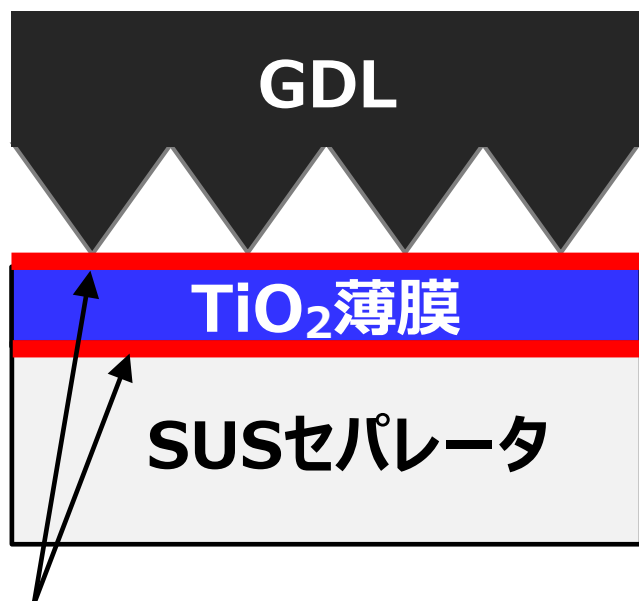


NEDO 水素・燃料電池成果報告会 2024
A2-7, 2024年7月19日 11:10~11:30

アナターゼ型 TiO_2 薄膜を活用した 低接触抵抗・高耐久性 セパレータ表面処理技術の開発

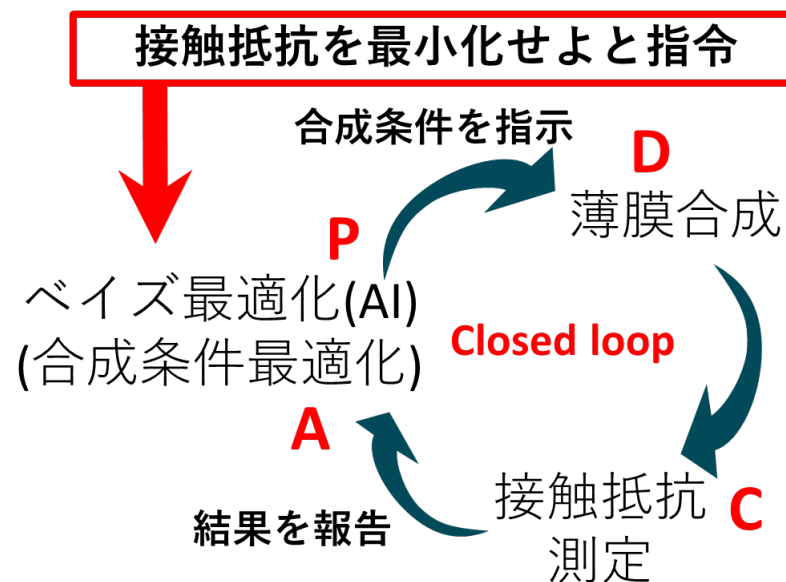
研究代表 一杉 太郎(東京大学)
発表者 簾 智仁(東京大学)

TiO₂コーティング技術の開発



接触抵抗目標 **<3.0 mΩ cm²**

自動・自律実験システムの活用



成膜条件最適化の加速

Hitosugi et al., APL Mater. 8, 111110 (2020)

- ・TiO₂薄膜を保護膜としたセパレータの開発
- ・自動・自律化した成膜と評価システムによる

研究開発の加速

1. セパレータに求められる性能: **低接触抵抗と高耐久性**
2. 新規コーティング材料: **アナターゼ型 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ (TNO)**

- ・高い電気伝導度

エピタキシャル薄膜 $\sim 2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$

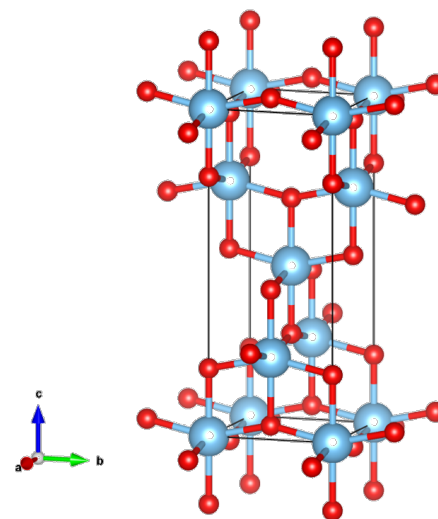
多結晶薄膜 $1.1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$

Hitosugi *et al* , Appl. Phys. Lett. 86, 252101 (2005)
J. Appl. Phys. 105, 123702 (2009)

- ・酸性溶液に対する高いエッチング耐性

$\sim 0.06 \text{ nm min}^{-1}$ [95°C、 H_2SO_4 (95 wt%)]

Hitosugi *et al* , Jpn. J. Appl. Phys. 50, 018002 (2011)



3. 低コスト・高被服率な成膜手法: **ミスト化学蒸着法(CVD)**

溶液、溶媒の選択、成膜温度、雰囲気等の最適化

課題: 巨大な探索空間→最適化に非常に時間がかかる

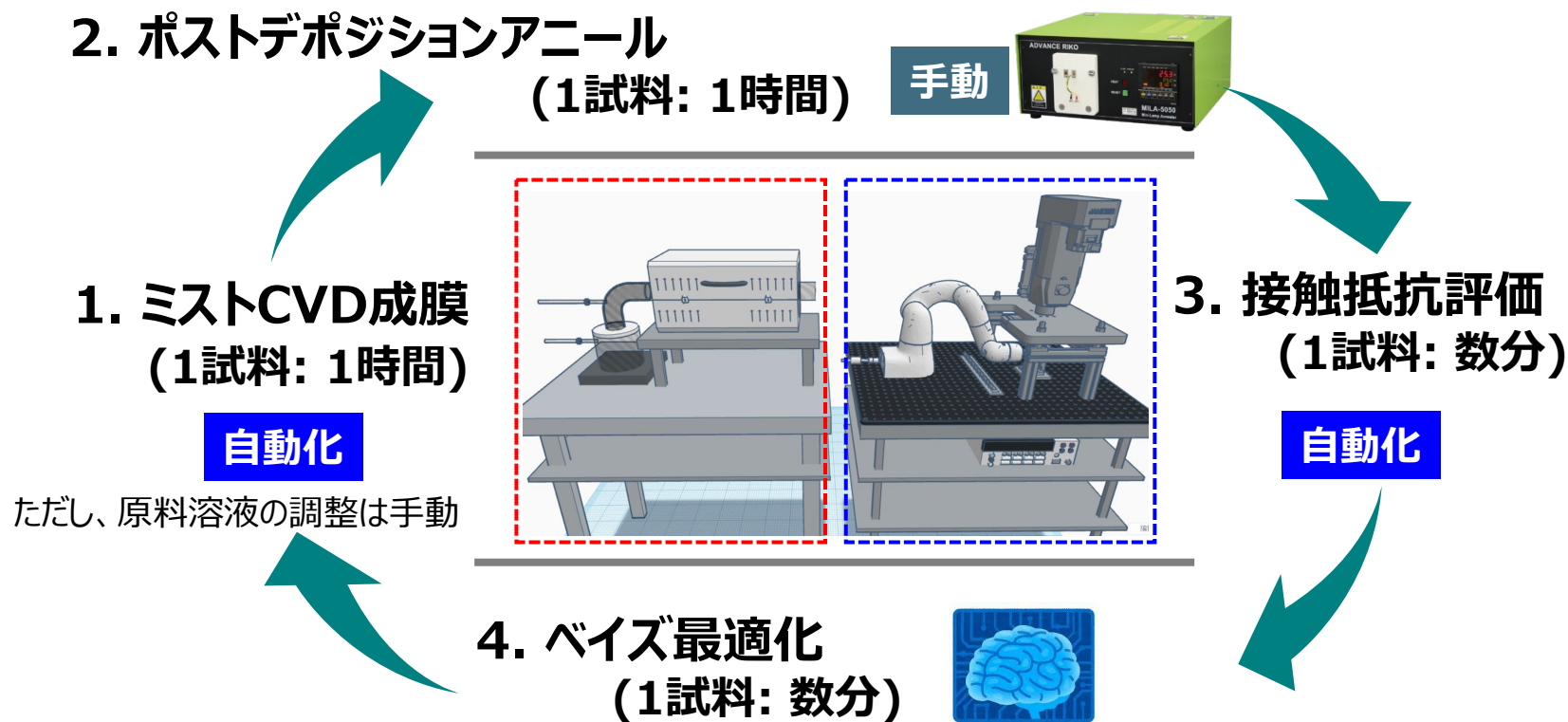
4. **研究加速のために自動・自律実験システムを構築**



項目 (委託先名称)	最終目標 (2024年度)
低抵抗TNOの高速成膜 (東京大学・中部大学)	成膜速度 $> 12 \text{ nm min}^{-1}$ (1 cm角)
低抵抗TNOの耐食性評価 (東京大学・中部大学)	耐食試験 (FC3 BPP評価) - Fe溶出速度 $< 3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ - 試験後の接触抵抗 $< 3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$
低抵抗TNOの作製 (東京大学・中部大学)	接触抵抗 $< 3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (1 cm角、1 MPa加圧)

成膜温度とアニール温度を最適化

【4個の試料を自動合成した後、試料を個別にアニールし、接触抵抗評価】

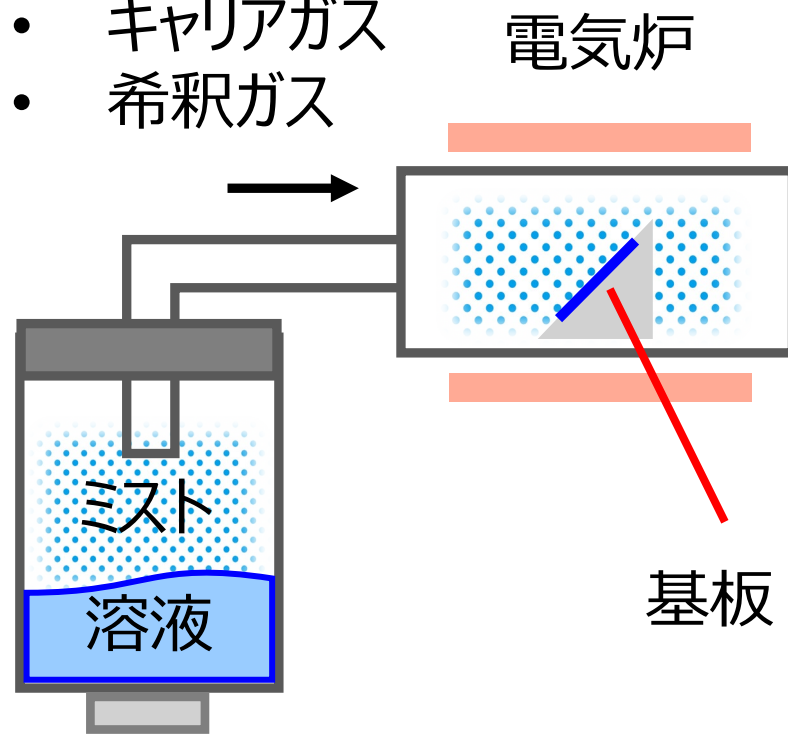


自動実験システムを構築し、最適条件を探索

溶質	Tiイソプロポキシド Nbエトキシド
溶媒	10種を調査 (人が検討)
溶質濃度	0.2 mol/L (Nb 40 at%)
成膜温度	350–600°C (自動実験)
ガス (キャリア, 希釈)	N ₂ (2.5, 4.5 L/min)
ポストデポジション アニール温度	500–750°C (半自動実験)

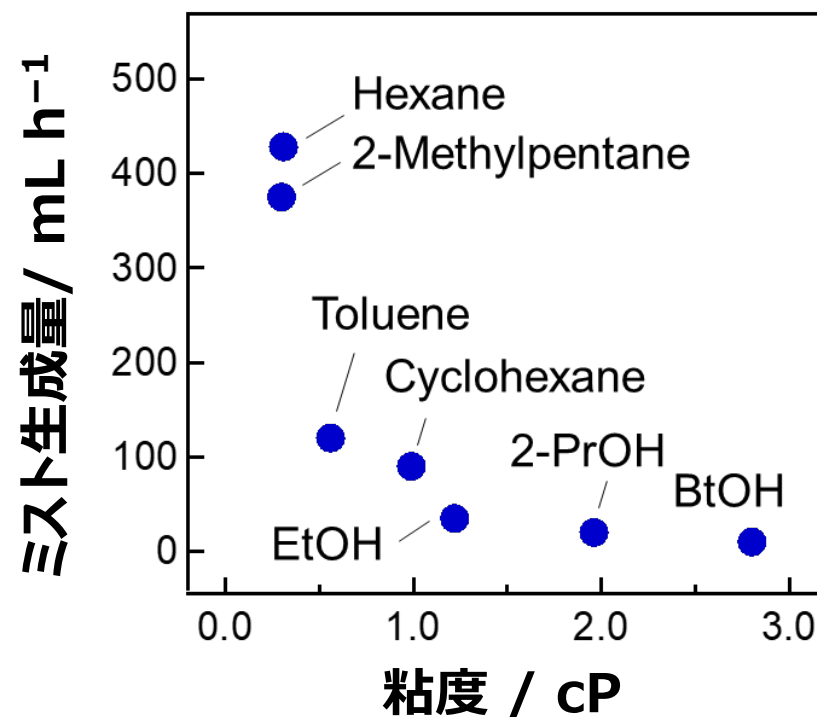
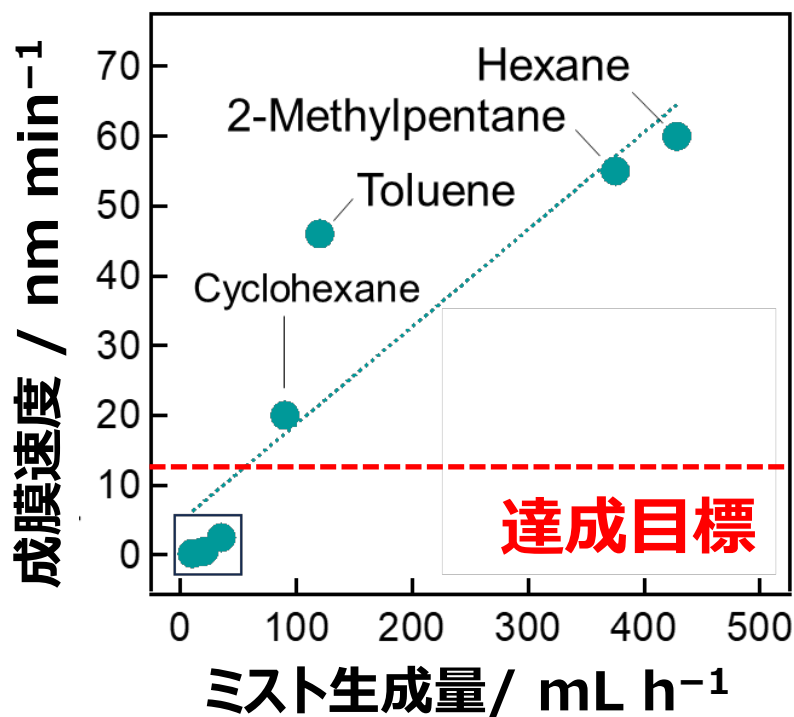
ミストCVDの実験系セットアップ

- キャリアガス
- 希釈ガス



初めに、溶媒の選定からスタート

約10種類の溶媒から最適なものを選択



低い粘度をもつ溶媒の選択が成膜速度向上の鍵

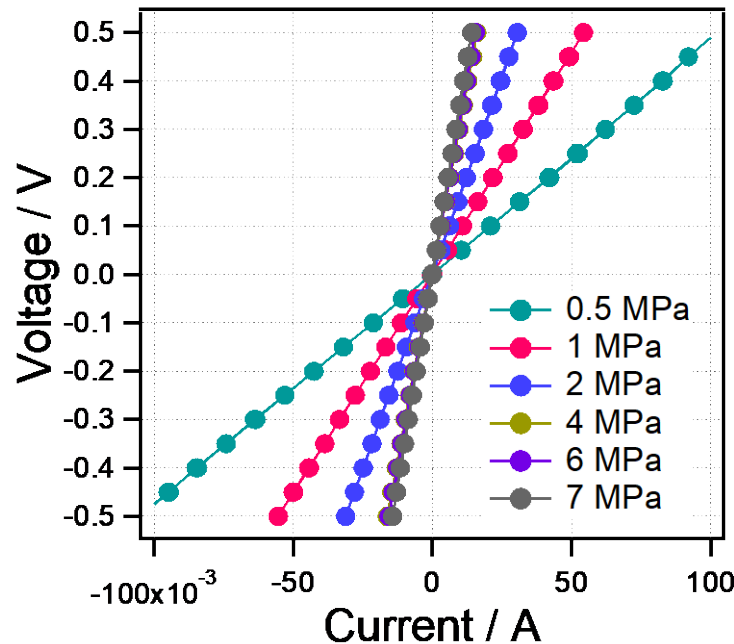
成膜速度60 nm min⁻¹(目標値>12 nm min⁻¹)を達成

溶媒	薄膜の低効率 / Ω cm	接触抵抗 / $m\Omega$ cm ²
ヘキサン	6.5×10^{-3}	3.0
2-メチルペンタン	6.8×10^{-3}	3.0
シクロヘキサン	8.1×10^{-3}	3.8
トルエン	7.5×10^{-3}	3.4
エタノール	8.8×10^{-3}	3.2

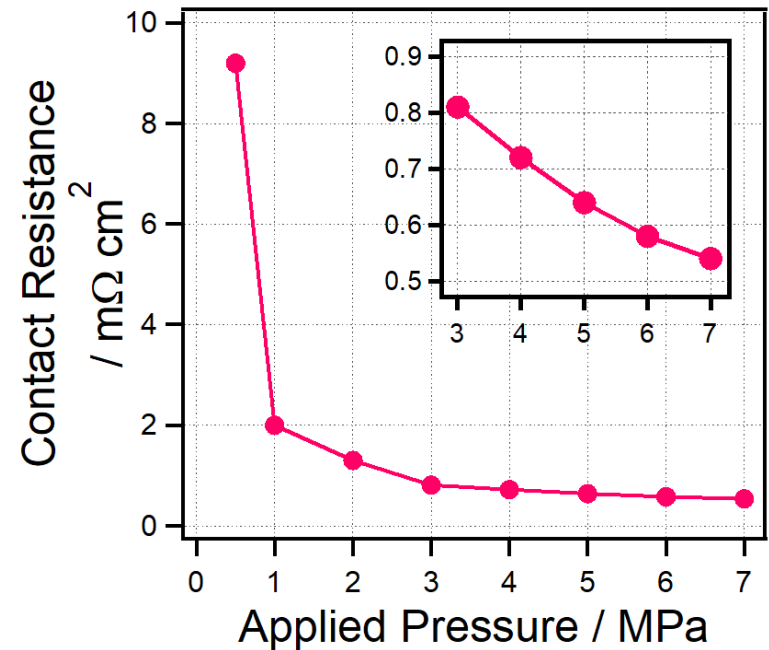
接触抵抗3.0m Ω cm²(目標値と同値)を達成

ヘキサンで作製したTNOの接触抵抗 – 圧力依存性

電流電圧曲線の圧力依存



接触抵抗の圧力依存



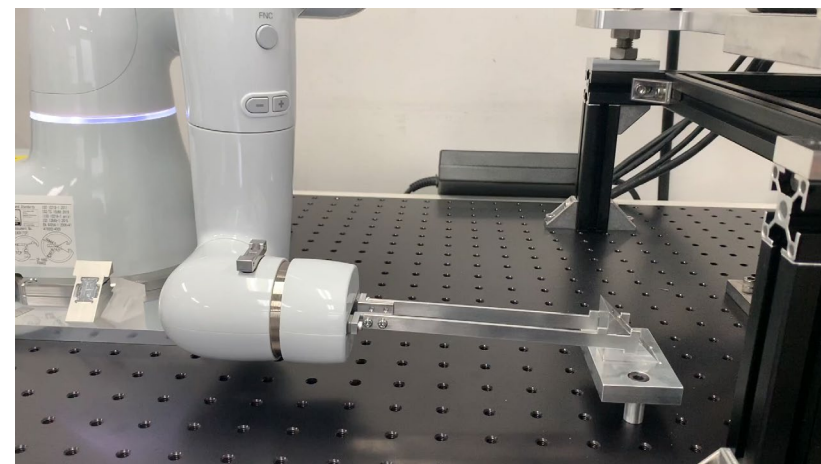
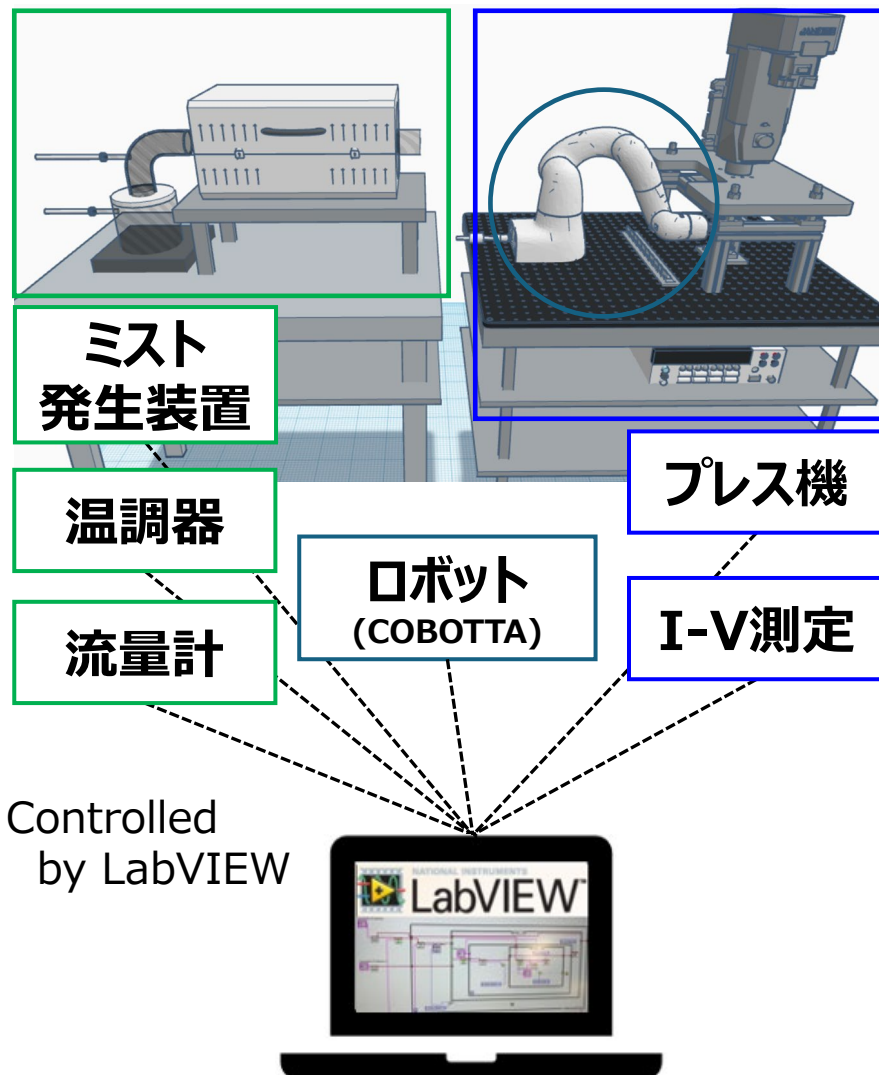
すべての印加圧力でオーミック接触を確認

2.0 MPa以上では、1.0 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ 以下の接触抵抗

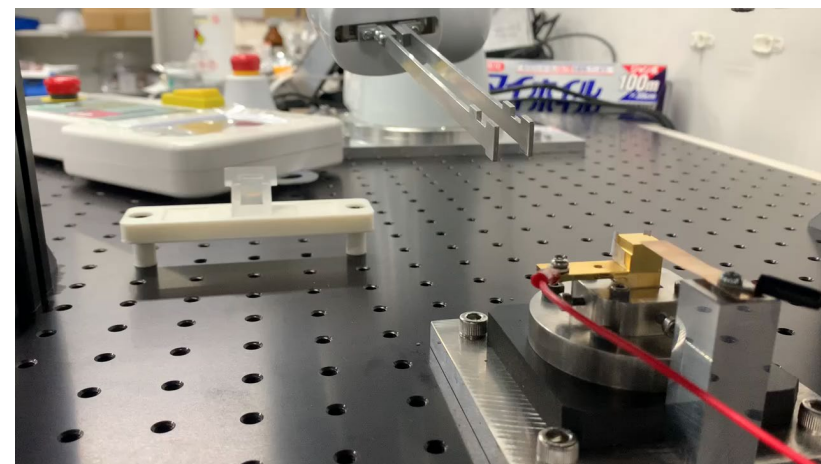
ミストCVD成膜

接触抵抗評価

ミストCVD装置へのSUS基板の搬送

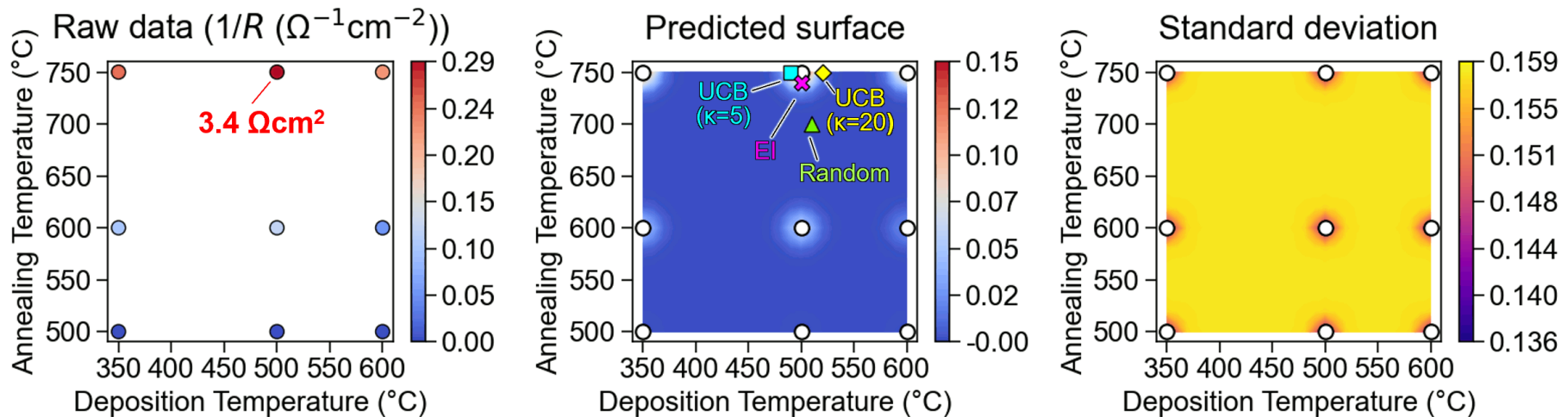


基板搬送と接触抵抗の自動測定



「期待値の高い領域の選択」と「未探索の領域の選択」
両方のバランスが取れたアルゴリズムを適用

Before 1st cycle



「成膜温度」と「アニール温度」について、
探索空間の全体をまんべんなく、効率的に探索

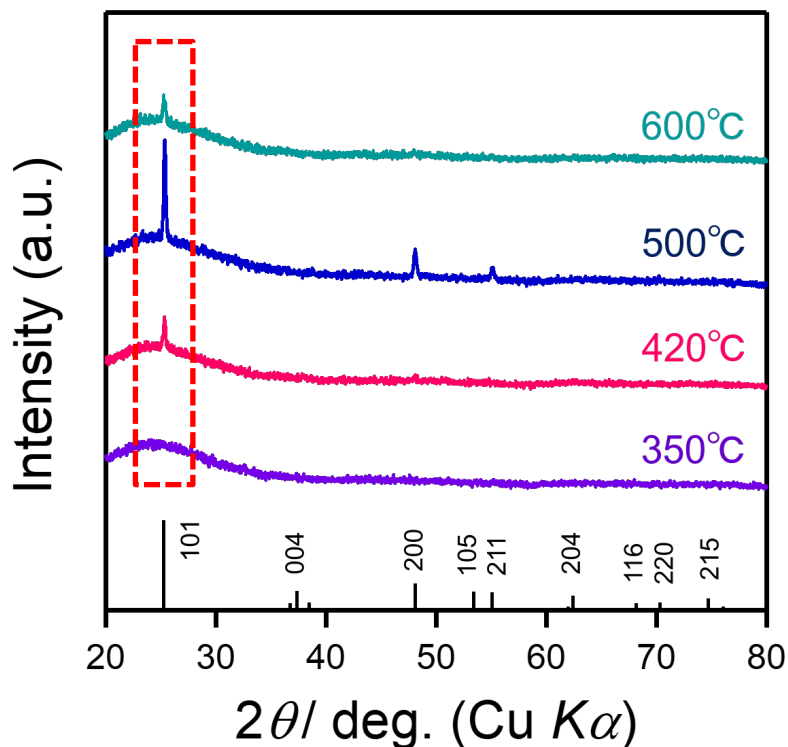
5サイクル(5日間)で、最小値 $1.4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ を達成
(成膜温度 : 420°C 、アニール温度 : 700°C)

保護膜に用いた物質	接触抵抗 vs GDL / $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$
TNO(本研究)	1.4
金	1-5
ジルコニウム	~500
ニオブ	10.5
Fドーパ SnO_2	40
Nbドーパ TiO_2 (ゾルゲル)	38
TiAlN	7.5
CrN	21.8
TiN	15-35
TaN/Ta	12
carbon	10
導電性ポリマー	80
参考：コーティングなし (SUS 304を当グループで測定)	~200

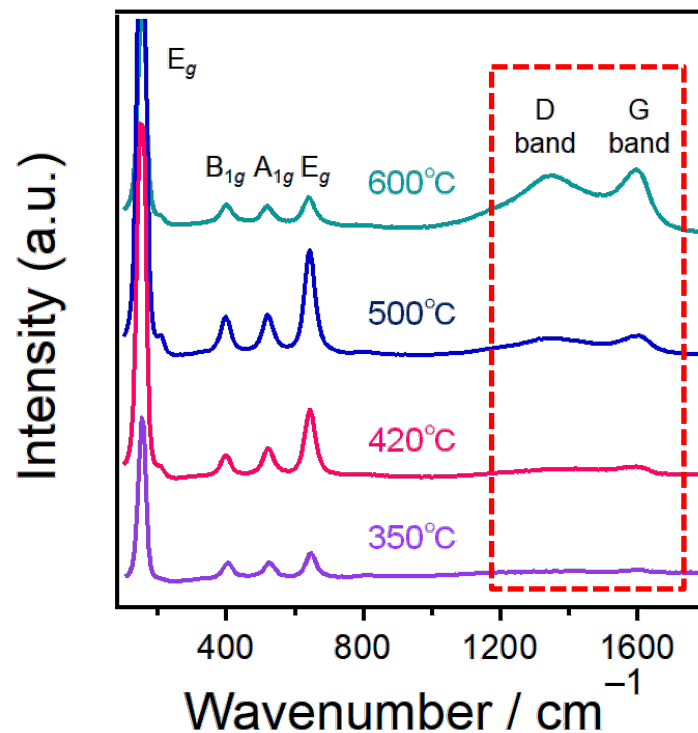
接触抵抗の成膜温度依存性

350℃～600℃中で420℃が最適条件(アニール温度700℃)

XRDパターン(ガラス上)



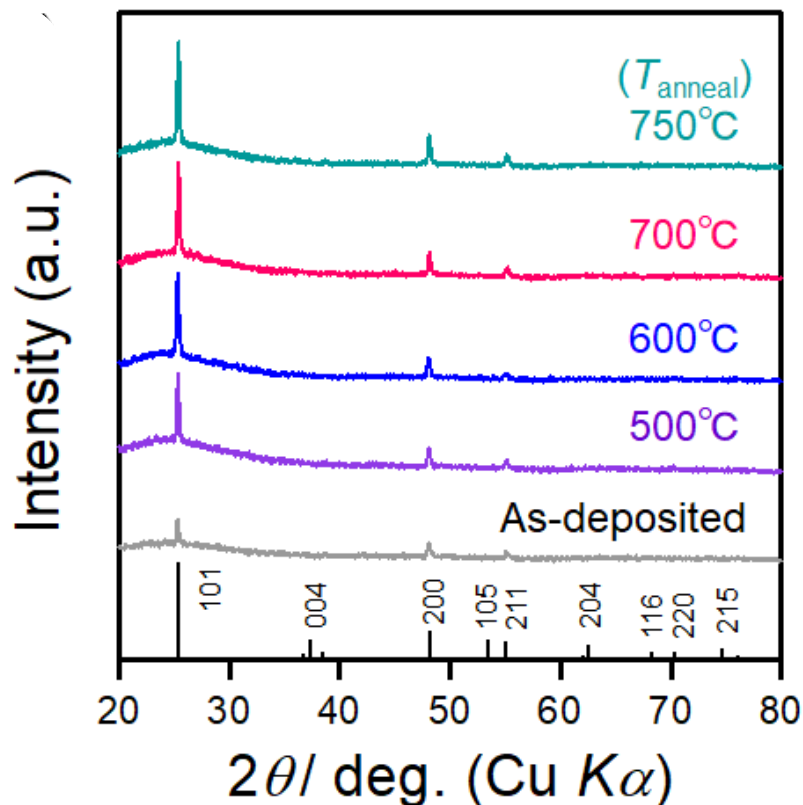
ラマンスペクトル(ガラス上)



不純物炭素の抑制が接触抵抗を低減する鍵

XRDパターン

(ガラス基板上)



抵抗率

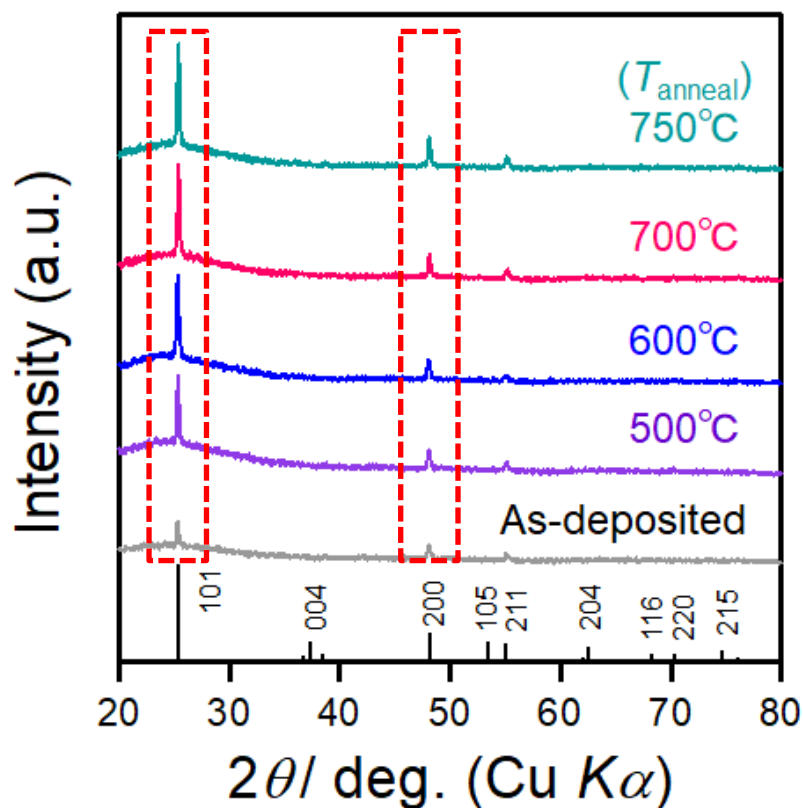
(ガラス基板上)

アニール温度 / °C	抵抗率 / Ω cm	接触抵抗 / mΩ cm ²
成膜後	絶縁体	-
500	6.9	450
600	7.5×10^{-3}	8.1
700	6.5×10^{-3}	3.0
750	6.2×10^{-3}	3.4

すべてのアニール温度でアナターゼ相が生成
薄膜の抵抗率と接触抵抗には強い相関がない

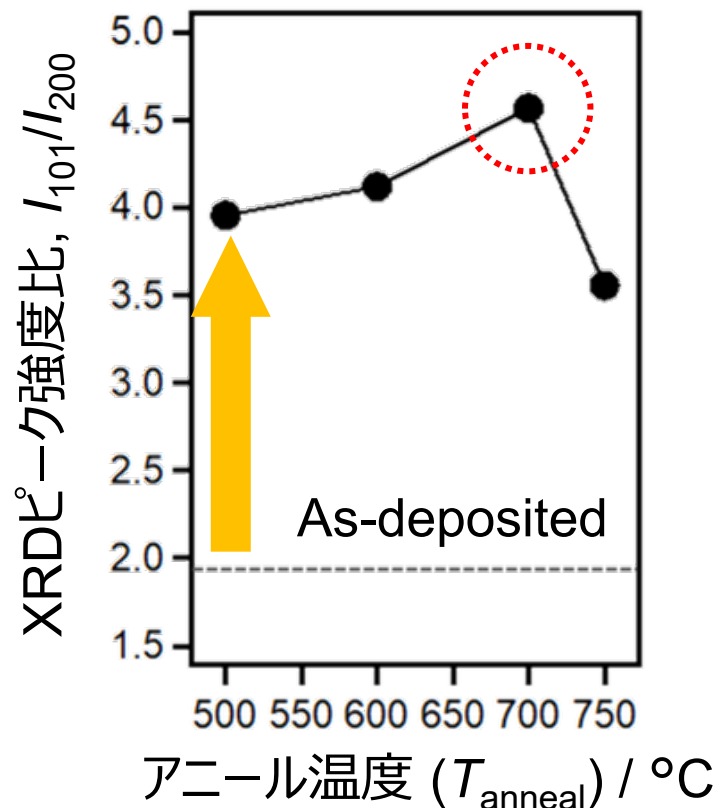
XRDパターン($2\theta-\omega$)

(ガラス基板上)

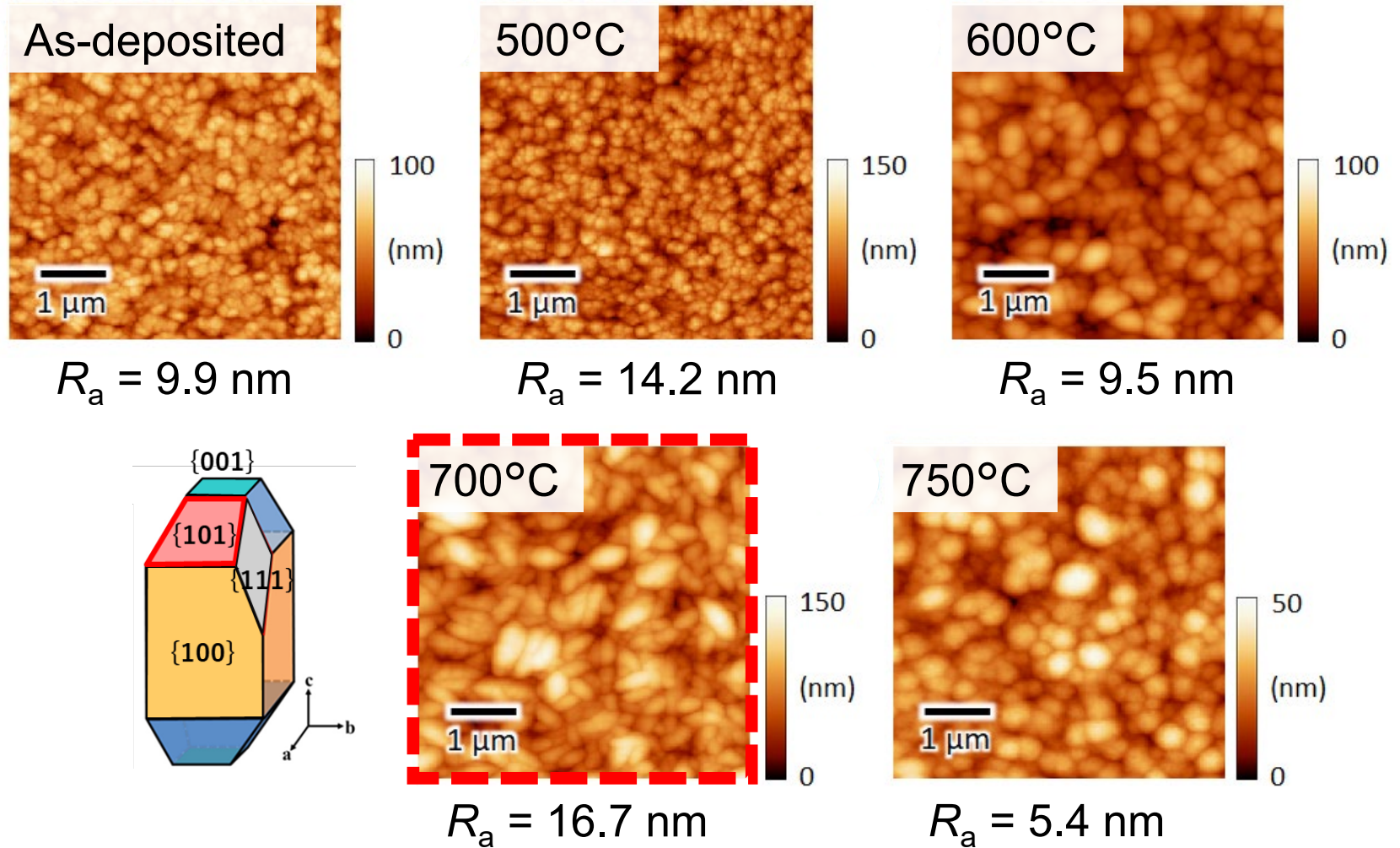


配向性

(ガラス基板上)

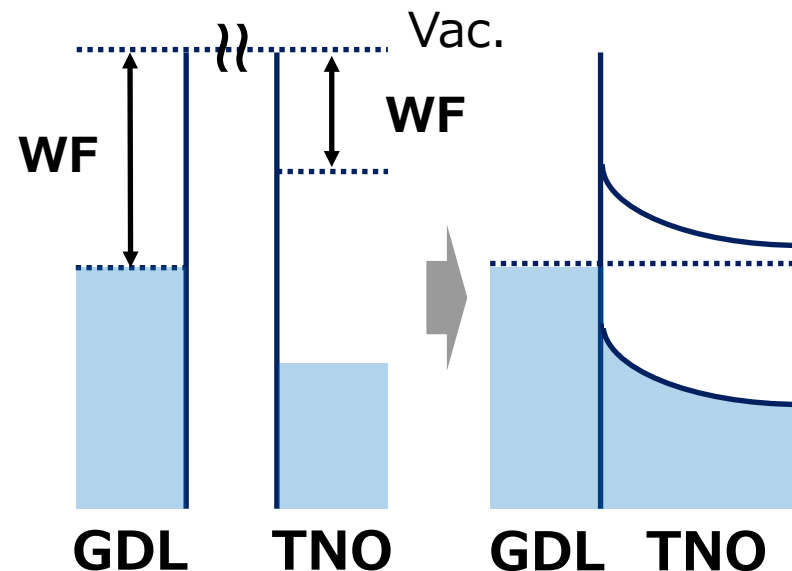
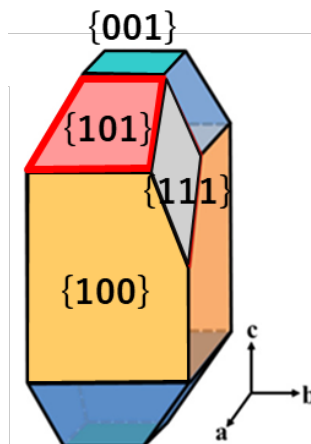
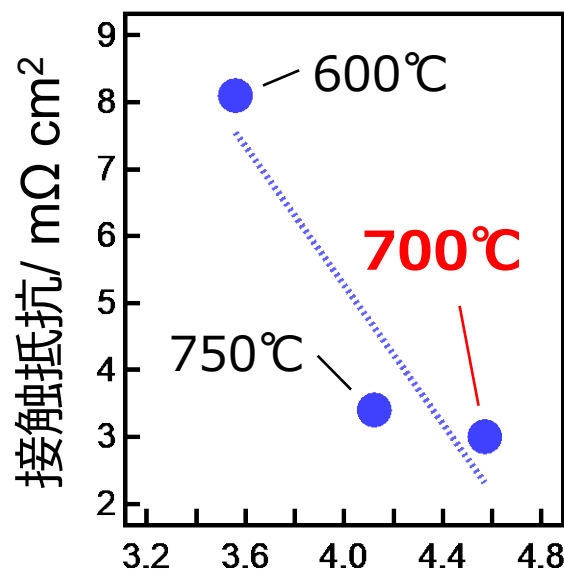


700°Cで(101)面の配向性が最も上昇



**700°Cにおいて、異方性の高い粒子形状へ変化
→(101)面の露出を示唆**

XRDパターンのピーク強度比：結晶面の配向性に着目



XRDピーク強度比, I_{101}/I_{200}

※WF：仕事関数

- ✓ TiO₂の仕事関数：{101}: 4.6 eV¹, {100}: 4.2 eV^{1,2}
- ✓ GDLの仕事関数：~4.7 eV^{3,4}

1. V. Mansfeldova, et al., *J. Phys. Chem. C* 125, 1902 (2021), 2. L. Jiang, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 9576 (2017)
3. E.V. Rut'kov, et al., *Diam. Relat. Mater.* 101, 107576 (2020), 4. Y. Lin, et al., *Chem. Commun.* 53, 4834 (2017)

保護膜とGDLのWF差を低下する表面が低抵抗化の鍵

目標	現状とベンチマークとの比較	技術的な戦略
低接触抵抗 $< 3 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$	$1.4 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ (Au: $1\text{--}5\text{m}\Omega\text{cm}^2$) 課題：高いアニール温度 →700℃を400℃程度に	一杉らはNb量を調整することで、TNOの結晶化温度の低下と大気アニールによる高導電性発現を実証している ¹⁻³ 。 その技術をミストCVD成膜へ応用する。 (参考文献) 1. N. L. H. Hoang, N. Yamada, T. Hitosugi <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Express</i> 1, 115001 (2008)./2. N. L. H. Hoang <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Express</i> 4, 105601 (2011)./3. T. S. Krasienapibal <i>et al.</i> , <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> 53, 090305 (2014).
高速成膜 12 nm min^{-1}	60 nm min^{-1} ($3.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ のTNO)	
～以下、スパッタ成膜したTNOに関する参考値～		
・試験後の接触抵抗 $< 3 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ・Fe溶出速度 $< 3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	アノード腐食試験： $2.2 \rightarrow 5.4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ カソード腐食試験： $2.5 \rightarrow 117 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$	SUS基板の平坦化・表面処理の影響を調査