

ミスト CVD による燃料電池用 Sn 系導電膜の作製とその特性

Preparation of Sn based conductive film and its characteristics by Mist CVD

高知工大院知能機械シスエ¹, トヨタ自動車株式会社², 上田 真理子¹, 刘 丽¹, DANG Tai Giang¹,
小崎 智子², 柳本 博², 川原村 敏幸¹

Graduate School of Eng., Kochi Univ. of Tech.¹, Material Engineering Div. No.2, Toyota Motor Corporation², Mariko Ueda¹, Li Liu¹, Giang T. Dang¹, Tomoko Kozaki², Hiroshi Yanagimoto²,
Toshiyuki Kawaharamura¹

E-mail: 225005h@gs.kochi-tech.ac.jp, kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

【はじめに】 燃料電池では、金属セパレータが運転環境下において腐食され、その電気抵抗の増加や溶出した金属イオンによる電極劣化が引き起こされ、燃料電池の性能が悪化していることが報告されている[1]。そこで金属セパレータの耐薬品性を高めるため、導電性を有しており耐食性のある材料として Sn 系の酸化物導電膜が注目されている。本研究室でも、大面積に亘り均一で原子レベルで高品質な成膜が可能な機能膜作製手法「ミスト CVD」[2]を用いて、豊富な資源を有し、熱的安定性、化学的耐久性を兼ね備える Sn 系酸化物のアンチモンドープ酸化スズ(ATO: Antimony doped Tin Oxide) の作製を行っている。本研究では、支援剤を加えることで低抵抗化($1.0\times10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下)に挑戦したので報告する。

【実験方法】 実験系を図 1、実験条件を表 1 に示す。成膜装置には、主原料溶液と添加溶液を別々に供給することが可能な第 3 世代ミスト CVD システムを使用し、片方の噴霧器(Ch.A)に Sn 原料とドープ剤を混合させ、もう一方の噴霧器(Ch.B)は支援剤のみを調合した。Sn 原料には塩化スズ($\text{SnCl}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$)を使用し、ドープ剤には塩化アンチモン(SbCl_3)、溶媒にはメタノールを使用した。支援剤には H_2O 、 $\text{H}_2\text{O}+\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}+\text{HNO}_3+\text{HCl}$ の 3 種類を使用した。成膜温度は $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、成膜時間は 5 分に固定し、石英基板上に成膜を行った。

【結果・考察】 成膜した ATO 薄膜の支援剤変化による特性の変化を評価するため、膜厚およびホール測定結果を図 2 に示す。目的膜は Sn^{4+} で構成された SnO_2 を基体とするが、原料となる SnCl_2 は Sn^{2+} であり、2 価から 4 価への酸化反応を起こす必要がある。また HNO_3 は N^{5+} を有し、安定な N^{3-} への変化において 8 個の e^- が必要となる。実験結果よりこの HNO_3 を用いることで、Sn の酸化反応が引き起こされていることがわかり、同様に HCl 、 H_2O についても検討したところ、 HCl は反応の支援および安定化、 H_2O は酸化に必要なだと考えられ、 HNO_3 、 HCl 、 H_2O 全ての支援剤を用いることが高品質かつ低抵抗な ATO 薄膜を作製するために有効であることがわかった。これらの結果を踏まえ反応支援剤支援量などの最適化を行ったところ、 $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ のとき最も低い抵抗率を示し、 $6.5\times10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ が得られた。本実験から、反応支援剤を最適化することで安定的に $1.0\times10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の抵抗率を持つ ATO 薄膜を作製できることが明らかとなった。実験条件やその他の結果に関する詳細は当日に報告する。

[1] N. Ohguri, A. Nosaka, Y. Nosaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12** (2009) B94 [2] 宮澤篤史, 柳沼基, 多田英司, 西方篤, *Electrochemistry* **76** (2010) 825 [3] T. Kawaharamura, *JJAP* **53** (2014) 05FF08

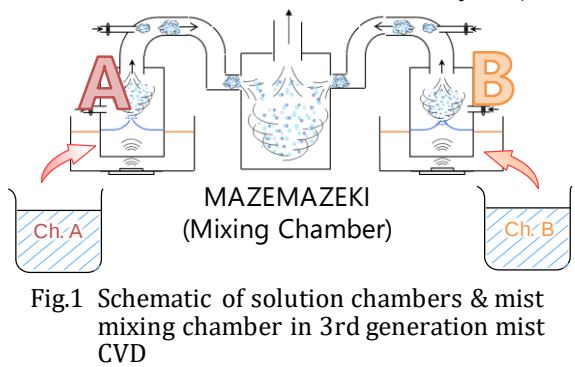


Fig.1 Schematic of solution chambers & mist mixing chamber in 3rd generation mist CVD

Table 1 experimental condition

	Ch. A	Ch. B
Case1	$\text{SnCl}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}+\text{SbCl}_3+\text{MeOH}$	Non support
Case2		H_2O
Case3		$\text{H}_2\text{O}+\text{HNO}_3$
Case4		$\text{H}_2\text{O}+\text{HNO}_3+\text{HCl}$

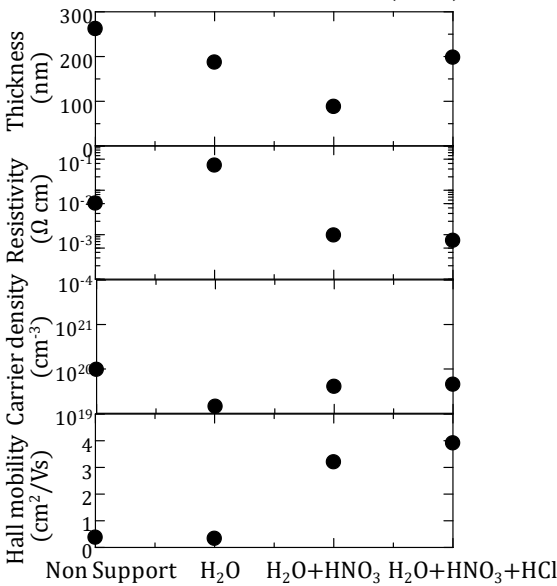


Fig.2 Electrical properties of ATO grown by mist CVD