光法(FT-IR)、X線光電子分光法(XPS)等が挙げられる。たとえば、可視光源を用いたラマン散乱法を用い、 1580cm^{-1} 付近のGバンドと 1350cm^{-1} 付近のDバンドとの強度比「 $\text{I(D)}/\text{I(G)}$ 」から、 Csp^2 、 Csp^3 の量比を求めるといった手法が紹介されている。ところが、最近の研究では、Dバンドにおける Csp^3 の感度は Csp^2 の感度の $1/50 \sim 1/260$ であることがわかっている(「MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING R-REPORTS 37 (4-6) p.129 2002」)。よって、ラマン散乱法では、 Csp^3 の量を議論することはできない。また、FT-IRでは、 2900cm^{-1} 付近のC-H結合を定性的に評価することはできるが、 Csp^2 、 Csp^3 の定量化はできないというのが一般的な解釈である(「Applied Physics Letters 60 p.2089 1992」)。また、XPSでは

10

20

30

40

50

、C 1 s の結合エネルギーからC = C 結合、C - C 結合をピーク分離することにより、C s p ²、C s p ³ の仮の量比を求められなくはない。しかし、上記二つの結合エネルギーの差は小さく、多くはモノモーダルなピークであることから、ピーク分離は多分に恣意的にならざるを得ない。また、X P S の分析領域は、光電子の脱出可能な数nm程度の最表面に限られている。最表面は、未結合手や酸化の影響を受け易いため、最表面の構造は内部の構造と異なる。このため、最表面の構造をもって膜全体の構造を特定することには大きな問題がある。内部構造を知るために、アルゴンイオンのスパッタリング処理を行いながら、その場でX P S スペクトルを得る手法もある。しかし、イオンボンバードにより内部構造が変質することとなり、この手法を用いたとしても必ずしも真の姿が捉えられるわけではない。

10

【0030】

このように、上記方法では、C s p ²、C s p ³ を正確に定量することはできない。したがって、本明細書では、C s p ²、C s p ³ の定量法として、多くの有機材料や無機材料などの構造規定において最も定量性の高い核磁気共鳴法（NMR）を採用する。C s p ² 量、C s p ³ 量の測定には、固体NMRで定量性のあるマジックアングルスピンングを行う高出力デカップリング法（H D - M A S）を用いた。図1に、非晶質炭素膜の¹³C NMRスペクトルの一例を示す。図1に示すように、130ppm付近、30ppm付近に、それぞれC s p ²、C s p ³ に起因するピークが見られる。それぞれのピークとベースラインとにより囲まれる部分の面積比から、全炭素におけるC s p ²、C s p ³ の含有割合を算出した。

20

【0031】

上記のようにして算出された本発明の非晶質炭素膜のC s p ² 量は、全炭素量を100at%とした場合の70at%以上100at%未満である。C s p ² 量が70at%以上であれば、π電子の非局在化が促進され非晶質炭素膜は高い導電性を示す。ただし、C s p ² 量が100at%であると、導電性は有するものの粉末状となり、緻密な膜が得られない。本発明の非晶質炭素膜のC s p ² 量は、75at%以上、80at%以上、85at%以上さらには90at%以上、また、99.5at%以下さらには99at%以下であるのが好ましい。なお、本発明の非晶質炭素膜を構成する炭素は、C s p ² とC s p ³ との二種類であると考えられる。したがって、本発明の非晶質炭素膜のC s p ³ 量は、全炭素量を100at%とした場合の30at%以下（0at%を除く）となる。

30

【0032】

なお、本発明の非晶質炭素膜のようにC s p ² 量が70at%以上の非晶質炭素膜は、C s p ² を含む炭素環式化合物ガスならびにC s p ² と窒素とを含む複素環式化合物ガスから選ばれる一種以上を含む反応ガスを原料として用いたプラズマCVD法により成膜が可能である。C s p ² を含まない化合物のガスを原料として用いても、C s p ² 量が70at%以上の非晶質炭素膜を形成するのは困難である。

【0033】

本発明の非晶質炭素膜のH含有量は、30at%以下（0at%を除く）である。H含有量を低減することで、C - H 結合（σ結合）による分子の終端化が抑制されるためπ電子が増加し、高い導電性を示す。したがって、本発明の非晶質炭素膜のH含有量が少なくなる程、導電性の向上効果が高くなる。また、C - H 結合は、非晶質炭素膜の表面の親水性にも影響する。C - H 結合が多くなると親水性が低減されて膜表面と液滴の接線との成す角で表される接触角θ（図3）が大きくなる。そのため、H含有量は、25at%以下、20at%以下、18at%以下、15at%以下さらには13at%以下であるのが好ましい。また、H含有量は、少なくなるほど導電性および親水性が高くなるが、敢えて下限値を規定するならば3at%以上、5at%以上さらには10at%以上であってもよい。

40

【0034】

本発明の非晶質炭素膜のN含有量は、20at%以下（0at%を除く）である。N含有量が多いと、C ≡ N 結合の形成により分子の終端化が促進されるため、N含有量は20

50

a t %以下に抑える。本発明の非晶質炭素膜のN含有量は、2 a t %以上、3 a t %以上さらには4 a t %以上、また、20 a t %未満、18 a t %以下、15 a t %以下さらには11 a t %以下であるのが好ましい。

【0035】

本発明の非晶質炭素膜のO含有量は、3 a t %以下（0 a t %を除く）である。過剰な酸素は、導電性を低下させるため、非晶質炭素膜の形成時に積極的に原料として導入すべきものではない。非晶質炭素膜に含まれるOは、非晶質炭素膜の形成時に不可避免的に混入する酸素ガスなどに起因するものおよび非晶質炭素膜表面の不可避な酸化に起因するものである。O含有量は、2.5 a t %以下、2 a t %以下さらには1.5 a t %以下であるのが好ましい。また、O含有量の下限に特に限定はないが、敢えて規定するのであれば、0.3 a t %以上さらには0.5 a t %以上であるのが好ましい。

10

【0036】

本発明の非晶質炭素膜は、導電性および親水性に悪影響を及ぼさない範囲であれば、他の添加元素を含んでいてもよい。たとえば、非晶質炭素膜と基材との密着性の向上を目的としての珪素（Si）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、等が挙げられる。これらの添加元素の含有量は、5 a t %以下、3 a t %以下さらには1 a t %以下に抑えるのが好ましい。

【0037】

本発明の非晶質炭素膜は、XPSによってその表層から検出されるOの含有率が4 a t %以上15 a t %以下、Nの含有率が10 a t %以上30 a t %以下である。すなわち、ここで規定するOおよびNの含有量は、XPSにより測定可能な非晶質炭素膜の表層のみに含まれるOおよびNの含有率であって、その表層を100 a t %（ただしHを除く）としたときの値である。

20

【0038】

本発明の非晶質炭素膜は、膜表面側にOおよびNが濃化して存在する。つまり、XPSにより得られる表層におけるOおよびNの含有率は、非晶質炭素膜全体に含まれるOおよびNの含有割合よりも大きくなる。

【0039】

Oは、非晶質炭素膜の表面の親水性を高める元素であるが、接触抵抗を大きくする元素でもある。O含有率を4 a t %以上とすることで、優れた親水性（たとえば接触角 θ が20°以下）を示す。しかし、接触抵抗の低減の観点から、O含有量を15 a t %以下に抑える。O含有量が15 a t %を越えると、表層のN含有率を高めても十分な接触抵抗が得られにくい。好ましいO含有率は、4.5 a t %以上さらには5 a t %以上、また、13 a t %以下さらには11 a t %以下である。

30

【0040】

Nは、非晶質炭素膜の導電性に関与し、特に、膜表面の酸化により増大する接触抵抗を補う。そのため、N含有量を10 a t %以上、好ましくは11 a t %以上、12 a t %以上さらに好ましくは13 a t %以上とする。しかし、N含有率が過剰であると、C≡N結合の形成により分子の終端化が促進されるため、N含有率は30 a t %以下に抑える。好ましいN含有率は、25 a t %以下、20 a t %未満、19 a t %以下さらには18 a t %以下である。

40

【0041】

本発明は、炭素を主成分とする非晶質の炭素膜である。このことは、本発明の非晶質炭素膜を粉末状にしてX線回折（XRD）測定を行うことで確認できる。XRD測定によれば、結晶の存在を示す先鋭な回折ピークは検出されず、グラファイトの（002）面に相当する回折ピークは、ブロードなハローパターンとなる。

【0042】

このとき、ブラッグの式から算出された（002）面の平均面間隔が0.34～0.50 nmであるのが好ましい。（002）面の平均面間隔が0.50 nm以下であれば、面間隔が狭くなることにより、面間での π 電子の相互作用が増大するとともに、導電性が向

50

上する。なお、グラファイトの(002)面の平均面間隔は、0.34nmである。

【0043】

本発明の非晶質炭素膜は、全体組成および表層の組成を上記範囲としたことで、高い導電性を示す。本発明の非晶質炭素膜の導電性は、特に限定されるものではないが、体積抵抗率が $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下さらには $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるのが好ましい。また、接触抵抗が $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下さらには $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であるのが好ましい。

【0044】

さらに、本発明の非晶質炭素膜の親水性について規定するのであれば、接触角 θ が 20° 以下、 18° 以下さらには 16° 以下であるのが好ましい。接触角 θ が 20° 以下であれば、親水性が高く排水性に優れる。

【0045】

＜非晶質炭素膜の形成方法＞

本発明の非晶質炭素膜は、プラズマCVD法、イオンプレーティング法、スパッタリング法など、既に公知のCVD法、PVD法により形成することができる。しかし、スパッタリング法に代表されるように、PVD法では成膜に指向性がある。よって、均一に成膜するためには、装置内に複数のターゲットを配置したり、成膜対象となる基材を回転させたりすることが必要となる。その結果、成膜装置の構造が複雑化し、高価になる。また、基材の形状によっては成膜し難い場合がある。一方、プラズマCVD法は、反応ガスにより成膜するため、基材の形状に関わらず均一に成膜することができる。また、成膜装置の構造も単純で安価である。

【0046】

プラズマCVD法により本発明の非晶質炭素膜を形成する場合、まず、真空容器内に基材を配置して、反応ガスおよびキャリアガスを導入する。次いで、放電によりプラズマを生成させて、基材に付着させればよい。ただし、本発明の非晶質炭素膜のように、全炭素に占める Csp^2 の割合が多いとともに水素の含有量が少ない非晶質炭素膜を成膜するためには、後に詳説するような反応ガスを選択して用いる必要がある。

【0047】

プラズマCVD法には、たとえば、高周波放電を利用する高周波プラズマCVD法、マイクロ波放電を利用するマイクロ波プラズマCVD、直流放電を利用する直流プラズマCVD法がある。なかでも、直流プラズマCVD法が好適である。直流プラズマCVD法によれば、成膜装置を真空炉と直流電源とから構成すればよく、様々な形状の基材に対して容易に成膜できる。

【0048】

以下、プラズマCVD法を用いた好適な態様として、本発明の非晶質炭素膜の形成方法を説明する。本発明の非晶質炭素膜の形成方法は、基材を収容した反応容器内に、窒素ガスと、 Csp^2 を含む炭素環式化合物ガスならびに Csp^2 およびNを含む含窒素複素環式化合物ガスから選ばれる一種以上を含む炭素含有ガスと、を含む反応ガスを導入してプラズマを生成し、基材の表面に本発明の非晶質炭素膜を形成する。特に、本発明の非晶質炭素膜は、第一成膜工程および該第一成膜工程後の第二成膜工程を経て成膜され、第二成膜工程は、炭素含有ガスに対する窒素ガスのガス流量比が、第一成膜工程におけるガス流量比よりも大きくなるように反応容器に反応ガスを導入して行う。なお、この方法は、後述する本発明の導電性部材および燃料電池用セパレータの製造方法としても把握することができる。

【0049】

基材には、金属、半導体、セラミックス、樹脂などから選ばれる材料を用いればよい。たとえば、鉄または炭素鋼、合金鋼、鋳鉄などの鉄系合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金、チタンまたはチタン合金、銅または銅合金などの金属製基材、珪素などの半金属製基材、超鋼、シリカ、アルミナ、炭化珪素などのセラミックス製基材、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂製基材などが挙げられる。なお、導電性の低い基材に対しては、非晶質炭素膜の形成前に、前処理として導電性を付与する処理

10

20

30

40

50

を行うとよい。

【0050】

また、基材と非晶質炭素膜との密着性を向上させるという観点から、基材の表面に、予めイオン衝撃法による凹凸形成処理を施しておくともよい。具体的には、まず、容器内に基材を設置し、容器内のガスを排気して所定のガス圧とする。次に、凹凸形成用ガスの希ガスを容器内に導入する。次に、グロー放電またはイオンビームによりイオン衝撃を行い、基材の表面に凹凸を形成する。また、基材の表面に、均一で微細な凹凸を形成するため、凹凸形成処理の前に、窒化処理を施しておくともよい。窒化処理の方法としては、たとえば、ガス窒化法、塩浴窒化法、イオン窒化法がある。

【0051】

反応ガスは、窒素ガスと炭素含有ガスとを含む。炭素含有ガスは、 Csp^2 を含む炭素環式化合物ガスならびに Csp^2 およびNを含む含窒素複素環式化合物ガスから選ばれる一種以上を含む。ここで、「炭素環式化合物」とは、環を形成する原子がすべて炭素原子である環式化合物である。また、これに対して「複素環式化合物」とは、2種またはそれ以上の原子から環が構成されている環式化合物である。 Csp^2 を含む炭素環式化合物、言い換えれば、炭素-炭素二重結合をもつ炭素環式化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびナフタレン等の芳香族炭化水素化合物、アニリン、アゾベンゼン等のNを含む芳香族化合物、シクロヘキセン等が挙げられる。また、 Csp^2 とともにNを含む含窒素複素環式化合物としては、炭素と窒素とから環が構成されているピリジン、ピラジン、ピロール、イミダゾールおよびピラゾール等が挙げられる。炭素含有ガスは、これらから選ばれる一種以上であればよい。これらのうちで炭素含有ガスとして特に好ましいのは、原料としての安定性、安定的なプラズマ放電が可能になる、という観点から、含窒素複素環式化合物ガス、特にピリジンである。

【0052】

また、反応ガスは、上記以外のガスを含んでもよい。たとえば、珪素を含む非晶質炭素膜を形成する場合には、フェニルシラン、フェニルメチルシラン等のSiを含む芳香族化合物ガスを用いるほか、 $Si(CH_3)_4$ [TMS]、 $Si(CH_3)_3H$ 、 $Si(CH_3)_2H_2$ 、 $Si(CH_3)H_3$ 、 SiH_4 、 $SiCl_4$ 、 SiH_2F_4 等の珪素化合物ガスを用いてもよい。また、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等の窒素化合物ガスを用いてもよい。これらの化合物ガスには炭素を含まないものもあるが、後述のガス流量比の算出においては、上記した必須の環式化合物ガスとともに炭素含有ガスの成分に含めればよい。

【0053】

反応容器に導入される反応ガスのガス流量に特に限定はないが、被処理面の表面積 (m^2) あたりの流量 ($sccm$: standard cc/minであり、標準状態 (1気圧0℃) における1分当たりの体積を示す) で表した場合に $100 sccm/m^2$ 以上であるのが望ましく、さらに望ましくは、 $250 sccm/m^2$ 以上さらには $500 sccm/m^2$ 以上である。本発明の非晶質炭素膜の形成方法は、特に、反応ガスのガス流量が多く高速成膜が行われた非晶質炭素膜に対して膜表面の酸化抑制効果を発揮するからである。なお、被処理面とは、基材の表面積だけでなく、基材とともに陰極を構成し、非晶質炭素膜が積極的に形成される治具の表面積も含まれる。なお、反応ガスに含まれる窒素ガスと炭素含有ガスとの比率については、後述する。

【0054】

また、反応ガスとともに、キャリアガスを導入してもよい。キャリアガスを使用する場合には、反応ガスおよびキャリアガスにより反応容器内の成膜雰囲気形成される。キャリアガスとしては、水素ガスおよび/またはアルゴンガス等を用いればよい。キャリアガスのガス流量を規定するのであれば、 $1 \sim 1000 sccm/m^2$ さらには $5 \sim 500 sccm/m^2$ 以上が望ましい。また、反応ガスのガス流量に対する比で規定するのであれば、(反応ガスのガス流量) : (キャリアガスのガス流量) が $1 : 0.1 \sim 1 : 100$ さらには $1 : 0.5 \sim 1 : 50$ であるのが望ましい。

【0055】

反応容器内の圧力は、1 Pa 以上 1300 Pa 以下とするとよい。3 Pa 以上 800 Pa 以下さらには 5 Pa 以上 100 Pa 以下とすると好適である。成膜圧力を高くすると、反応ガスの濃度が高くなり、成膜速度が速くなる。

【0056】

放電の際の電圧に特に限定はないが、1000 V 以上、1500 V 以上さらには 2000 V 以上が望ましい。1000 V 以上の高電圧であれば、成膜温度が 300～600℃程度であっても、反応ガスの分解が進みやすく、非晶質炭素膜に含まれる水素の含有量が低減される。また、このような条件で作製された非晶質炭素膜は、硬く緻密で欠陥が少ない。ただし、成膜温度が 500℃以上の高温であれば、1000 V 未満であっても反応ガスの分解は進みやすくなる。ここでの成膜温度は、成膜中の基板表面の温度である。

10

【0057】

なお、上述した反応ガスのガス流量、キャリアガスのガス流量、圧力、成膜温度および電圧などの範囲は、次に説明する第一成膜工程および第二成膜工程に共通して好適な範囲である。なお、実施例では、後述のガス流量比を除き、これらの条件を第一成膜工程と第二成膜工程とで同じ条件にして行っただが、異なる条件にしてもよい。

【0058】

本発明の非晶質炭素膜の形成方法では、前述した通り、第一成膜工程および該第一成膜工程後の第二成膜工程を経て非晶質炭素膜が成膜される。第二成膜工程は、炭素含有ガスに対する窒素ガスのガス流量比が、第一成膜工程におけるガス流量比よりも大きくなるように反応容器に反応ガスを導入して行う。

20

【0059】

第一成膜工程および第二成膜工程における炭素含有ガスに対する窒素ガスのガス流量比（窒素ガスの流量／炭素含有ガスの流量＝ F_r ）に特に限定はない。第一成膜工程における流量比 F_r^1 と第二成膜工程における流量比 F_r^2 とが、 $F_r^1 < F_r^2$ の関係にあればよい。第一成膜工程における流量比 F_r^1 を敢えて規定するのであれば、0.1 以上 50 以下 0.5 以上 10 以下さらには 0.8 以上 2 以下が望ましい。また、第二成膜工程における流量比 F_r^2 は、表層の N 含有率を所定の範囲とする観点から、10 以上とするのが望ましく、さらに望ましくは 25 以上である。 F_r^2 の上限に特に限定はなく、窒素ガスのみで第二成膜工程を行ってもよいが、表層の成膜速度を上げるために 1000 以下さらには 500 以下が望ましく、さらに望ましくは 200 以下である。

30

【0060】

第一成膜工程から第二成膜工程へと移行する際に、流量比を F_r^1 から F_r^2 へと切り替える必要がある。流量比 F_r^1 のもとで放電開始し、所定時間経過後に放電を一旦停止させて第一成膜工程を終えた後、流量比 F_r^2 で反応ガス等を反応容器に導入し、その後再び電圧を印加して第二成膜工程を行うとよい。あるいは、第一成膜工程から引き続き放電させたままの状態では炭素含有ガスの流量を直ちに減少させて第二成膜工程を開始してもよい。

【0061】

第一成膜工程および第二成膜工程の成膜時間は、非晶質炭素膜の膜厚に応じて適宜選択すればよい。非晶質炭素膜の全体組成および XPS により測定される表層の組成が上記範囲に含まれるように適宜調整すればよい。たとえば、第一成膜工程の成膜時間を T^1 、第二成膜工程の成膜時間を T^2 としたときに、 $T^2 / (T^1 + T^2)$ が 0.01～0.95 さらには 0.05～0.5 となるようにするのが望ましい。なお、第二成膜工程において形成される非晶質炭素膜の表面部の厚さに特に限定はないため、XPS により測定される表層の厚さと、第二成膜工程において形成される表面部の厚さとは、必ずしも一致しない。敢えて規定するのであれば、第二成膜工程において形成される非晶質炭素膜の表面部の厚さは、1～5 nm さらには 2～3 nm であるのが好ましい。

40

【0062】

<非晶質炭素膜を備えた導電性部材>

50

本発明の導電性部材は、基材と、該基材の少なくとも一部に形成された上記本発明の非晶質炭素膜と、からなる。

【0063】

基材については、＜非晶質炭素膜の形成方法＞の欄で既に述べた通りである。非晶質炭素膜は、導電性をもたない基材の表面に形成することで非晶質炭素膜が形成された部分に導電性をもたせる、あるいは、導電性を有する基材の表面に形成することにより基材が有する導電性を阻害することなく基材に耐食性、耐摩耗性、固体潤滑性などを付与する、ことが可能である。たとえば、本発明の導電性部材は、非晶質炭素膜が有する導電性と親水性とを活かし、後に詳説する燃料電池用セパレータの他、各種二次電池用電極材料などに用いることができる。

10

【0064】

＜燃料電池用セパレータ＞

本発明の燃料電池用セパレータは、金属製の基材と、基材の少なくとも電極に対向する表面を覆う非晶質炭素膜と、からなる。燃料電池のセパレータは、通常、固体電解質に積層された電極に一部が接触する表面を有し、電極との間にガス流路を区画形成する。上記本発明の非晶質炭素膜が、金属製の基材の表面に被覆されることで、燃料電池用セパレータとして必要とされる導電性および排水性が発揮される。

【0065】

本発明の燃料電池用セパレータは、一般的な燃料電池に適用可能である。一般的な燃料電池は、固体電解質とそれを両側から挟持する一対の電極とから構成される単電池をもつ。電極は、金属触媒を担持した炭素粉末を主成分とし高分子電解質膜の表面に形成される触媒層と、この触媒層の外面に位置し通気性および導電性をもつガス拡散層と、からなる。触媒層を構成する炭素粉末には、白金、ニッケル、パラジウム等の触媒が担持されている。また、ガス拡散層としては、カーボン繊維を用いた織布（カーボンクロス）や不織布（カーボンペーパー）が通常用いられる。

20

【0066】

セパレータの基材は、導電性を有する低電気抵抗（体積抵抗率で $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下程度）の金属材料からなるのが好ましい。また、耐食性の高い金属材料からなるのが好ましい。さらに、ガスを透過させ難い材質であるとよい。金属材料として具体的には、純チタンまたはチタン合金、アルミニウムまたはアルミニウム合金、銅または銅合金、ステンレス鋼、高速度鋼、ニッケル合金等が挙げられる。基材の形状は、燃料電池の仕様に応じて適宜選択すればよい。

30

【0067】

基材に被覆される非晶質炭素膜としては、既に説明した本発明の非晶質炭素膜を用いるのがよく、導電性ととともに排水性にも優れたセパレータが構成される。

【0068】

また、非晶質炭素膜の膜厚に特に限定はないが、厚膜である方が高い非晶質炭素が本来有する耐食性が発揮される。したがって、非晶質炭素膜の膜厚は、1 nm 以上さらには 10 nm 以上とするのが好ましい。しかしながら、非晶質炭素膜は硬質であるため、厚くなる程、剥離や亀裂の発生が生じることがあるため、膜厚を 20 μm 以下さらには 10 μm 以下とするのが好ましい。

40

【0069】

以上、本発明の非晶質炭素膜、非晶質炭素膜の形成方法、非晶質炭素膜を備えた導電性部材および燃料電池用セパレータの実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。たとえば、本発明の燃料電池用セパレータにおける非晶質硬質炭素膜の態様、被覆箇所、およびセパレータの形状などについては、適宜採用することができる。

【実施例】

【0070】

上記実施形態に基づいて、基材の表面に種々の非晶質炭素膜を成膜して導電性部材を作

50

製した。はじめに、導電性部材の作製に用いた直流プラズマCVD成膜装置（「PCVD成膜装置」と略記）と非晶質炭素膜の成膜手順を、図2を用いて説明する。

【0071】

＜PCVD成膜装置および非晶質炭素膜成膜手順＞

図2に示すように、PCVD成膜装置9は、ステンレス鋼製のチャンバー90と、基台91と、ガス導入管92と、ガス導出管93とを備える。ガス導入管92は、バルブ（図略）を介して各種ガスボンベ（図略）に接続される。ガス導出管93は、バルブ（図略）を介してロータリーポンプ（図略）および拡散ポンプ（図略）に接続される。

【0072】

基材100は、チャンバー90内に設置された基台91の上に配置される。基材100を配置したら、チャンバー90を密閉し、ガス導出管93に接続されたロータリーポンプおよび拡散ポンプにより、チャンバー90内のガスを排気する。

10

【0073】

基材100に非晶質炭素膜を形成する際には、はじめに、チャンバー90内にガス導入管92から水素ガスとアルゴンガスとを導入する。以下の実施例等では、水素ガスを200 sccm/m²、アルゴンガスを200 sccm/m²導入し、ガス圧を11 Paとした。その後、チャンバー90の内側に設けたステンレス鋼製陽極板94と基台91との間に直流電圧を印加すると、放電が開始する。以下の実施例等では、3000 Vの直流電圧を印加し、イオン衝撃により基材100の温度を所定の成膜温度まで昇温させた。

【0074】

20

また、非晶質炭素膜を成膜する成膜工程においては、ガス導入管92から、前述のガス流量の水素ガスおよびアルゴンガスに加え、反応ガスとして窒素（N₂）ガスおよびピリジンガスを所定のガス流量で導入し、ガス圧を11 Paとした。その後、チャンバー90の内側に設けたステンレス鋼製陽極板94と基台91との間に3000 V（電流：1 A）の電力を印加すると、放電95が開始し、基材100の表面に非晶質炭素膜が形成されはじめた。

【0075】

なお、キャリアガスおよび反応ガスのガス流量は、被成膜面1 m²当たりのガス流量（sccm）である。被成膜面の面積は、基材の表面積および基台100の表面積の合計とした。

30

【0076】

＜導電性部材の作製＞

上記の手順で、一回の成膜処理で1枚の基材（純チタン板：100 mm×250 mm厚さ0.1 mm）に組成の異なる非晶質炭素膜を成膜し、導電性部材#01～#04および#C1～#C3を作製した。ただし、導電性部材#01～#04の作製において、非晶質炭素膜を形成する一連の成膜工程は、ピリジンガスに対する窒素ガスのガス流量比のみを変更して行う二工程（工程1および工程2）に分けて行った。以下に工程1および工程2を説明する。

【0077】

（工程1）ピリジンガスに対する窒素ガスのガス流量比（N₂ガス流量／ピリジンガス流量）が表1に記載の所定のガス流量比となるように調整して、表1に記載の所定のガス流量で反応ガスをチャンバー90へ導入した。その後、ステンレス鋼製陽極板94と基台91との間に電力を印加し、放電を開始させた。

40

【0078】

（工程2）工程1の放電開始から所定の時間の経過後、電力の印加を一旦停止した。次に、N₂ガス流量／ピリジンガス流量が表1に記載の所定のガス流量比となるように調整して、表1に記載の所定のガス流量で反応ガスをチャンバー90へ導入した。その後、ステンレス鋼製陽極板94と基台91との間に電力を印加し、放電を開始させた。工程2の成膜時間は、工程2において形成される表面部が2～3 nmとなるように制御した。

【0079】

50

【表 1】

導電性 部材 No.	反応ガス			成膜温度	成膜速度
	ガス流量	窒素ガス／ピリジンガス			
	sccm/m ²	工程1	工程2	℃	nm／分
#C1	50	8		400	15
#C2	500	1.7		400	150
#C3	500	1.7		560	200
#01	500	1.7	30	560	220
#02	500	1.7	50	560	220
#03	1000	1.7	100	570	280
#04	1000	1	100	570	350

【0080】

表1の「成膜温度」は、成膜終了時に放射温度計を用いて測定した導電性部材の温度であるが、成膜中の基材の表面温度と同等である。また、「成膜速度」は、得られた導電性部材の非晶質炭素膜の膜厚の実測値を成膜時間で割って算出した。膜厚は、導電性部材について走査型顕微鏡（SEM）による断面観察を行い、複数箇所の膜厚を測定し、その平均値とした。成膜時間は、成膜工程（二工程で行った場合は工程1および工程2）において成膜に要した時間の合計とした。

【0081】

＜評価＞

以下の手順で非晶質炭素膜の組成、接触抵抗および接触角を測定し、組成に対する導電性および親水性を評価した。

【0082】

＜組成分析＞

各導電性部材の非晶質炭素膜の膜組成の測定結果を表2に示した。非晶質炭素膜全体のC、N及びO含有量は、ラザフォード後方散乱法（RBS）により定量した。また、非晶質炭素膜全体のH含有量は、弾性反跳粒子検出法（ERDA）により定量した。ERDAは、2 MeVのヘリウムイオンビームを膜表面に照射して、膜からはじき出される水素を半導体検出器により検出し、膜中の水素濃度を測定する方法である。また、Csp²量およびCsp³量は、既に詳説したNMRスペクトルにより定量した。

【0083】

また、非晶質炭素膜の表層の組成は、アルバック・ファイ株式会社製XPS装置“Quanta SXM”を用い、下記の条件で行った。この条件により、非晶質炭素膜の最表面から2 nmまでの深さの表層の組成を測定した。

【0084】

X線源 : 単色化AlK α
 光電子取出角 : 45°
 分析領域 : 約200 μ m ϕ
 パスエネルギー : 26 eV
 エネルギーステップ : 0.1 eV

なお、XPSによりHは検出されないが、C、NおよびO以外の元素はほとんど存在しないため、C量、N量およびO量の合計を100としたときの各元素の含有率が原子個数%（at%）で得られた。測定結果を表2に示した。

【0085】

＜接触角の測定＞

各導電性部材に形成された非晶質炭素膜に対して、濡れ性を示す指標である接触角を測

定した。図 3 に、接触角 θ を示した。接触角の測定は、燃料電池セル内におけるガス拡散層からの水の排出を模擬するために、液滴を所定の高さから膜表面に落下させて動的な要素を加えて行った。具体的には、水平にした非晶質炭素膜の膜表面に対して鉛直上方から水滴を落下させた。落下距離を 35 mm、液量を 2 μ L とした。水滴を落下させてから 1 秒後の接触角 θ (図 3) を接触角計 (協和界面科学株式会社製 Dropmaster 700) を用いて測定した。結果を表 2 に示した。

【0086】

＜接触抵抗の測定＞

各導電性部材と、燃料電池用セパレータにおいてガス拡散層を構成するカーボンペーパーと、の接触抵抗を測定した。

【0087】

接触抵抗の測定は、図 4 に示すように、導電性部材 10 の非晶質炭素膜上にカーボンペーパー 31 を載置し、2 枚の銅板 32 により挟持した。銅板 32 は、導電性部材 10 およびカーボンペーパー 31 に接触する接触面が金めっきされたものを用いた。このとき、導電性部材 10 の非晶質炭素膜とカーボンペーパー 31 とが接触する接触面の面積は、2 cm $\times$ 2 cm であった。2 枚の銅板 32 には、ロードセルにより 1.47 MPa の荷重が、接触面に対して垂直に負荷された。この状態で、2 枚の銅板 32 の間に低電流 DC 電源により 1 A の直流電流を流した。荷重負荷の開始から 60 秒後における導電性部材 10 とカーボンペーパー 31 との電位差を測定して電気抵抗値を算出し、これを接触抵抗値とした。測定結果を表 2 に示した。

【0088】

【表 2】

導電性 部材 No.	膜全体組成 (at%)				炭素中の割合		膜表層組成 (at%)			接触抵抗 m Ω ·cm 2	動的 接触角 °
	C	N	H	O	Csp 2	Csp 3	C	N	O		
#C1	80	6	14	0	99	1	89	9	2	3	63
#C2	72	6	18	4	90	10	74	8	18	60	45
#C3	74	8	14	4	95	5	73	9	16	25	38
#01	78	10	11	1	96	4	78	12	10	6	13
#02	78	10	11	1	96	4	82	13	5	5	15
#03	78	8	13	1	93	7	76	17	7	5	15
#04	79	5	14	2	91	9	80	12	8	7	18

【0089】

#C1～#C3 はピリジンガスに対する窒素ガスのガス流量比を変更せずに、#01～#04 は工程 1 と工程 2 とでピリジンガスに対する窒素ガスのガス流量比を変更させて、作製された導電性部材であった。いずれの導電性部材も、非晶質炭素膜の全体組成から、体積抵抗が低く導電性に優れていることが推測された。

【0090】

#C1 は、少ないガス流量 (50 sccm/m 2) でガス流量比を変更せずに非晶質炭素膜を成膜して得られた導電性部材である。表層の O 含有率が 2 at% であることから、表面の酸化はほとんど無かった。そのため、接触抵抗が非常に小さかったが、接触角 θ が非常に大きく親水性が不十分であった。なお、#C1 において非晶質炭素膜の全体組成の O 量が「0」であるのは、膜全体としてみたときの O の存在割合が 0 に極近かったからである。

【0091】

#C1 の作製条件においてガス流量を多くして作製した導電性部材が、#C2 および #C3 である。非晶質炭素膜の全体組成の O 量は 4 at% に収まったが、表層の O 含有率は

非常に高かった。これは、チャンバー内に多く存在する反応ガスの分解が不十分であったために膜表面が活性な状態で成膜が終了し、空気中で酸化されやすかったものと推測される。その結果、接触抵抗は非常に大きくなった。表層のO含有率が多くても接触角 θ が大きかったのは、表面のC-H結合（未分解の有機基に由来）に起因すると推測される。XPSでは表層のHを検出できないが、非晶質炭素膜の全体組成のH量が多いことから考えて、#C2および#C3の表層は、#C1よりも多くのC-H結合が存在すると推測される。このC-H結合が表面の親水性を低下させているものと思われる。また、#C3は、#C2よりも高い温度で成膜したため、H量が低減された。

【0092】

#C3の作製条件において成膜工程を二工程にして作製した導電性部材が、#01および#02である。工程2を行ったことで、表層のO含有率が16at%から10at%以下に低減された。これは、#01および#02の非晶質炭素膜にN量の多い表層が形成されたことで、空気中での膜表面の酸化が抑制されたものと推測される。#01および#02における表層のO含有率は、#C1と比較すると多かった。そのため、#01および#02の接触抵抗および接触角 θ は、セパレータの機能として十分な値を示した。表層の酸素含有率が5~10at%であっても接触抵抗が小さかったのは、十分な量のNの存在によるものである。

10

【0093】

#03および#04は、反応ガスのガス流量をさらに増大させて作製した導電性部材である。成膜時のガス流量が1000sccm/m²であっても、工程2において形成された非晶質炭素膜の表面部により、膜表面の酸化が抑制された。その結果、#03および#04は、低接触抵抗と親水性を両立した。

20

【0094】

また、表1に記載の各導電性部材の接触角 θ より、酸素により非晶質炭素膜表面が終端されると、表面の親水性が高まる（ θ が小さくなる）傾向がわかった。しかし、非晶質炭素膜に水素を多く含む場合には、親水性が低減（ θ が大きくなる）された。親水性に対するC-H結合の影響も考慮すると、非晶質炭素膜全体に含まれるH量を15at%以下さらには13at%以下とすることで、非晶質炭素膜の表面の親水性を確保できることがわかった。

【0095】

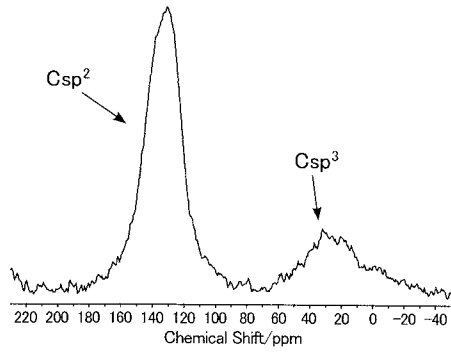
さらに、成膜後の非晶質炭素膜の表面の酸化を抑制するためには、表層のN含有率を10at%以上とすることが、接触抵抗の低減の観点からも最適であることがわかった。

30

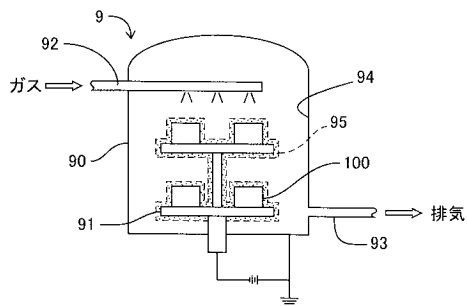
【0096】

つまり、非晶質炭素膜の表層に含まれるNおよびOの含有率を最適な範囲とすることで、非晶質炭素膜の表面に、燃料電池用セパレータに適した接触抵抗および濡れ性が付与されることがわかった。

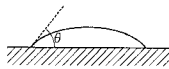
【図 1】



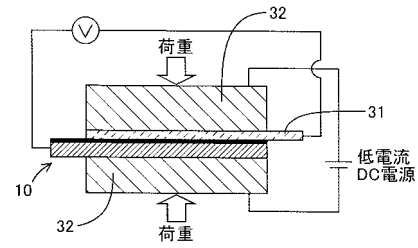
【図 2】



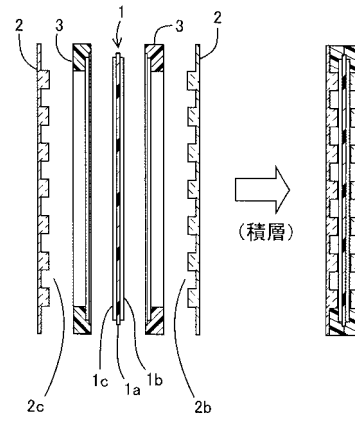
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/10

(72)発明者 小澤 康弘
愛知県長久手市横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 上田 直樹
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者 小泉 雅史
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 特開2012-001789 (JP, A)
特開2011-151015 (JP, A)
特開2011-148686 (JP, A)
特開2008-004540 (JP, A)
特開平10-081599 (JP, A)
特開平07-006354 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6
C 0 1 B 3 1 / 0 0 - 3 1 / 3 6
H 0 1 M 8 / 0 2
H 0 1 M 8 / 1 0