



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0130181
(43) 공개일자 2009년12월18일

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/04 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7020984

(22) 출원일자 2008년03월05일

심사청구일자 2009년10월08일

(85) 번역문제출일자 2009년10월08일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/053998

(87) 국제공개번호 WO 2008/126525

국제공개일자 2008년10월23일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-102053 2007년04월09일 일본(JP)

(71) 출원인

가부시키가이샤 고베 세이코쇼

일본 효고켄 고베시 주오구 와키노하마초 2초메 10번26고

(72) 발명자

다니후지 신이찌

일본 651-2271 효오고켄 고베시 니시구 다카쓰카다이 1쵸메 5방 5고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 소오고오 기쥬쥬 겐꾸우쥬 내

이토오 히로타카

일본 651-2271 효오고켄 고베시 니시구 다카쓰카다이 1쵸메 5방 5고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 소오고오 기쥬쥬 겐꾸우쥬 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 성재동

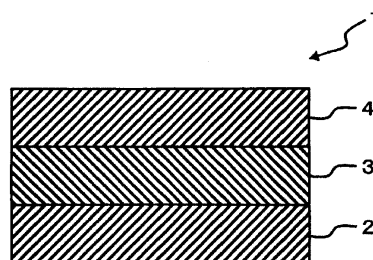
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 연료 전지용 금속 세퍼레이터 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터(1)는, 표면이 평면인, 또는 표면의 적어도 일부에 오목 형상의 가스 유로가 형성되는 금속 기재(2)를 이용하여 제조된 연료 전지용 금속 세퍼레이터이며, 금속 기재(2)의 표면에, Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 내산성 금속 피막(3)과, 이 내산성 금속 피막(3) 상에 Au, Pt로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속, 및 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 도전성 합금 피막(4)을 갖는 구성으로 하였다. 또한, 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법은, 내산성 금속 피막을 성막하는 공정(S1)과, 도전성 합금 피막을 성막하는 공정(S2)을 포함하여 이루어진다. 이 구성에 의해, 본 발명은 내산성이 우수하고, 또한 접촉 저항이 낮은 연료 전지용 금속 세퍼레이터 및 그 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

사또오 도시끼

일본 651-2271 효오고겐 고베시 니시꾸 다카쓰까다
이 1쥬메 5방 5고 가부시킴가이샤 고베 세이코쇼
고베 소오고오 기쥬쯔 겐꾸우쥬 내

스즈끼 준

일본 651-2271 효오고겐 고베시 니시꾸 다카쓰까다
이 1쥬메 5방 5고 가부시킴가이샤 고베 세이코쇼
고베 소오고오 기쥬쯔 겐꾸우쥬 내

이또오 요시노리

일본 651-2271 효오고겐 고베시 니시꾸 다카쓰까다
이 1쥬메 5방 5고 가부시킴가이샤 고베 세이코쇼
고베 소오고오 기쥬쯔 겐꾸우쥬 내

히사모토 준

일본 651-2271 효오고겐 고베시 니시꾸 다카쓰까다
이 1쥬메 5방 5고 가부시킴가이샤 고베 세이코쇼
고베 소오고오 기쥬쯔 겐꾸우쥬 내

특허청구의 범위

청구항 1

표면이 평면인, 또는 표면의 적어도 일부에 오목 형상의 가스 유로가 형성되는 금속 기재를 이용하여 제조된 연료 전지용 금속 세퍼레이터이며,

상기 금속 기재의 표면에,

Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 내산성 금속 피막과,

이 내산성 금속 피막 상에 Au, Pt로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속, 및 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 도전성 합금 피막을 갖는 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 도전성 합금 피막 중의 비귀금속의 조성이 5 내지 65원자%인 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세퍼레이터.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도전성 합금 피막의 막 두께가 2nm 이상인 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세퍼레이터.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 내산성 금속 피막의 막 두께가 5nm 이상인 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세퍼레이터.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 기재가, 순 티탄, 티탄 합금, 스테인리스강, 순 알루미늄, 알루미늄 합금, 순 구리, 구리 합금으로부터 선택되는 어느 하나의 금속 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세퍼레이터.

청구항 6

표면이 평면인, 또는 표면의 적어도 일부에 오목 형상의 가스 유로가 형성되는 금속 기재를 이용하여 제조하는 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법이며,

상기 금속 기재의 표면에, PVD법에 의해 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 내산성 금속 피막을 성막하는 공정과,

상기 내산성 금속 피막 상에, PVD법에 의해 Au, Pt로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속, 및 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 도전성 합금 피막을 성막하는 공정을 포함하고,

상기 내산성 금속 피막을 성막하는 공정은, 상기 금속 기재를 가열하면서 전압 인가함으로써 상기 금속 기재 상에 내산성 금속 피막을 성막시키는 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 내산성 금속 피막을 성막하는 공정에 있어서의 상기 금속 기재의 가열 조건이 50℃ 이상, 또한 상기 금속 기재료의 전압 인가 조건이 -50V 이하인 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 도전성 합금 피막을 성막하는 공정에 있어서,

상기 도전성 합금 피막의 막 두께가 2nm 이상이 될 때까지 성막하는 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세

퍼레이터의 제조 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 내산성 금속 피막을 성막하는 공정에 있어서,

상기 내산성 금속 피막의 막 두께가 5nm 이상이 될 때까지 성막하는 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 PVD법이 이온 플레이팅법 또는 스퍼터링법인 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 기재가, 순 티탄, 티탄 합금, 스테인리스강, 순 알루미늄, 알루미늄 합금, 순 구리, 구리 합금으로부터 선택되는 어느 하나의 금속 재료인 것을 특징으로 하는, 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법.

명 세 서

기술 분야

- <1> 본 발명은, 예를 들어 휴대 전화나 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대 기기, 가정용 연료 전지, 연료 전지 자동차 등에 이용되는 고체 고분자형의 연료 전지용 금속 세퍼레이터 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 고체 고분자형 연료 전지는, 고체 고분자 전해질막을 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 끼운 것을 단일 셀로 하여, 세퍼레이터(혹은 바이폴러 플레이트)라 불리는 전극을 통해 단일 셀을 복수개 포개어 구성된다.
- <3> 이 연료 전지용의 세퍼레이터 재료에는, 접촉 저항(전극과 세퍼레이터 표면의 사이에서, 계면 현상으로 인해 전압 강하가 발생하는 것을 말함)이 낮고, 그것이 세퍼레이터로서의 사용 중에 장기간 유지된다고 하는 특성이 요구된다. 이 점, 종래부터 가공성 및 강도의 면도 아울러, 알루미늄 합금, 스테인리스강, 니켈 합금, 티탄 합금 등의 금속 재료의 적용이 검토되고 있다.
- <4> 또한, 연료 전지 내는 산성의 부식 분위기로 되므로, 세퍼레이터에 이용되는 재료에는 산성 분위기 중에서도 낮은 접촉 저항을 장시간 유지하는 내산성(耐酸性)도 요구된다.
- <5> 스테인리스강이나 티탄 합금 등의 금속은, 표면에 부동태 피막을 형성함으로써 양호한 내식성을 나타내므로, 연료 전지용의 세퍼레이터용 재료로서 검토되고 있다. 그러나 이 부동태 피막은 접촉 저항(전기 저항)이 크기 때문에, 스테인리스강이나 티탄 합금 등의 금속을 그대로 연료 전지 세퍼레이터로서 사용하면, 산성 분위기 중에서 그 표면에 형성되는 부동태 피막에 의해 도전성이 현저하게 열화되는 경향이 있다.
- <6> 그로 인해, 접촉 저항의 상승을 억제하여 도전성을 유지시키려고 하는 기술이 몇 가지 제안되어 있다.
- <7> 예를 들어, 특허 문헌 1에는 스테인리스강이나 티탄 등의 기재(基材)의 표면에 Au 도금층을 10 내지 60nm 부착시킨 세퍼레이터가 제안되어 있다.
- <8> 또한, 특허 문헌 2에는 스테인리스강의 기관 상에 Ta 등을 이용하여 내산성 금속 피막을 형성하고, 그 위에 귀 금속 피막을 형성한 세퍼레이터가 제안되어 있다.
- <9> 또한, 특허 문헌 3에는 금속 기재 자신의 산화 피막과, 최표층의 금속, 귀금속 또는 카본으로 이루어지는 도전성 박막을 형성한 금속 세퍼레이터나, 이들 산화 피막과 도전성 박막의 사이에, 이들의 밀착성(밀착 강도)을 향상시키는 Ta, Zr, Nb 등의 중간층을 형성시킨 금속 세퍼레이터가 제안되어 있다.

<10> 특허 문헌 1 : 일본 공개 특허 공보 : 평10-228914호

<11> 특허 문헌 2 : 일본 공개 특허 공보 : 제2001-93538호

<12> 특허 문헌 3 : 일본 공개 특허 공보 : 제2004-185998호

발명의 상세한 설명

- <13> 그러나 종래부터 검토되고 있는 스테인리스강이나 티탄 합금 등의 금속은, 상기한 바와 같이 산성 분위기 중에서 그 표면에 부동태 피막을 형성하므로 도전성이 현저하게 열화되는 경향이 있다. 그로 인해, 이들 금속은, 세퍼레이터로서 사용한 경우, 사용 당초의 접촉 저항이 낮아도, 그러한 접촉 저항이 낮은 상태를 장기간 유지할 수 없어, 접촉 저항이 경시적(經時的)으로 상승하여 전류 손실을 초래해 버린다고 하는 문제가 있었다. 또한, 부식된 경우, 재료로부터 용출(溶出)하는 금속 이온에 의해 전해질막을 열화시키는 등의 문제도 있었다.
- <14> 또한, 특허 문헌 1에 기재된 기술에서는, 연료 전지 내의 엄격한 산성 분위기 중에 노출된 경우, Au 도금층이 박리되어 떨어짐으로써 기재의 접촉 저항이 증대되어, 연료 전지의 성능이 저하될 우려가 있었다.
- <15> 또한, 특허 문헌 2에 기재된 기술에서는, 내산성 금속 피막에 이용되는 Ta, Zr, Nb는 모두 용점이 1800℃를 초과하는 고용점 금속이기 때문에, 통상의 스퍼터링법을 이용하여 이것을 형성하면, 당해 내산성 금속 피막에 핀홀이 형성된다. 내산성 금속 피막 상에 형성되는 Au 등의 귀금속 피막은 내산성 금속 피막의 핀홀을 남긴 채로 성막되므로, 산성 분위기 중에서 핀홀로부터 기재의 금속이 용출될 우려가 있었다. 또한, Ta 등의 내산성 금속 피막과 Au 등의 귀금속 피막은, 테이프 박리 시험에서도 용이하게 박리되어 떨어질 정도로 밀착성이 좋지 않다. 그로 인해, 이들을 연료 전지의 세퍼레이터로서 사용하면, 사용시의 진동 등에 의해 가스 확산층(카본 크로스)과의 사이에서 발생하는 마찰 등에 의해 Au 등의 귀금속 피막이 박리되어 떨어져, 연료 전지의 성능이 열화될 우려가 있었다.
- <16> 그리고 특허 문헌 3에 기재된 기술에서는, 산화 피막 상에 중간층을 형성시킨 경우, 이들의 밀착성이 좋지 않기 때문에 도전성 박막이 박리되어 떨어질 우려가 있었다. 또한, 산화 피막과 도전성 박막의 사이에 Ta, Zr, Nb 등의 고용점 금속을 이용하여 중간층을 형성하면, 특허 문헌 2와 마찬가지로 중간층에 핀홀이 형성될 우려가 있고, 여기로부터 금속 기재가 용출될 우려도 있었다. 또한, 도전성 박막이 귀금속인 경우에는 밀착성이 좋지 않아 박리될 우려가 있었다.
- <17> 본 발명은 상기 문제점에 비추어 이루어진 것이며, 내산성이 우수하고, 또한 접촉 저항이 낮은 연료 전지용 금속 세퍼레이터 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.
- <18> 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터는, 표면이 평면인, 또는 표면의 적어도 일부에 오목 형상의 가스 유로가 형성되는 금속 기재를 이용하여 제조된 연료 전지용 금속 세퍼레이터이며, 상기 금속 기재의 표면에, Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 내산성 금속 피막과, 이 내산성 금속 피막 상에 Au, Pt로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속, 및 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 도전성 합금 피막을 갖는 구성으로 하였다.
- <19> 이와 같이, 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터는, 금속 기재의 표면에, 우수한 내산성을 갖는 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 내산성 금속 피막을 갖고 있으므로 금속 기재의 용출을 방지할 수 있다. 또한, 이러한 연료 전지용 금속 세퍼레이터는, 내산성 금속 피막 상에, 상기한 비귀금속과, 내산성이 우수할 뿐만 아니라 산화 분위기 하에서 산화 피막을 형성하지 않는 Au, Pt로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속을 포함하여 이루어지는 도전성 합금 피막을 더 가짐으로써 우수한 내산성을 구비하면서, 내산성 금속 피막과 도전성 합금 피막의 밀착성을 향상시킬 수 있으므로 접촉 저항을 낮추는 것이 가능해진다.
- <20> 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터는, 상기 도전성 합금 피막 중의 비귀금속의 조성이 5 내지 65원자 %인 것이 바람직하다.
- <21> 이와 같이, 도전성 합금 피막의 비귀금속을 특정한 조성 범위로 함으로써, 내산성 금속 피막과 도전성 합금 피막의 밀착성을 보다 높게 할 수 있다. 이에 의해, 마찰 등에 의해 도전성 합금 피막이 내산성 금속 피막으로부터 박리될 우려를 적게 할 수 있고, 또한 접촉 저항을 보다 낮추는 것이 가능해진다.
- <22> 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터는, 상기 도전성 합금 피막의 막 두께가 2nm 이상인 것이 바람직하다.
- <23> 이와 같이, 도전성 합금 피막의 막 두께를 특정한 막 두께보다도 두껍게 함으로써 우수한 내산성을 구비하면서, 보다 확실하게 접촉 저항을 낮추는 것이 가능해진다.
- <24> 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터는, 상기 내산성 금속 피막의 막 두께가 5nm 이상인 것이 바람직하

다.

- <25> 이와 같이, 내산성 금속 피막의 막 두께를 특정한 막 두께보다도 두껍게 함으로써 핀홀의 형성을 확실하게 방지하고, 금속 기재를 노출시키기 어렵게 함으로써 금속 기재의 용출을 방지할 수 있다. 즉, 보다 우수한 내산성을 구비시킬 수 있다.
- <26> 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터는, 상기 금속 기제가, 순(純) 티탄, 티탄 합금, 스테인리스강, 순 알루미늄, 알루미늄 합금, 순 구리, 구리 합금으로부터 선택되는 어느 하나의 금속 재료로 이루어지는 것이 바람직하다.
- <27> 이와 같이 하면, 우수한 내산성을 구비하면서, 접촉 저항이 낮은 순 티탄, 티탄 합금, 스테인리스강, 순 알루미늄, 알루미늄 합금, 순 구리 또는 구리 합금제의 연료 전지용 금속 세퍼레이터로 할 수 있다.
- <28> 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법은, 표면이 평면인, 또는 표면의 적어도 일부에 오목형상의 가스 유로가 형성되는 금속 기재를 이용하여 제조된 연료 전지용 금속 세퍼레이터이며, 상기 금속 기재의 표면에, PVD법에 의해 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 내산성 금속 피막을 성막하는 공정과, 상기 내산성 금속 피막 상에, PVD법에 의해 Au, Pt로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속, 및 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 도전성 합금 피막을 성막하는 공정을 포함하고, 상기 내산성 금속 피막을 성막하는 공정은, 상기 금속 기재를 가열하면서 전압 인가함으로써 상기 금속 기재 상에 내산성 금속 피막을 성막시킨다.
- <29> 이와 같이, 내산성 금속 피막을 성막하는 공정에서 금속 기재를 가열하면서 전압 인가함으로써, 금속 기재 상에 치밀한 내산성 금속 피막을 성막할 수 있어, 금속 기재의 용출을 방지할 수 있다. 또한, 내산성 금속 피막 상에 도전성 합금 피막을 성막함으로써 우수한 내산성을 구비하면서, 내산성 금속 피막과 도전성 합금 피막의 밀착성을 향상시킴으로써 접촉 저항을 낮춘 연료 전지용 금속 세퍼레이터를 제조할 수 있다.
- <30> 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법은, 상기 내산성 금속 피막을 성막하는 공정에 있어서의 상기 금속 기재의 가열 조건을 50℃ 이상, 또한 상기 금속 기재로의 전압 인가 조건을 -(마이너스)50V 이하로 하는 것이 바람직하다.
- <31> 이와 같이 내산성 금속 피막을 성막하는 공정에 있어서, 금속 기재의 가열 조건과 전압 인가 조건을 제한함으로써, 내산성 금속 피막의 핀홀이 형성되기 어려워져 양호한 내산성 금속 피막이 얻어지고, 금속 기재의 금속 용출을 방지하는 연료 전지용 금속 세퍼레이터를 제조할 수 있다.
- <32> 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법은, 상기 도전성 합금 피막을 성막하는 공정에 있어서, 상기 도전성 합금 피막의 막 두께를 2nm 이상이 될 때까지 성막하는 것이 바람직하다.
- <33> 이와 같이, 도전성 합금 피막의 막 두께를 특정한 막 두께보다도 두껍게 함으로써 우수한 내산성을 구비하면서, 보다 접촉 저항이 낮은 연료 전지용 금속 세퍼레이터를 제조할 수 있다.
- <34> 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법은, 상기 내산성 금속 피막을 성막하는 공정에 있어서, 상기 내산성 금속 피막의 막 두께를 5nm 이상이 될 때까지 성막하는 것이 바람직하다.
- <35> 이와 같이, 내산성 금속 피막의 막 두께를 특정한 막 두께보다도 두껍게 함으로써, 핀홀의 형성을 방지하여 금속 기재를 노출시키기 어렵게 할 수 있어, 보다 우수한 내산성을 구비한 연료 전지용 금속 세퍼레이터를 제조할 수 있다.
- <36> 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법은, 상기 PVD법이 이온 플레이팅법 또는 스퍼터링법인 것이 바람직하다.
- <37> 이와 같이 이온 플레이팅법이나 스퍼터링법을 이용하여 성막 공정이나 석출 공정을 행하면, 발생한 플라즈마, 즉 전리(電離) 기체에 의해 기재의 주위에 플러스로 이온화된 입자(석출시키는 입자의 일부나 아르곤 가스 입자)를 존재시킬 수 있다. 또한, 기재에 마이너스의 전압을 인가함으로써 발생하는 쿨롱력에 의해, 이온화된 입자가 기재에 충돌하여, 이온화된 입자가 갖는 운동 에너지를 기재에 열에너지로서 부여하므로, 기재 표면에 부착된 석출 입자의 표면 확산을 활발하게 하여 치밀한 내산성 금속 피막의 성막이 가능해진다.
- <38> 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법은, 상기 금속 기제가, 순 티탄, 티탄 합금, 스테인리스강, 순 알루미늄, 알루미늄 합금, 순 구리, 구리 합금으로부터 선택되는 어느 하나의 금속 재료로 하는 것이 바람직하다.

- <39> 이와 같이 하면, 우수한 내산성을 구비하면서 접촉 저항이 낮은 순 티탄, 티탄 합금, 스테인리스강, 순 알루미늄, 알루미늄 합금, 순 구리 또는 구리 합금제의 연료 전지용 금속 세퍼레이터를 제조할 수 있다.
- <40> 본 발명의 연료 전지용 금속 세퍼레이터는, 내산성이 우수하고, 또한 접촉 저항을 낮출 수 있다. 본 발명의 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법에 따르면, 내산성이 우수하고, 또한 접촉 저항이 낮은 연료 전지용 금속 세퍼레이터를 제조할 수 있다.

실시예

- <53> 다음에, 도 1을 적절하게 참조하여 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터 및 그 제조 방법에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 도 1은 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 단면도이다.
- <54> 도 1에 도시하는 바와 같이, 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터(1)는, 표면이 평면인, 또는 표면의 적어도 일부에 오목 형상의 가스 유로(도시하지 않음)가 형성되는 금속 기재(2)를 이용하여 제조된 연료 전지용 금속 세퍼레이터이며, 금속 기재(2)의 표면에, 내산성 금속 피막(3)과, 도전성 합금 피막(4)을 갖고 이루어진다.
- <55> 금속 기재(2)는, 순 티탄, 티탄 합금, 스테인리스강, 순 알루미늄, 알루미늄 합금, 순 구리, 구리 합금으로부터 선택되는 어느 하나의 금속 재료를 이용하면, 도전성이 우수하므로 적합하다. 구체적으로는, JIS H 4600에 규정되는 1종 내지 4종의 순 티탄의 기재나, Ti-Al, Ti-Ta, Ti-6Al-4V, Ti-Pd 등의 Ti 합금 또는 SUS304, SUS316 등의 스테인리스재나, 순 알루미늄, 알루미늄 합금, 순 구리, 구리 합금의 기재를 사용할 수 있다.
- <56> 또한, 비용의 점에서는 순 알루미늄이나 알루미늄 합금, 스테인리스강을 이용하면 바람직하고, 내산성의 점에서는 순 티탄이나 티탄 합금을 이용하면 바람직하다. 그러나 본 발명의 연료 전지용 금속 세퍼레이터에 이용할 수 있는 금속 기재(2)의 금속 재료로서는 이들에 한정되는 것은 아니며, 금속제의 세퍼레이터로서 연료 전지에 이용할 수 있는 그 밖의 금속 재료도 이용할 수 있는 것은 물론이다.
- <57> 금속 기재(2)는 표면의 적어도 일부에 오목 형상의 가스 유로를, 내산성 금속 피막(3) 및 도전성 합금 피막(4)을 성막하기 전에 미리 형성해 두는 것이 좋다. 또한, 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터(1)는 가스 유로가 형성되어 있지 않은, 이른바 평판 세퍼레이터라도 좋다. 그러한 평판 세퍼레이터로서 이용하는 경우에는, 표면이 평면인, 즉 상기한 가스 유로가 형성되어 있지 않은 평판의 금속 기재(2)를 이용해도 좋다.
- <58> 또한, 이러한 가스 유로를 형성하는 경우는, 표면의 적어도 일부를 종래 공지의 프레스 가공, 절삭 가공, 에칭 처리 등에 의해 오목 형상(오목부)을 나타내도록 가공함으로써 형성할 수 있다. 이와 같이 하면, 연료 전지로서 형성하였을 때에 이러한 오목부 내에 가스를 유통시킬 수 있다. 또한, 가스 유로는 어떠한 형상이라도 좋고, 그 형상은 특별히 한정되지 않는다.
- <59> 내산성 금속 피막(3)은, Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어진다.
- <60> Zr, Nb, Ta는 우수한 내산성을 나타내는 금속이므로, 금속 기재(2) 상에 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속으로 이루어지는 내산성 금속 피막(3)을 형성함으로써, 금속 기재(2)의 금속의 용출을 방지할 수 있다. 또한, 내산성 금속 피막(3)에 이용되는 비귀금속은 Zr, Nb, Ta에 한정되는 것은 아니며, 내산성이 우수한 금속이면 어떠한 비귀금속이라도 이용할 수 있다. 예를 들어, Hf나, Al, P 등을 도핑하여 반도체화한 Si 등도 이용할 수 있다.
- <61> 이러한 내산성 금속 피막(3)의 막 두께는, 5nm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 내산성 금속 피막(3)의 막 두께가 5nm 미만이면, 내산성 금속 피막(3)에 핀홀이 형성되기 쉬우므로, 금속 기재(2)의 금속이 용출될 우려가 있다. 내산성 금속 피막(3)의 막 두께는 7nm 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 내산성 금속 피막(3)의 막 두께의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 후기하는 내산성 금속 피막을 성막하는 공정(S1)에 필요로 하는 시간과 비용의 점에서 500nm 이하로 하는 것이 바람직하고, 300nm 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 100nm 미만으로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- <62> 도전성 합금 피막(4)은 상기한 내산성 금속 피막(3) 상에 Au, Pt로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속, 및 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어진다.
- <63> Au 및 Pt는 내산성이 우수할 뿐만 아니라, 일반적으로 귀금속이라 불리우는 금속 원소 중에서도, 산화 분위기 중에 있어서 그 표면에 산화 피막을 형성하지 않는 원소이므로, 산화 분위기 하에서도 도전성을 양호하게 유지할 수 있다. 또한, 도전성 합금 피막(4)에 이용되는 귀금속은, 메탄올을 연료로 이용하는 다이렉트 메탄올형

연료 전지와 같이, 전압(전위차)이 겨우 0.7V 정도밖에 나오지 않는 연료 전지나 그러한 운전 조건에서 운전되는 연료 전지에 있어서는 Au 및 Pt에 한정되는 것은 아니다. 내산성이 우수하고, 산화 분위기 중에 있어서 그 표면에 산화 피막을 형성하지 않는 금속이면 어떠한 귀금속이라도 이용할 수 있다. 예를 들어, Pd, Rh, Ru 등도 이용할 수 있다.

- <64> 그리고 도전성 합금 피막(4) 중의 비귀금속(Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상)의 조성을 5 내지 65원자%로 하는 것이 바람직하다. 상기한 조성으로 귀금속과 비귀금속을 합금화하여 합금 피막을 형성함으로써, 내산성 금속 피막(3)과 도전성 합금 피막(4)의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 이에 의해, 내산성 금속 피막(3)이 도전성 합금 피막(4)으로부터 박리될 우려를 적게 할 수 있어, 도전성을 유지하는 것이 가능해진다. 또한, 도전성 합금 피막(4)의 귀금속과 비귀금속을 상기한 조성으로 합금화시켜 사용함으로써, 고가인 귀금속의 사용량을 억제할 수 있고, 또한 도전성과 내산성을 갖는 도전성 합금 피막을 저비용으로 제작할 수 있다.
- <65> 도전성 합금 피막(4) 중의 비귀금속의 조성이 5원자% 미만이면, 도전성 합금 피막(4)과 내산성 금속 피막(3)의 밀착성이 좋지 않으므로, 산성 분위기 하에 장기간 노출되면 도전성 합금 피막(4)이 박리되어 떨어질 우려가 있다. 또한, 도전성 합금 피막(4) 중의 비귀금속의 조성이 65원자%를 초과하면, 표면에 비귀금속의 부동태 피막이 형성되므로, 도전성이 낮아질 우려가 있다. 도전성 합금 피막(4) 중의 비귀금속의 조성은, 15 내지 55원자%로 하는 것이 보다 바람직하고, 25 내지 45원자%로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- <66> 이러한 도전성 합금 피막(4)의 막 두께는, 2nm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 도전성 합금 피막(4)의 막 두께가 2nm 미만이면, 도전성 합금 피막(4)과 내산성 금속 피막(3)의 사이에 부동태 피막이 형성되고, 도전성 합금 피막(4)이 박리되어 떨어짐으로써 접촉 저항이 증가한다. 도전성 합금 피막(4)의 막 두께는, 5nm 이상으로 하는 것이 바람직하고, 7nm 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 도전성 합금 피막(4)의 막 두께의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 후기하는 도전성 합금 피막을 성막하는 공정(S2)에 필요로 하는 시간과 비용의 점에서 500nm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- <67> 이상에 설명한 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터(1)는, 금속 기재(2) 상에 우수한 내산성을 갖는 내산성 금속 피막(3)을 갖고, 또한 그 위에 내산성이 우수할 뿐만 아니라 산화 분위기 하에서 산화 피막을 형성하지 않는 도전성 합금 피막(4)을 더 갖고 있으므로, 내산성이 우수하고, 또한 접촉 저항을 낮출 수 있다.
- <68> 이러한 연료 전지용 금속 세퍼레이터(1)는, 후기하는 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법에 의해 적합하게 제조할 수 있다.
- <69> 이하, 도 2를 적절하게 참조하여, 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법에 대해 설명한다. 또한, 도 2는 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법의 흐름을 나타내는 흐름도이다.
- <70> 도 2에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법은,
- <71> 표면이 평면인, 또는 표면의 적어도 일부에 오목 형상의 가스 유로가 형성되는 금속 기재(2)를 이용하여 제조하는 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법이며, 내산성 금속 피막을 성막하는 공정(S1)과, 도전성 합금 피막을 성막하는 공정(S2)을 포함하여 이루어진다.
- <72> 내산성 금속 피막을 성막하는 공정(S1)은, 성막 공정 중에 플라즈마를 발생하는 PVD(Physical Vapor Deposition)법에 의해 금속 기재(2) 상에 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 내산성 금속 피막(3)을 성막한다. 또한, Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 이용하여 성막하는 이유 및 내산성 금속 피막(3)의 막 두께를 5nm 이상이 될 때까지 성막하면 적합하다는 이유에 대해서는 이미 서술한 바와 같으므로 그 설명을 생략한다.
- <73> 내산성 금속인 Zr, Nb, Ta는 모두 고용점 금속이므로, 플라즈마를 발생하지 않는 PVD법인 진공 증착법과 같은 성막 방법으로 내산성 금속 피막을 성막하면, 금속 기재로 날아온 입자(원자 또는 이온을 말함. 이하 동일.)가 금속 기재 표면에 부착되고, 결정을 형성하여 내산성 금속 피막이 될 때에, 금속 기재 표면을 확산하기 어려워 다공질의 막이 되어 핀홀을 형성해 버린다. 그로 인해, 예를 들어 산성 용액에 침지하였을 때, 금속 기재에 내산성 금속 피막을 성막하고 있어도, 핀홀 부분으로부터 산성 용액이 침투해 가, 금속 기재의 금속이 용출되어 버린다. 즉, 금속 기재의 금속이 용출되는 것을 방지하기 위해서는, 내산성 금속 피막 중의 핀홀 형성을 없앨 필요가 있다.
- <74> 따라서, 핀홀을 형성하지 않는 치밀한 내산성 금속 피막을 성막하기 위해서는, 플라즈마를 발생하는 PVD법인 이온 플레이팅법이나 스퍼터링법으로 성막할 필요가 있다. 또한, 이러한 스퍼터링법으로서는 Unbalanced

Magnetron Sputtering(UBMS)을 이용하면 보다 적합하다.

<75> 이 내산성 금속 피막을 성막하는 공정(S1)은, 금속 기재(2)를 가열하면서 전압 인가함으로써 금속 기재(2) 상에 내산성 금속 피막(3)을 성막시킨다. 이때의 성막 조건으로서는, 금속 기재(2)의 가열 조건을 50℃ 이상으로 하고, 또한 금속 기재(2)의 전압 인가 조건을 -(마이너스)50V 이하로 하는 것이 바람직하다. 이러한 가열 조건 및 전압 인가 조건을 만족하는 PVD법을 실시하면, Ta, Zr, Nb 입자에 에너지를 부여하여 표면 확산을 활발하게 하여, 금속 기재 표면 상에서 움직이기 쉽게 할 수 있으므로, 내산성 합금 피막을 치밀화하여 핀홀을 없앨 수 있다. 즉, 금속 기재(2)를 가열함으로써 금속 기재 표면에 부착된 Ta, Zr, Nb 입자에 열에너지를 부여함으로써 Ta, Zr, Nb 입자의 운동 에너지를 높게 하여, 표면 확산을 활발하게 할 수 있다.

<76> 내산성 금속 피막을 성막하는 공정(S1)에 있어서의 금속 기재(2)의 가열 조건이 50℃ 미만, 또는 금속 기재(2)로의 전압 인가 조건이 -(마이너스)50V보다도 높으면, 스퍼터되어 금속 기재(2) 상에서 표면 확산하는 스퍼터 입자의 에너지가 낮아진다. 그로 인해, 내산성 금속 피막(3)에 핀홀이 많이 형성된다[후기하는 도 3의 (a)를 참조]. 또한, 금속 기재(2)의 가열 조건 및 전압 인가 조건은, 100℃ 이상 또한 -(마이너스)100V 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 200℃ 이상 또한 -(마이너스)200V 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

<77> 내산성 금속 피막(3)에 이용되는 Zr, Nb, Ta를 일반적으로 행해지고 있는 성막 조건에서, 금속 기재(2)에 전압을 인가하지 않고, 또한 가열을 하지 않고 스퍼터링법(즉, 플라즈마를 발생시키지 않는 스퍼터링 조건)으로 성막한 경우에는, 도 3의 (a)에 나타내는 바와 같이, 금속 기재 상의 내산성 금속 피막에 핀홀이 형성된다.

<78> 그러나 내산성 금속 피막을 성막하는 공정(S1)에 있어서, 금속 기재(2)를 50℃ 이상에서 가열하는 동시에, -(마이너스)50V 이하에서 전압 인가함으로써 스퍼터 입자의 표면 확산을 가속시킴으로써 핀홀이 형성되지 않는, 도 3의 (b)에 나타내는 바와 같은 균일하고 치밀한 내산성 금속 피막(3)을 형성시킬 수 있다. 또한, 도 3의 (a)는 종래부터 실시되고 있는 성막 공정의 조건, 즉 순 티탄제의 금속 기재를 가열하지 않고, 또한 전압 인가하지 않고 내산성 금속 피막을 성막하고, 그 단면을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 촬영한 TEM 화상(배율 : 75000배)이다. 또한, 도 3의 (b)는 상기한 조건을 만족하는 내산성 금속 피막을 성막하는 공정(S1)을 실시하여 순 티탄제의 금속 기재 상에 내산성 금속 피막을 성막하고, 그 단면을 TEM으로 촬영한 TEM 화상(배율 : 75000배)이다. 또한, 도 3의 (a) 및 도 3의 (b) 모두 사진 내의 스케일 바는 200nm를 나타낸다.

<79> 또한, 도 3의 (a) 및 도 3의 (b)에 나타내어져 있는 내산성 금속 피막은, 하기 표 1에 나타내는 성막 조건으로 성막한 것이다.

<80> [표 1]

	도3의 (a)에 나타내어져 있는 내산성 금속 피막의 성막 조건	도3의 (b)에 나타내어져 있는 내산성 금속 피막의 성막 조건
백 프레셔	$2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 이하	$2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 이하
타겟	Ta (직경 6 인치×두께 6mm)	Ta (직경 6 인치×두께 6mm)
성막시의 아르곤 가스압	0.6 Pa	0.6 Pa
스퍼터링 전력	0.5 kW	0.5 kW
금속 기재의 가열 조건	—	460℃
금속 기재의 전압 인가 조건	—	-50V

<81> 도 3의 (a)에 나타내는 바와 같이, 종래부터 실시되고 있는 성막 공정의 조건으로 성막된 내산성 금속 피막은, Ta의 결정이 금속 기재로부터 기둥 형상으로 신장되고, 결정립계에 핀홀이 다수 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

<83> 한편, 도 3의 (b)에 나타내는 바와 같이, 상기한 조건을 만족하는 내산성 금속 피막을 성막하는 공정(S1)에서 성막된 내산성 금속 피막은, Ta의 결정이 치밀하게 형성되고, 결정립계에 핀홀이 형성되어 있지 않은 것을 알 수 있다.

<84> 또한, 이들을 80℃, 1M의 황산 수용액에 100시간 침지하여, 중량 감소량, 즉 용해량을 측정한 바, 도 3의 (a)에 나타내는 내산성 피막을 성막한 금속 기체는, 0.04mg/cm²의 용해가 확인되었다. 이에 대해, 도 3의 (b)에 나타내는 내산성 피막을 성막한 금속 기재에 대해서는 중량의 감소는 전혀 확인되지 않았다. 이것으로부터, 본 발명의 내산성 금속 피막을 성막하는 공정(S1)에 의한 내산성 금속 피막이 우수한 내산성을 나타내는 것을 알 수 있다.

<85> 다음에, 도전성 합금 피막을 성막하는 공정(S2)은, PVD법에 의해 내산성 금속 피막(3) 상에 Au, Pt로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속, 및 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 포함하여 이루어지는 도전성 합

금 피막(4)을 성막한다.

<86> 또한, Au, Pt로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속, 및 Zr, Nb, Ta로부터 선택되는 1종 이상의 비귀금속을 이용하여 성막하는 이유 및 도전성 합금 피막(4)의 막 두께를 2nm 이상이 될 때까지 성막하면 적합하다는 이유에 대해서는 이미 서술한 바와 같으므로 그 설명을 생략한다.

<87> 또한, 도전성 합금 피막(4)의 성막은, 합금화한 피막의 성막도 가능하고 또한 그 조성도 자유롭게 제어할 수 있으므로, 스퍼터링법에 의해 행하는 것이 보다 바람직하다.

<88> 이상에 설명한 본 발명의 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법에 따르면, 금속 기재(2) 상에, 균일하고 치밀한 내산성 금속 피막(3)을 형성하고, 또한 그 위에 내산성과 접촉 저항이 우수한 도전성 합금 피막(4)을 성막함으로써, 내산성이 우수하고, 또한 접촉 저항이 낮은 연료 전지용 금속 세퍼레이터(1)를 제조할 수 있다.

<89> 다음에, 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터 및 그 제조 방법에 대해, 본 발명의 요건을 만족하는 실시예와 본 발명의 요건을 만족하지 않는 비교예를 나타내어 구체적으로 설명한다.

<90> [실시예 A]

<91> 시험판은, JIS H 4600에 규정되는 1종의 순 티탄제의 금속 기판(2cm×5cm×1mm)을 18매 준비하여 아세톤으로 초음파 세정함으로써 제작하였다. 성막은, 하기 표 2에 나타내는 조건으로, Unbalanced Magnetron Sputtering(UBMS)에 의한 성막을 실시하였다. 성막 장치에는 UBMS202 장치(고베 세이코오제)를 이용하였다.

<92> [표 2]

백 프레스 (Pa)	2×10^{-3}
타겟 인가 출력(W)	내산성 금속 피막: 500 도전성 합금 피막: 200
Ar 가스압 (Pa)	0.6
금속 기재 가열 온도(°C)	400
금속 기재 인가 바이어스(V)	-200

<93>

<94> 하기 표 3에 나타내는 바와 같이, 내산성 금속 피막용의 타겟으로서 Zr, Nb, Ta 중 어느 하나를 챔버 내의 하나의 전극에 장착하여 사용하였다. 또한, 도전성 합금 피막용의 타겟으로서 Au 또는 Pt 상에 Zr, Nb, Ta의 칩을 소정량 부착한 것을 챔버 내의 다른 전극에 장착하여 사용하였다. 도 4는 성막 장치의 구성을 도시하는 설명도이다. 또한, 시험판은 고정된 받침대를 공전하고, 또한 시험판을 자전시킴으로써 시험판의 양면, 측면에도 성막을 행하였다.

<95> 표 3에, 시험판 1 내지 18의 도전성 합금 피막에 이용한 귀금속종 및 비귀금속종과, 도전성 합금 피막 중의 비귀금속의 조성(%) 및 막 두께(nm) 및 내산성 금속 피막의 비금속종과 막 두께를 나타낸다.

<96> [표 3]

시험판	도전성 합금 피막				내산성 금속 피막	
	귀금속종	비귀금속종	비귀금속의 조성 (원자%)	막 두께 (nm)	비귀금속종	막 두께 (nm)
1	Au	Ta	35	20	Ta	10
2	Au	Ta	20	15	Ta	10
3	Au	Ta	40	10	Ta	7
4	Au	Ta	60	8	Ta	50
5	Au	Ta	85	10	Ta	30
6	Au	Ta	2	10	Ta	30
7	Au	Ta	35	10	Ta	3
8	Au	Ta	35	1	Ta	20
9	Pt	Ta	40	10	Ta	7
10	Pt	Ta	50	8	Ta	50
11	Pt	Ta	2	20	Ta	20
12	Pt	Ta	90	10	Ta	50
13	Au	Zr	50	10	Zr	7
14	Au	Nb	60	8	Nb	50
15	Au	Zr	35	1	Zr	20
16	Au	Nb	35	10	Nb	3
17	Au	Zr	60	10	Ta	20
18	Au	Ta	90	10	Nb	50

<97>

<98>

또한, 표 3에 있어서, 도전성 합금 피막 중의 비귀금속의 조성(원자%)은, ICP 발광 분석법에 의해 측정하였다. ICP 발광 분석법은, 미리 도전성 합금 피막을 시험판에 성막한 것을 제작하고, 그 시험판을, 티탄제 기관 및 도전성 합금 피막 모두를 용해할 수 있는 산 용액(황수·불산 혼합 용액)으로 용해시키고, 도전성 합금 피막을 구성하는 귀금속 원소와 비귀금속 원소의 농도를 측정해 두고, 그 결과를 기초로 한 조성비(원자%)를 명시하였다. 또한, 황수·불산 혼합 용액은, 용액 농도가 각각 염산 38%, 질산 70% 및 불산 48%인 산 용액을 이용하여, 염산 3 : 질산 1 : 불산 2 + 증류수 6의 체적비가 되도록 하여 조제하였다.

<99>

도전성 합금 피막, 내산성 금속 피막의 막 두께는 사용한 타깃마다, 스퍼터율을 산출하여 그 값으로부터 추측한 값을 나타내었다.

<100>

표 3에 나타내는 시험판 1 내지 18에 대해, 도 5에 도시하는 접촉 저항 측정 장치(30)를 이용하여 하중 98N(10 kgf)을 인가하여 접촉 저항을 측정하였다. 즉, 시험판 1 내지 18의 양면을 카본 크로스(C, C) 사이에 끼우고, 또한 그 외측을 접촉 면적 1cm²의 구리 전극(31, 31)을 이용하여 98N으로 가압하고, 직류 전류 전원(32)을 이용하여 1A의 전류를 통전하고, 당해 카본 크로스(C, C) 사이에 인가되는 전압을 전압계(33)로 측정하여, 접촉 저항을 산출하였다.

<101>

또한, 시험판 1 내지 18에 대해 내산 시험을 행하였다. 그때, 시험판 1 내지 18은 금속 기재의 중앙 양면의 1 cm×1cm의 부분만이 노출되도록 다른 부분은 마스킹하였다. 이것을 80℃의 황산 수용액(0.5mol/l)에 100시간 침지하여, 세정, 건조 후 마스킹재를 제거하여 1μg까지 측정 가능한 마이크로 천칭을 사용하여 중량 감소량을 측정하고, 그 후, 상기와 마찬가지로 하여 접촉 저항 측정 장치(30)를 이용하여 접촉 저항을 측정하였다. 또한, 열처리 후 및 황산 침지 후의 접촉 저항은 15mΩ·cm² 이하를 합격으로 하고, 황산 침지 후의 중량 감소는 0.02mg/cm² 이하를 합격으로 하였다.

<102>

하기 표 4에, 시험판 1 내지 18의 황산 침지 후의 접촉 저항(mΩ·cm²), 황산 침지 후의 중량 감소(mg/cm²)를 나타낸다.

[표 4]

시험판	황산 침지 후의 접촉 저항 ($m\Omega \cdot cm^2$)	황산 침지 후의 중량 감소 (mg/cm^2)	비고
1	4.0	0	실시에
2	6.8	0	실시에
3	4.2	0	실시에
4	9.3	0	실시에
5	50.2	0	비교예
6	98.9	0.02	비교예
7	125.1	0.12	비교예
8	80.5	0	비교예
9	10.2	0	실시에
10	9.3	0	실시에
11	97.6	0.01	비교예
12	72.2	0	비교예
13	7.7	0.01	실시에
14	12.1	0.01	실시에
15	50.7	0.01	비교예
16	196.1	0.37	비교예
17	8.2	0	실시에
18	272.0	0.02	비교예

표 4에 나타내는 바와 같이, 시험판 1 내지 4, 9, 10, 13, 14, 17은, 도전성 합금 피막에 이용한 귀금속종 및 비귀금속종과, 도전성 합금 피막 중의 비귀금속의 조성(원자%) 및 막 두께(nm) 및 내산성 금속 피막의 비금속종과 막 두께가 본 발명의 요건을 만족하고 있었다. 따라서, 시험판 1 내지 4, 9, 10, 13, 14, 17은, 황산 침지 후의 접촉 저항 및 황산 침지 후의 중량 감소의 결과가 합격으로 되었다[실시에(표 4의 비고란 참조)].

한편, 시험판 6, 11은, 도전성 합금 피막의 비귀금속의 조성이 낮기 때문에, 도전성 합금 피막과 내산성 금속 피막의 밀착성이 좋지 않고, 도전성 합금 피막이 박리되어 떨어져 내산성 금속 피막의 부동태 피막이 형성되어, 접촉 저항이 증대되었다.

시험판 5, 12, 18은, 도전성 합금 피막 중의 비귀금속의 조성이 많기 때문에, 내산성 금속 피막이 표면에 부도체 피막을 형성하였으므로 접촉 저항이 증대되어, 합격으로 되지 않았다[비교예(표 4의 비고란 참조)].

시험판 7, 16은, 내산성 금속 피막이 얇기 때문에, 내산성 금속 피막에 핀홀이 형성되었다. 이것에 의해, 시험판 7, 16은, 금속 기재가 노출되어 있는 부분이 증가되므로, 황산 침지 후, 시험판의 중량 감소가 보이고, 또한 금속 기재 표면에 형성된 산화 피막에 의해 접촉 저항이 증대되어, 합격으로 되지 않았다[비교예(표 4의 비고란 참조)].

시험판 8, 15는, 도전성 합금 피막이 얇기 때문에, 도전성 합금 피막과 내산성 금속 피막의 사이에 부도체 피막이 형성되고, 당해 부분이 박리되어 떨어짐으로써 접촉 저항이 증대되어, 합격으로 되지 않았다[비교예(표 4의 비고란 참조)].

또한, JIS K 5400에 준거하여, 본 발명의 실시예인 시험판 1의 표면에 테이프를 붙여 바둑판 눈 형상의 테이프 박리 시험을 행한 바, 내산성 금속 피막 및 도전성 합금 피막의 박리는 확인되지 않았다.

[실시예 B]

금속 기재는 [실시예 A]와 동일한 규격의 순 티탄제의 금속 기판을 6매 준비하였다. 그리고 하기 표 5에 나타내는 금속 기재의 가열 조건 및 금속 기재의 전압 인가 조건에서, 도전성 합금 피막을 Au-Ta로 하고, 그 조성을 Ta 45원자%, 막 두께를 20nm, 내산성 금속 피막을 Ta로 하고, 그 막 두께를 10nm로 고정하여 성막시켜 시험판 19 내지 24를 제작하였다.

[표 5]

시험 편	금속 기재의 가열 조건 (°C)	금속 기재의 전압 인가 조건 (V)
19	400	-80
20	200	-100
21	150	-200
22	가열 없음	인가 없음
23	400	-10
24	20	-200

표 5에 나타내는 조건으로 실시하여 제작한 시험편 19 내지 24를 [실시에 A]와 동일한 조건으로, 황산 침지 후의 접촉 저항($m\Omega \cdot cm^2$) 및 황산 침지 후의 중량 감소(mg/cm^2)에 대해 평가를 행하였다. 결과를 하기 표 6에 나타낸다.

[표 6]

시험 편	황산 침지 후의 접촉 저항 ($m\Omega \cdot cm^2$)	황산 침지 후의 중량 감소 (mg/cm^2)	비고
19	6.6	0	실시에
20	6.4	0	실시에
21	5.8	0	실시에
22	85.2	0.4	비교예
23	20.7	0.08	비교예
24	18.7	0.04	비교예

시험편 19 내지 21은, 금속 기재의 가열 조건이 50°C 이상이고, 또한 금속 기재의 전압 인가 조건이 -(마이너스)50V 미만이었으므로, 황산 침지 후의 접촉 저항 및 황산 침지 후의 중량 감소의 결과가 합격으로 되어, 실시예가 되었다(표 6의 비고란 참조).

한편, 시험편 22 내지 24는, 금속 기재의 가열 조건이 50°C 미만이었으므로, 또는 금속 기재의 전압 인가 조건이 -(마이너스)50V보다도 컸으므로, 내산성 금속 피막에 핀홀이 형성되었다. 이것에 의해, 금속 기재가 노출되고, 이것이 산성 분위기에 노출되어 금속 기재의 금속이 용출되었다. 그로 인해, 황산 침지 후의 중량이 감소하고, 또한 황산 침지 후의 접촉 저항이 증대되어 합격으로 되지 않았다[비교예(표 6의 비고란 참조)].

이상, 본 발명의 연료 전지용 금속 세퍼레이터 및 그 제조 방법에 대해, [실시에]에 의해 구체적으로 설명하였지만, 본 발명의 취지는 이들의 기재에 한정되는 것은 아니며, 특허청구의 범위의 기재에 기초하여 넓게 해석되어야 한다. 또한, 이들 기재에 기초하여 다양한 변경, 개변 등을 한 것도 본 발명의 취지에 포함되는 것은 물론이다.

본 출원은 2007년 4월 9일 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2007-102053호)에 기초하는 것이며, 그 내용은 본원에 참조로서 포함된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 단면도이다.

도 2는 본 발명에 관한 연료 전지용 금속 세퍼레이터의 제조 방법의 흐름을 나타내는 흐름도이다.

도 3의 (a)는 일반적으로 행해지고 있는 성막 조건의 스퍼터링법으로 금속 기재 상에 Ta를 성막한 모습을 촬영한 주사형 현미경 화상을 나타내는 도면이고, 도 3의 (b)는 본 발명에서 지정하는 특정한 성막 조건의 스퍼터링법으로 금속 기재 상에 Ta를 성막한 모습을 촬영한 주사형 현미경 화상을 나타내는 도면이다.

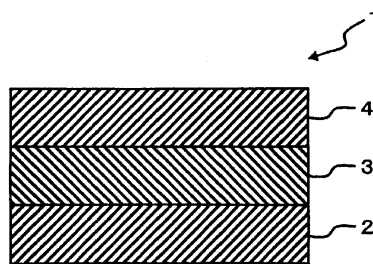
도 4는 성막 장치의 구성을 도시하는 설명도이다.

도 5는 접촉 저항의 측정 방법을 설명하는 설명도이다.

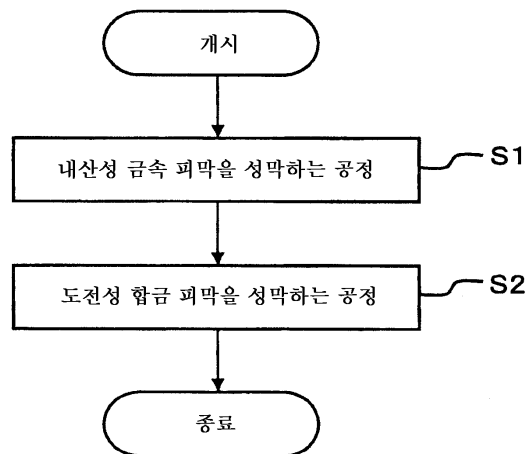
- <46> [부호의 설명]
- <47> 1 : 연료 전지용 금속 세퍼레이터
- <48> 2 : 금속 기재
- <49> 3 : 내산성 금속 피막
- <50> 4 : 도전성 합금 피막
- <51> S1 : 내산성 금속 피막을 성막하는 공정
- <52> S2 : 도전성 합금 피막을 성막하는 공정

도면

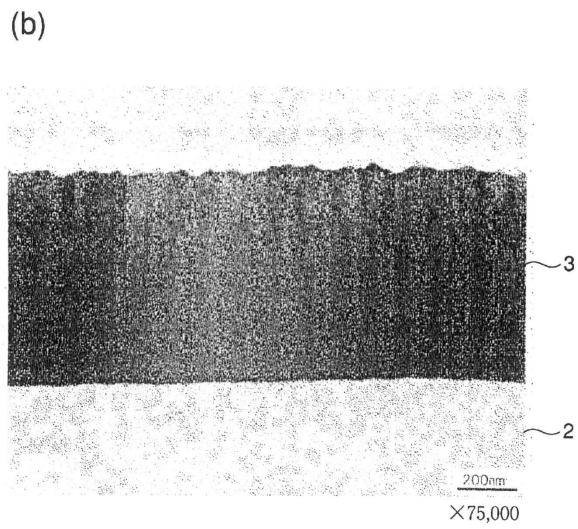
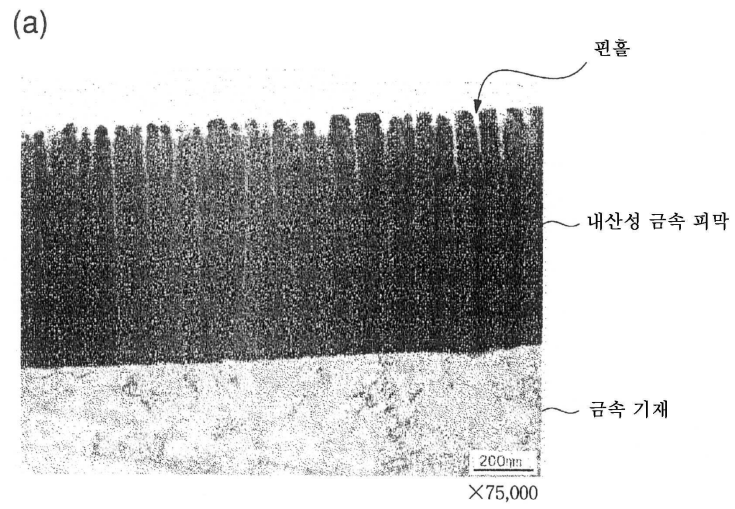
도면1



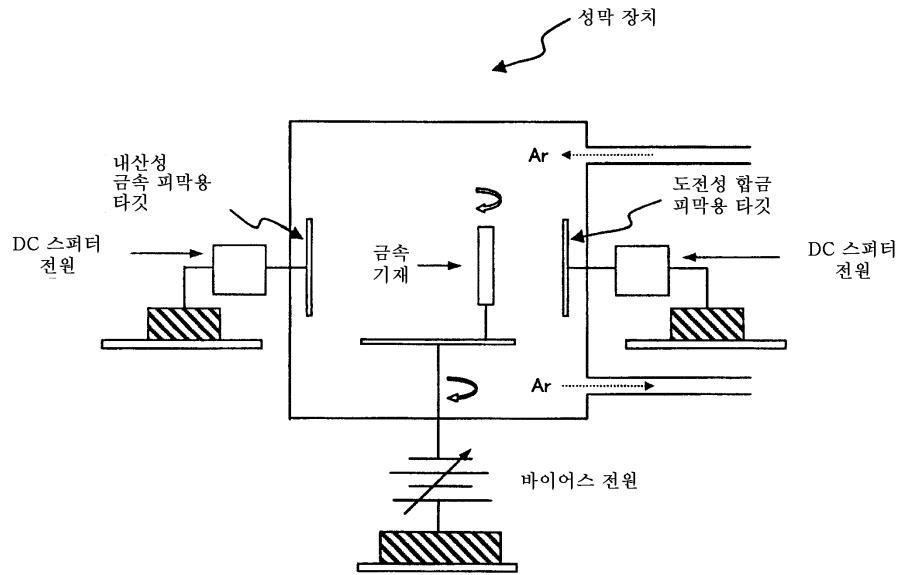
도면2



도면3



도면4



도면5

