

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5291368号
(P5291368)

(45) 発行日 平成25年9月18日(2013.9.18)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 8/02 (2006.01) HO 1 M 8/02 B
C 2 3 C 28/00 (2006.01) C 2 3 C 28/00 B
 HO 1 M 8/10 (2006.01) HO 1 M 8/10

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-86158 (P2008-86158)	(73) 特許権者	502362758
(22) 出願日	平成20年3月28日 (2008.3.28)		J X 日鉱日石金属株式会社
(65) 公開番号	特開2009-238691 (P2009-238691A)		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(43) 公開日	平成21年10月15日 (2009.10.15)	(74) 代理人	100113022
審査請求日	平成22年10月5日 (2010.10.5)		弁理士 赤尾 謙一郎
		(74) 代理人	100110249
			弁理士 下田 昭
		(72) 発明者	澁谷 義孝
			茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉱金属株式会社 技術開発センター内
		(72) 発明者	澁谷 紀充
			茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉱金属株式会社 技術開発センター内
		審査官	山内 達人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セパレータ材料、それを用いた燃料電池用セパレータ、燃料電池スタック、及び燃料電池用セパレータ材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

厚みが50～150μmの板材からなるステンレス鋼基材の表面に、Ru、Rh、Pd、Ir、Os及びPtからなる群より選択される少なくとも1種類以上のAuより易酸化性の貴金属からなる第1成分とAuとの合金層、又はAu単独層が形成され、

前記合金層は、Auを40質量%以上含有し、かつX線光電子分光により前記合金層を深さ方向に分析したとき、いずれの深さにおいても前記第1成分の含有量(質量%)がAu>前記第1成分を満たし、かつ、前記合金層又はAu単独層の厚みが1nm以上10nm以下であり、

前記合金層又はAu単独層と前記ステンレス鋼基材との間に、ステンレス鋼の構成元素であるFeを含み、Oを10質量%以上含有し、前記第1成分を10質量%以上含有し、かつX線光電子分光により深さ方向に分析したとき、いずれの深さにおいてもAuの含有量(質量%)が前記第1成分 Au>0を満たし、厚みが1nm以上10nm以下の中間層が形成されている燃料電池用セパレータ材料。

【請求項2】

前記合金層中のAuの含有割合が基材側から表面側に向かって増加する請求項1に記載の燃料電池用セパレータ材料。

【請求項3】

前記合金層の最表面にAu単独層が形成されている請求項1又は2に記載の燃料電池用セパレータ材料。

10

20

【請求項 4】

前記合金層は、前記第 1 成分と、前記貴金属のうち前記第 1 成分と異なる元素からなる第 2 成分と Au との合金である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料を用いた燃料電池セパレータ。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の燃料電池セパレータを用いた燃料電池スタック。

【請求項 7】

ステンレス鋼基材表面にスパッタ法により前記第 1 成分を 1 ~ 10 nm 被覆した後、スパッタ法により Au を 1 ~ 10 nm 被覆する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面に Au 又は Au 合金 (Au を含む層) が形成された燃料電池用セパレータ材料、それを用いた燃料電池用セパレータ、及び燃料電池スタックに関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型の燃料電池用セパレータは電気伝導性を有し、各単セルを電氣的に接続し、各単セルで発生したエネルギー (電気) を集電すると共に、各単セルへ供給する燃料ガス (燃料液体) や空気 (酸素) の流路が形成されている。このセパレータは、インターコネクタ、バイポーラプレート、集電体とも称される。

このような燃料電池用セパレータとして、従来はカーボン板にガス流通路を形成したものが使用されていたが、材料コストや加工コストが大きいという問題がある。一方、カーボン板の代わりに金属板を用いる場合、高温で酸化性の雰囲気曝されるために腐食や溶出が問題となる。このようなことから、ステンレス鋼板の表面に Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 及び Pt 等から選ばれる貴金属と Au との合金をスパッタ成膜して導電部分を形成する技術が知られている (特許文献 1)。

一方、ステンレス鋼基材の酸化被膜の上に、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 等からなる中間層を介して Au 膜を形成する燃料電池用セパレータが知られている (特許文献 2)。この中間層は、基材酸化膜との密着性、すなわち O (酸素原子) との結合性が良いとともに、金属または半金属のために Au 膜との密着性、結合性が良いとされている。

又、ステンレス鋼板の表面に、下地処理を施さずに酸性浴にて金めっきを施す燃料電池用金属製セパレータが報告されている (特許文献 3)。

【0003】

【特許文献 1】特開 2001 - 297777 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 185998 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 296381 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記した特許文献 1 記載の技術の場合、密着性の良い Au 合金膜を得るためには、ステンレス鋼表面の酸化皮膜を取り除く処理が必要であり、酸化被膜の除去が不十分な場合は貴金属膜の密着性が低下するという問題がある。

又、特許文献 2 記載の技術の場合、腐食性環境で使用すると、導電性薄膜の厚みが数 10 nm 以下の場合、中間層を構成する (半) 金属が腐食性環境下で耐食性がないため溶出し、接触抵抗が高くなる場合がある。一方、特許文献 3 記載の技術の場合、湿式の金めっ

10

20

30

40

50

きの電着形状が粒状であり、金めっきの付着量が少ないと、基材表面の一部に非めっき部分となる部分が生じる。そのため、基材表面全体を均一に金めっきするためには、Auの付着量を多くする必要がある。

【0005】

すなわち、本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、ステンレス鋼基材表面にAuを含む高耐食性の導電性膜を高い密着性で成膜することができる燃料電池用セパレータ材料、それを用いた燃料電池用セパレータ、燃料電池スタック、及び燃料電池用セパレータ材の製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは種々検討した結果、ステンレス鋼基材の表面にFe、O及び所定の貴金属とを含む中間層を形成させ、中間層の上にAuを含む層を形成させることで、含Au（合金）層をステンレス鋼基材上に強固かつ均一に形成可能であり、燃料電池用セパレータに要求される耐食性も確保できることを見出した。

上記の目的を達成するために、本発明の燃料電池用セパレータ材料は、厚みが50～150μmの板材からなるステンレス鋼基材の表面に、Ru、Rh、Pd、Ir、Os及びPtからなる群より選択される少なくとも1種類以上のAuより易酸化性の貴金属からなる第1成分とAuとの合金層、又はAu単独層が形成され、前記合金層は、Auを40質量%以上含有し、かつX線光電子分光により前記合金層を深さ方向に分析したとき、いずれの深さにおいても前記第1成分の含有量（質量%）がAu>前記第1成分を満たし、かつ、前記合金層又はAu単独層の厚みが1nm以上10nm以下であり、前記合金層又はAu単独層と前記ステンレス鋼基材との間に、ステンレス鋼の構成元素であるFeを含み、Oを10質量%以上含有し、前記第1成分を10質量%以上含有し、かつX線光電子分光により深さ方向に分析したとき、いずれの深さにおいてもAuの含有量（質量%）が前記第1成分 Au>0を満たし、厚みが1nm以上10nm以下の中間層が形成されている。

【0007】

前記合金層中のAuの含有割合が基材側から表面側に向かって増加することが好ましい。

前記合金層の最表面にAu単独層が形成されていることが好ましい。

前記合金層は、前記第1成分と、前記貴金属のうち前記第1成分と異なる元素からなる第2成分とAuとの合金であるとよい。

【0008】

本発明の燃料電池セパレータは、前記燃料電池用セパレータ材料を用いたものである。

本発明の燃料電池スタックは、前記燃料電池セパレータを用いたものである。

【0009】

本発明の燃料電池用セパレータ材料の製造方法は、前記燃料電池用セパレータ材料の製造方法であって、ステンレス鋼基材表面にスパッタ法により前記第1成分を1～10nm被覆した後、スパッタ法によりAuを1～10nm被覆する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ステンレス鋼基材の表面にFe、O、及び所定の貴金属とを含む中間層を形成させ、中間層の上にAuを含む層又はAu合金層を形成させることで、Au層又はAuを含む層をステンレス鋼基材上に強固かつ均一に形成させることができ、燃料電池用セパレータに要求される耐食性も確保できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料について説明する。なお、本

10

20

30

40

50

発明において%とは、特に断らない限り、質量%を示すものとする。

又、本発明において「燃料電池用セパレータ」とは、電気伝導性を有し、各単セルを電氣的に接続し、各単セルで発生したエネルギー（電気）を集電すると共に、各単セルへ供給する燃料ガス（燃料液体）や空気（酸素）の流路が形成されたものをいう。セパレータは、インターコネクタ、バイポーラプレート、集電体とも称される。

従って、燃料電池用セパレータとして、板状の基材表面に凹凸状の流路を設けたセパレータの他、上記したパッシブ型DMFC用セパレータのように板状の基材表面にガスやメタノールの流路孔が開口したセパレータを含む。

さらに、固体高分子形燃料電池としては、固体高分子を膜材料に用いて電極で挟んだ構造を有するものであればよく、用いる燃料にも特に限定はないが、燃料としては例えば水素やメタノールが挙げられる。

【0012】

<第1の実施形態>

以下、本発明の第1の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料について説明する。図1に示すように、第1の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料は、ステンレス鋼基材2の表面に中間層2aが形成され、中間層2aの上に合金層6が形成されてなる。

【0013】

<ステンレス鋼基材>

燃料電池用セパレータ材料としては、耐食性が要求され、導電性膜となる合金層（Au単独層）には耐食性と導電性が求められる。このため、基材には耐食性が求められるためステンレス鋼材を用いる。

ステンレス鋼基材2の材質はステンレス鋼であれば特に制限されない。又、ステンレス鋼基材2の形状も特に制限されず、第1成分及び金をスパッタできる形状であればよいが、セパレータ形状にプレス成形することを考えると、ステンレス鋼基材の形状は板材であることが好ましく、ステンレス鋼基材全体の厚みが50～150μm以上の板材であることが好ましい。

中間層2aに含まれるO（酸素）は、ステンレス鋼基材2を空気中に放置することにより自然に形成されるが、酸化雰囲気積極的にOを形成してもよい。

【0014】

<合金層>

ステンレス鋼基材2の表面に、Ru、Rh、Pd、Ir、Os及びPtからなる群より選択される少なくとも1種類以上のAuより易酸化性の貴金属からなる第1成分とAuとの合金層6が形成されている。この合金層は、Auを40質量%以上含有し、かつ前記第1成分の含有量がAu>前記第1成分を満たしている。

合金層6は、ステンレス鋼基材にAuの特性（耐食性、導電性、装飾性等）を付与するためのものである。又、上記貴金属は、電位-pH図からAuより易酸化性であり、この特性を利用し、上記第1成分を以下の中間層の構成元素として用いる。第1成分は単一の元素から成っていてもよく、複数の元素から成っていてもよいが、コストが低く酸化物を形成し易いPdが好ましい。

【0015】

合金層は、後述するXPS分析により確認することができる。合金層の厚みは1～10nmである。合金層の厚みが1nm未満であると、ステンレス鋼基材上に燃料電池用セパレータに要求される耐食性を確保できなくなる。合金層の厚みが10nmを超えると省金化が図られずコストアップとなる。

又、合金層において、Au濃度が40質量%未満であると、燃料電池用セパレータに要求される耐食性を確保できなくなる。

【0016】

なお、合金層6の表面にAu単独層が形成されていてもよい。又、合金層6が存在せず、以下の中間層の表面がすべてAu単独層であってもよい。Au単独層は、XPS分析によりAuの濃度がほぼ100%の部分である。

10

20

30

40

50

又、合金層 6 の中間層側において、主に第 1 成分からなる組成領域（貴金属領域）を有していてもよい。

【0017】

<中間層>

合金層（又は Au 単独層）6 とステンレス鋼基材 2 との間に、ステンレス鋼の構成元素である Fe を含み、O を 10 質量% 以上含有し、前記第 1 成分を 10 質量% 以上含有し、かつ、Au の含有量が前記第 1 成分 Au を満たし厚みが 1 nm 以上 10 nm 以下の中間層 2 a が存在する。

通常、ステンレス鋼基材は表面に酸化層を有しており、酸化され難い Au（含有）層をステンレス鋼表面に直接形成させるのは難しい。一方、上記貴金属は Au に比べて酸化され易く、ステンレス鋼基材の表面で Cr 酸化物中の O 原子と酸化物を形成し、ステンレス鋼基材表面に強固に結合するものと考えられる。

又、上記貴金属は耐食性が他の金属と比べ高い。これらの点で、Au を含んだ導電性膜（上記合金層又は Au 単独層）の厚みが数 10 nm 以下の場合には、従来、中間層に用いられてきた元素である Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 等に比べ、前記第 1 成分を含む中間層の方が耐食性が高く、金属の溶出がない中間層を形成することができる。

【0018】

前記中間層の厚みは耐食性の観点から 1 nm 以上とし、厚みの上限は、第 1 成分のコストの点から 10 nm 以下である。

ここで XPS（X-ray photoelectron spectrometer）分析は、分析したい部分及び元素を指定し、深さ方向における指定元素の濃度を検出するものである。指定する元素は、Au、第 1 成分、O、Fe、Ni、Cr であり、後述する第 2 成分を用いた場合は第 2 成分を指定に加える。

【0019】

O の含有量を 10 質量% 以上とした理由は、O の含有量が 10 質量% 未満である部分は、第 1 成分と O 原子が十分な酸化物を形成しておらず、中間層として機能しないと考えられるからである。

【0020】

合金層中の Au の割合が基材側から表面側に向かって増加する傾斜組成になっていることが好ましい。ここで、Au の割合（質量%）は、上記した XPS 分析で求めることができる。合金層又は Au 単独層の厚みは、XPS 分析でのスパッタレート（2.6 nm/min）から換算した値である。

合金層を傾斜組成とすると、合金層の基材側では Au より易酸化性の第 1 成分の割合が多くなり、ステンレス鋼基材表面との結合が強固になる一方、合金層の表面側では Au の特性が強くなるので、耐食性が向上する。

【0021】

<燃料電池用セパレータ材料の製造>

燃料電池用セパレータ材料の中間層の形成方法としては、ステンレス鋼基材の表面酸化膜を除去せずに、この基材表面に乾式めっきにより前記第 1 成分を被覆した後、乾式めっきにより Au 又は Au 合金を被覆する方法が挙げられる。

本発明においては、ステンレス鋼基材の表面酸化膜を除去しないことで、表面酸化膜中の O に第 1 の成分が結合し、中間層を形成することができる。又、基材 2 の表面酸化膜を除去後、第 1 の成分の酸化物を乾式めっきすることや、基材 2 の表面酸化膜を除去後、第 1 の成分をターゲットとし酸化雰囲気中で乾式めっきすることによっても中間層を形成することができる。

乾式めっきによる第 1 成分の厚みは 1 ~ 10 nm 程度とし、Au 又は Au 合金の厚みは 1 ~ 10 nm 程度とすることができる。

ここで、乾式めっきとしては、真空蒸着、イオンプレーティングやスパッタ等の物理蒸着（PVD）、化学蒸着（CVD）を挙げることができるがこれらに限られない。

10

20

30

40

50

【0022】

特に、乾式めっきがスパッタ法であることが好ましい。スパッタ法の場合、以下のようにして成膜することができる。

まず、ステンレス鋼基材の表面酸化膜を除去せずに、第1の成分をターゲットとしてスパッタ成膜することにより、表面酸化膜中のOに第1の成分が結合し、中間層を形成することができる。又、基材2の表面酸化膜を除去後、第1の成分の酸化物をターゲットとしてスパッタ成膜することや、基材2の表面酸化膜を除去後、第1の成分をターゲットとし酸化雰囲気ですパッタ成膜することによっても中間層を形成することができる。

なお、スパッタの際、基材の表面酸化膜を適度に除去し、基材表面のクリーニングを目的として逆スパッタ（イオンエッチング）を行ってもよい。逆スパッタは、例えばRF100W程度の出力で、アルゴン圧力0.2Pa程度としてアルゴンガスを基材に照射して行うことができる。

10

中間層のAuは、以下の合金層を形成するためのAuスパッタにより、Au原子が中間層に入り込むことによっても中間層内に含まれるようになる。又、第1成分とAuを含む合金ターゲットを用いて基材表面にスパッタ成膜してもよい。

【0023】

合金層の形成方法としては、例えば上記したスパッタによりステンレス鋼基材上に第1成分を成膜した後、第1成分膜の上にAuをスパッタ成膜することができる。この場合、スパッタ粒子は高エネルギーを持つため、第1成分膜のみが基材表面に成膜されていても、そこにAuをスパッタすることにより、第1成分膜にAuが入り込み、合金層となる。又、この場合、合金層中のAuの割合が基材側から表面側に向かって増加する傾斜組成となる。

20

基材表面に最初に第1成分とAuのうちAu濃度が低い合金ターゲットを用いてスパッタ成膜し、その後、第1成分とAuのうちAu濃度が高い合金ターゲットを用いてスパッタ成膜してもよい。

【0024】

<第2の実施形態>

次に、本発明の第2の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料について説明する。図3に示すように、第2の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料は、ステンレス鋼基材2の表面に中間層2aを介して貴金属層4が形成され、貴金属層4の表面に合金層6が形成されている。ステンレス鋼基材2及び合金層6は、第1の実施形態と同一であるので説明を省略する。

30

貴金属層4は上記貴金属（好ましくは中間層の第1成分と同一）から主として成り、第1成分がAuより酸化され易いため、酸化物層である中間層2aとの結合性が高く、貴金属層4がない場合に比べ、合金層6とステンレス鋼基材2（中間層）との密着性が向上する。

貴金属層4は、スパッタ条件（スパッタ時間、出力）等を変えることにより、適宜形成することができる。

なお、貴金属層4中の貴金属と、合金層6中の第1成分とは同一の元素であってもよく、異なる元素であってもよいが、同一元素とすると、製造が簡易となる。

40

【0025】

<第3の実施形態>

次に、本発明の第3の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料について説明する。図4に示すように、第3の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料は、ステンレス鋼基材2の表面に中間層2aを介して合金層6が形成され、合金層6の表面にAu単独層8が形成されている。ステンレス鋼基材2及び合金層6は、第1の実施形態と同一であるので説明を省略する。

Au単独層8は、スパッタ条件（スパッタ時間、出力）等を変えることにより、適宜形成することができる。

【0026】

50

なお、第2及び第3の実施形態の層構成を組み合わせ、ステンレス鋼基材2の表面に、中間層2aを介して貴金属層4、合金層6、Au単独層8をこの順に形成した層構造としてもよい。

【0027】

Auに代えて、前記貴金属のうち前記第1成分と異なる元素からなる第2成分とAuとのAu合金を用いてもよい。この場合、中間層は0及び第1成分から主になるが、合金層は第1成分、第2成分及びAuから主になる。

【0028】

本発明の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料によれば、Au(合金)層をステンレス鋼基材上に強固かつ均一に形成させることができ、この層が導電性と耐食性を有することから、燃料電池用セパレータ材料として好適である。又、本発明の実施形態によれば、Au(合金)層をスパッタ成膜すればこの層が均一な層となるので、湿式の金めっきに比べて表面が平滑となり、Auを無駄に使用しなくて済むという利点がある。

【0029】

<燃料電池用セパレータ>

次に、本発明の燃料電池用セパレータ材料を用いた燃料電池用セパレータについて説明する。燃料電池用セパレータは、上記した燃料電池用セパレータ材料を所定形状に加工してなり、燃料ガス(水素)、空気(酸素)、冷却水等を流すための反応ガス流路(溝)が形成されている。

特に、燃料電池用セパレータにおいて、プレス加工による反応ガス流路が予め前記基材に形成されていると、後工程で反応ガス流路を形成する必要がなく、中間層や合金層等を形成する前の基材をプレス加工することで、容易に反応ガス流路を形成できるので、生産性が向上する。

又、本発明の燃料電池用セパレータにおいて、基材表面に合金層又はAu単独層を形成した燃料電池用セパレータ材料に対し、後からプレス加工によって反応ガス流路を形成してもよい。本発明の燃料電池用セパレータ材料は合金層やAu単独層が基材表面に強固に密着しているので、被膜形成後にプレス加工しても被膜が剥がれずに反応ガス流路を形成でき、生産性が向上する。

【0030】

なお、反応ガス流路形成のためのプレス加工をするためには、燃料電池用セパレータ材料として、基材の厚みを50µm以上とすることが好ましい。基材の厚みの上限は限定されないが、コストの点から150µm以下とすることが望ましい。

【0031】

<燃料電池用スタック>

本発明の燃料電池用スタックは、本発明の燃料電池用セパレータ材料、又は本発明の燃料電池用セパレータを用いてなる。

燃料電池用スタックは、1対の電極で電解質を挟み込んだセルを複数個直列に接続したものであり、各セルの間に燃料電池用セパレータが介装されて燃料ガスや空気を遮断する。燃料ガス(水素)が接触する電極が燃料極(アノード)であり、空気(酸素)が接触する電極が空気極(カソード)である。

【実施例】

【0032】

<試料の作製>

ステンレス鋼基材として、厚み100µmのステンレス鋼材(SUS316L)を用い、FIB(集束イオンビーム加工)による前処理をした。FE-TEM(電解放射型透過電子顕微鏡)によるエネルギー分散型蛍光X線分析(EDX)により観察したところ、ステンレス鋼基材の表面には予め約6nmの酸化物層が形成されていたのを確認した。

【0033】

次に、ステンレス鋼基材のステンレス鋼酸化物層の表面に、スパッタ法を用いて目標厚みが表1の値となるようにPd(貴金属膜)を成膜した。なお、スパッタの際、基材の表

10

20

30

40

50

面酸化膜を適度に除去し、基材表面のクリーニングを目的として逆スパッタ（イオンエッチング）を行ってもよい。ターゲットには純Pdを用いた。次に、スパッタ法を用いて目標厚みが表1の値となるようにAuを成膜し、実施例1～9の試料を作製した。ターゲットには純Auを用いた。

【0034】

比較例10として、スパッタの代わりに、湿式めっきにより、基材表面にAu層を50nm形成した。湿式めっきは、基材の電解脱脂、水洗、電解酸洗、水洗を順に行った後、金めっきを行った。

比較例11、12として、スパッタ時にそれぞれAu膜、Pd膜のみ成膜した。

比較例13として、Pd膜及びAu膜を別個にスパッタする代わりに、Pd-Au合金（Pd70質量%、Au30質量%）を用いて成膜した。比較例14として、Pd膜及びAu膜を別個にスパッタする代わりに、Pd-Au合金（Pd50質量%、Au50質量%）を用いて成膜した。比較例15として、Pd膜及びAu膜を別個にスパッタする代わりに、Pd-Au合金（Pd30質量%、Au70質量%）を用いて成膜した。

比較例16として、スパッタ時のPd膜の目標厚みを0.5nmに低減して成膜した。

【0035】

目標厚みは以下のように定めた。まず、予めステンレス鋼基材にスパッタで対象物（例えばPd）を成膜し、蛍光X線膜厚計（Seiko Instruments製SEA5100、コリメータ0.1mm）で実際の厚みを測定し、このスパッタ条件におけるスパッタレート（nm/min）を把握した。そして、スパッタレートに基づき、厚み1nmとなるスパッタ時間を計算し、この条件でスパッタを行った。

Pd及びAuのスパッタは、株式会社アルパック製のスパッタ装置を用い、出力DC50W アルゴン圧力0.2Paの条件で行った。

【0036】

<層構造の測定>

試料のステンレス鋼基材表面をXPSで深さ方向に分析し、O、Pd等の濃度を検出した。XPSとしては、アルパックファイ社製の5600MCを用い、スパッタ条件としてイオン種Ar、加速電圧3kV、掃引領域3mm×3mm、スパッタレート2.6nm/minで測定した。

なお、XPSによる濃度検出は、指定元素の合計100質量%として、各元素の濃度（質量%）を分析した。又、XPS分析で厚み方向に1nmの距離とは、XPS分析によるチャート（図2）の横軸の約0.38分に相当する。

【0037】

図2は、試料の深さ方向のXPS分析結果である。

ステンレス鋼基材2の表面に、Feを含み、Oを10質量%以上含有し、Pdを10質量%以上含有し、かつ、Auの含有量がPd Auを満たす中間層2aが存在することがわかる。又、中間層2aの表面側に、Auを40質量%以上含有し、かつPdの含有量がAu>Pdを満たすPdとAuの合金層が形成されていることがわかる。

又、上記合金層として定義される領域の厚みを、図2の横軸から換算すると、1.3nmとなった。

なお、本発明においては、中間層を定義するために、O、第1成分等の濃度を規定している。従って、中間層の境界は便宜上O、第1成分濃度によって決められるため、中間層とその上下の層（例えば基材2）との間に、中間層ともステンレス鋼基材とも異なる層が介在する場合もある。

【0038】

<評価>

各試料について以下の評価を行った。

A. 密着性

各試料の最表層の合金層に1mm間隔で碁盤の目を罫書いた後、粘着性テープをはり付け、さらに各試験片を180°曲げて元の状態に戻し、曲げ部のテープを急速にかつ強く

10

20

30

40

50

引き剥がす剥離試験を行った。

剥離が全くない場合を○とし、耐食試験後に一部でも剥離があると目視で認められた場合を△とし、耐食試験前から一部でも剥離があると目視で認められた場合を×とした。

B．成膜形状

各試料の断面のFE-TEM像を撮影し、表面に数nmから数百nmの粒子が集まった凹凸構造が観察された場合を粒状とし、粒状に比べて表面が平滑な場合を層状とした。

【0039】

C．接触抵抗

接触抵抗の測定は、試料全面に荷重を加える方法で行った。まず、40×50mmの板状の試料の表裏にそれぞれカーボンペーパーを積層し、さらに表裏のカーボンペーパーの外側にそれぞれCu/Ni/Au板を積層した。Cu/Ni/Au板は厚み10mmの銅板に1.0μm厚のNi下地めっきをし、Ni層の上に0.5μmのAuめっきした材料であり、Cu/Ni/Au板のAuめっき面がカーボンペーパーに接するように配置した。

10

さらに、Cu/Ni/Au板の外側にそれぞれテフロン（登録商標）板を配置し、各テフロン（登録商標）板の外側からロードセルで圧縮方向に10kg/cm²の荷重を加えた。この状態で、2枚のCu/Ni/Au板の間に電流密度100mA/cm²の定電流を流した時、Cu/Ni/Au板間の電気抵抗を4端子法で測定した。

又、接触抵抗は、以下の耐食試験の前後でそれぞれ行った。耐食試験は、浴温90の硫酸水溶液（pH=1.8、液量350cc）に各試料を168時間（1週間）浸漬して行った。

20

【0040】

表1に結果を示す。なお、表1において、中間層の厚み、最表層の厚みは、いずれもXPS分析を2回行った値の平均値とした。又、中間層の厚み、最表層の厚みは±0.25nmの幅を持ち、例えば中間層が1.0nmという場合、平均値が0.75nm以上で1.25nm未満のものをいうとする。但し、厚みが10nm以上の場合は±0.5nmの幅とする。

【0041】

【表 1】

	No.	成膜手段	成膜方法	密着性	成膜形状	中間層 (平均値) [nm]	最表面から 下層に向かう Au40wt%以上の 領域の厚み [nm]	接触抵抗[mΩ・cm ²]	
								耐食 試験前	耐食 試験後
実施例	1	スパッタ	厚み1nmのPdを成膜後、 厚み1nmのAuを成膜	△	層状	1.0	1.0	≤10	≤10
	2	スパッタ	厚み1nmのPdを成膜後、 厚み5nmのAuを成膜	△	層状	1.0	6.0	≤10	≤10
	3	スパッタ	厚み1nmのPdを成膜後、 厚み9nmのAuを成膜	△	層状	1.0	10	≤10	≤10
	4	スパッタ	厚み3nmのPdを成膜後、 厚み1nmのAuを成膜	○	層状	2.0	1.0	≤10	≤10
	5	スパッタ	厚み3nmのPdを成膜後、 厚み5nmのAuを成膜	○	層状	2.0	6.0	≤10	≤10
	6	スパッタ	厚み3nmのPdを成膜後、 厚み9nmのAuを成膜	○	層状	2.0	10	≤10	≤10
	7	スパッタ	厚み5nmのPdを成膜後、 厚み1nmのAuを成膜	○	層状	3.5	1.0	≤10	≤10
	8	スパッタ	厚み5nmのPdを成膜後、 厚み5nmのAuを成膜	○	層状	3.5	6.0	≤10	≤10
	9	スパッタ	厚み5nmのPdを成膜後、 厚み9nmのAuを成膜	○	層状	3.5	10	≤10	≤10
比較例	10	湿式めっき	厚み50nmのAuめっき	○	粒状	0	53	≤10	≤10
	11	スパッタ	厚み20nmのAu成膜のみ	○	層状	0	21	≤10	≤10
	12	スパッタ	厚み10nmのPd成膜のみ	○	層状	7.0	—	≤10	40
	13	スパッタ	厚み10nmのPd-Au合金 (Pd70: Au30)を成膜	○	層状	9.0	0	≤10	35
	14	スパッタ	厚み10nmのPd-Au合金 (Pd50: Au50)を成膜	×	層状	≤0.5	11	---	---
	15	スパッタ	厚み10nmのPd-Au合金 (Pd30: Au70)を成膜	×	層状	≤0.5	11	---	---
	16	スパッタ	厚み0.5nmのPdを成膜後、 厚み10nmのAuを成膜	×	層状	≤0.5	11	---	---

【0042】

表1から明らかのように、合金層とステンレス鋼基材との間に、ステンレス鋼の構成元素であるFeを含み、Oの最大ピークが10質量%以上で、Pdを10質量%以上含有し、かつ、Auの含有量がPd Auを満たす中間層が存在する実施例1～9の場合、各層の密着性に優れ、又、スパッタにより成膜した合金層又はAu層（最表面層）は平滑な層状となった。さらに、耐食試験前後で試料の接触抵抗が変化せず、耐食性と導電性が優れたものとなった。

なお、各実施例の場合、最表面から基材側に向かうAu40質量%以上の領域の厚みはいずれも1nm以上であった。

【0043】

Au層を湿式めっきで形成した比較例10の場合、最表面層が粒状となり、Auの使用量が多くなった。

Auのみをスパッタした比較例11の場合、中間層が形成されずに密着性が劣化した。一方、Pdのみをスパッタした比較例12の場合、最表面層がAuを含まず、耐食試験後に接触抵抗が大幅に増大した。これは、最表面層がAuを含まないために耐食性が劣化したためと考えられる。

Pd-Au合金（Pd70質量%）をターゲットとしてスパッタした比較例13の場合も、耐食試験後に接触抵抗が大幅に増大した。これは、Pd-Au合金中のAuの割合が少ないために最表面層にAuを40質量%以上含む層が形成されず、耐食性が劣化したため

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-323988(JP,A)
特開2001-351642(JP,A)
特開2008-004498(JP,A)
国際公開第2006/028184(WO,A1)
特開2008-004492(JP,A)
特表2005-529466(JP,A)
特開2002-367434(JP,A)
特開2004-185998(JP,A)
米国特許出願公開第2006/0194095(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/00-8/24