

面内圧縮塑性変形スパッタ法を用いたパラジウム薄膜の水素吸蔵性能に関する基礎的検討

日本工業大学 機械工学科
准教授 加藤 史仁

(2018年度 一般研究開発助成 AF-2018030-B3)

キーワード：水素吸蔵材料，パラジウム，スパッタ法，塑性変形，水晶振動子センサ

1. 研究の目的と背景

現在、自動車分野や発電分野などにおいて、使用されている主な燃料は化石燃料である。化石燃料は、温室効果ガスの二酸化炭素、および、大気汚染物質の窒素酸化物や硫黄酸化物の排出問題から、より環境に優しい代替燃料が求められている。その一つの候補として、水素エネルギーが注目されている。水素エネルギーは、利用するうえで、二酸化炭素の排出が無く、また、窒素酸化物や硫黄酸化物の排出も無い。更に、再生可能エネルギーから生成した水素を使用することで、環境負荷を大幅に低減できる。こうしたことから、今後、定置用燃料電池システムなどの水素インフラが水素エネルギー社会を醸成し、その後、燃料電池車が大きく牽引するものと考えられている。急成長が見込まれる水素エネルギー社会の管理や保全には、高感度な水素センサが必要となる。既存の水素センサには、酸化物半導体式や接触燃焼式などがある。これらのセンサは、素子表面における化学反応を利用しており、反応促進のため、数 100 °C の定常加熱が必要である。更に、センサ表面における酸素との反応を利用しているため、無酸素雰囲気では使用できない。

既存の水素センサにおける課題改善に向けて、本研究では、パラジウムに着目した。パラジウムは、自己の体積の 1,000 倍程度の水素を吸蔵できる¹⁾。また、圧延加工によって、塑性変形を与えたバルク試験片のパラジウムは、水素の吸蔵と脱離を 20 サイクル実施した際、初期形状に比べて、板厚が約 3 倍にまで膨張することが報告されている²⁾。このような特有の性質を有するパラジウム材料の薄膜を水晶振動子センサの水素感応膜として利用することで、高感度な水素センサを実現できると考えた。

水晶振動子センサは、板厚せん断振動する薄板水晶振動子の表面に、検出目的物質が吸着することによる質量変化を共振周波数変化として検出するセンサである³⁾。水晶振動子の表面に、塑性変形を与えたパラジウム薄膜を形成することで、パラジウムの水素吸蔵にともない、質量変化に加えて、水晶振動子の反りに起因した共振周波数変化を生ずる。その結果、水素ガスに対する水晶振動子センサの高感度が可能となる。本研究では、AT-cut 水晶振動子 (2.5×1.7×0.032 mm³) の表面に形成したパラジウム薄膜に対して、面内方向に圧縮力を印加することで塑性変形を与える面内圧縮塑性変形スパッタ法を提案し、その成膜技術

を構築する。また、面内圧縮塑性変形スパッタ法で成膜したパラジウム薄膜に対して、塑性変形の有無を評価する。そして、面内圧縮塑性変形スパッタ法で片面にパラジウム薄膜を成膜した水晶振動子を内蔵する微細流路型無線水晶振動子センサチップを製作し、水素ガスの吸蔵実験を通じて、水素感応膜としての特性を評価する。面内圧縮塑性変形スパッタ法で成膜したパラジウム薄膜が、高い水素吸蔵性能、および、水素検出感度を有することを立証し、既存の水素センサの課題を改善可能な新しい水素センサ実現に貢献する高付加価値水素感応膜の創成を目指す。

2. 面内圧縮塑性変形スパッタ法

スパッタ法は、例えば、アルゴンガスを満たしたチャンバにおいて、高周波等を印加することでプラズマを励起し、アルゴンイオンをターゲットに衝突させることで、ターゲット材料を弾き飛ばし、成膜対象基板へ堆積する技術である。通常スパッタ法では、成膜対象基板が平板状であるのに対して、本研究で提案する面内圧縮塑性変形スパッタ法では、曲面形状である。図 1 は、面内圧縮塑性変形スパッタ法の概略を示している。面内圧縮塑性変形スパッタ法は、曲面形状のホルダ表面に、成膜対象基板を固定することで曲率を与え、反りを生じた状態で薄膜を堆積する。その後、ホルダから、成膜対象基板を取り外すことで、基板の復元力によって平板状となる。この時、薄膜内部には強い応力場が発生し、面内方向に塑性変形を生じる。本手法によって、面内圧縮塑性変形を与えたパラジウム薄膜は、薄膜内部に転位やマイクロクラック等を生じることが予測されるため、水素吸蔵性能、および、水素検出感度が向上するものと考えられる。

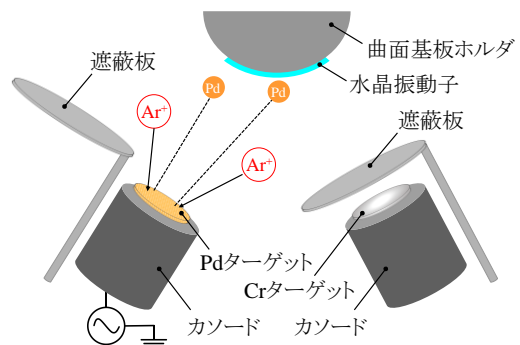


図 1 面内圧縮塑性変形スパッタ法概略図

面内圧縮塑性変形スパッタ法に用いる成膜対象基板には、AT-cut 水晶振動子を使用した。本水晶振動子は、常温近傍における共振周波数の温度特性が、数 ppm 程度と極めて安定しているため、常温で使用する場合に、温度補正を必要としない⁴⁾。水晶は、三方晶系の結晶構造を有することから、結晶異方性を示す⁴⁾。そのため、式1に示すように、水晶に作用する応力 σ_I は、弾性定数 C_{IJ} と工学ひずみ S_J の積の線形結合で表すことができる。

$$\sigma_I = \sum_{J=1}^6 C_{IJ} S_J = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{11} & C_{13}-C_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{sym.} & C_{44} & C_{44} & C_{14} & C_{14} & (C_{11}-C_{12})/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} \quad (1).$$

初めに、基板ホルダの曲率半径と水晶振動子に生ずる相当応力の関係を算出した。計算に際しては、有限要素解析ソフト(Femtet, Murata Software)を使用した。応力解析に用いた水晶の弾性定数を表1に示す。AT-cut 水晶は、バルク水晶の電気軸(X軸)回りに光軸(Z軸)を 35.25° 回転した角度から切り出した水晶であるため、応力解析では、オイラー角(Z', X, Z'')=(0°, 125.25°, 0°)によって座標変換を行った。図2は、水晶振動子の板厚が、32 μm と 25 μm の場合における解析結果を示している。

表1 三方晶系の結晶構造を有する水晶の弾性定数

弾性定数 C_{IJ} (GPa)					
C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}
86.74	6.99	11.91	-17.91	10.72	57.94

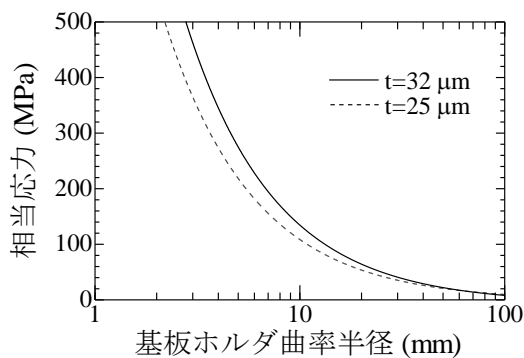


図2 基板ホルダの曲率半径と水晶振動子に作用する相当応力の関係

ガラス系材料は、周囲環境に依存して、500 psi から 25,000 psi の幅広い破壊強度特性を有する⁵⁾。水晶は、大気中において、比較的安定した材料であることから、水晶振動子に作用する相当応力が、25,000 psi (約 172 MPa) となる基板ホルダの曲率半径 8.0 mm を基準として、0.5 mm

毎に異なる曲率半径を有する基板ホルダを複数製作した後、水晶振動子を貼付け固定し、破損の有無を確認した。その結果、曲率半径 6.0 mm において、水晶振動子の複数枚が破損したため、面内圧縮塑性スパッタ法で使用する基板ホルダの曲率半径は、6.5 mm に選定した。製作した基板ホルダの画像を図3に示す。カプトンテープを使用して、水晶振動子の長手方向の両端部を固定することで、水晶振動子に所定の曲率を与えた。

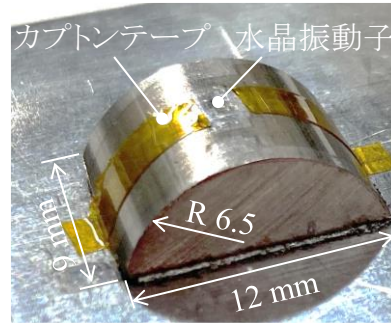


図3 面内圧縮塑性変形スパッタ用基板ホルダ

製作した基板ホルダを用いて、高周波(RF)2 源スパッタ装置を使用し、面内圧縮塑性変形スパッタ法によるパラジウム薄膜の成膜を行った。その際、密着層として、3 nm のクロムを成膜した後、30 nm のパラジウムを成膜した。成膜時のチャンバ内圧力は、0.5 Pa であり、アルゴンガスの流量を 10 ml/min とした。RF パワーは、100 W であり、ターゲット温度は、15 °C とした。成膜における面内バラツキ低減のため、ホルダを回転しつつ成膜した。また、ホルダと基板は、加熱せずに常温で成膜した。成膜終了後、アズデポ状態で、水晶振動子をホルダから取り外すことで、基板の復元力によって、パラジウム薄膜の面内方向に圧縮力を印加した。その際、パラジウム薄膜が、水晶振動子表面から剥離することはなかった。

3. パラジウム薄膜の表面粗さ解析

成膜したパラジウム薄膜の表面粗さについて、原子間力顕微鏡(AFM)を使用して評価した。図4は、通常のスパッタ法と面内圧縮塑性変形スパッタ法のそれぞれの手法で成膜したパラジウム薄膜に対する 10 μm 平方のエリアにおける表面粗さ解析結果を示している。両画像にみられる複数の突起は、AFM 解析におけるノイズである。図4(a)では、滑らかな隆起の分布が観察された。一方、図4(b)では、鋭い稜線を有する隆起の分布が観察された。通常のスパッタ法によるパラジウム薄膜は、アルゴンイオンの衝突で飛散したパラジウムが、物理的に折り重なって堆積した状態であることから、主に、表面粗さは堆積斑が反映されるため、滑らかな隆起が観察された。一方、面内圧縮塑性変形スパッタ法では、パラジウム薄膜内部において、強い応力場が発生し、面内方向は拘束されているため、応力場による変形は厚さ方向が支配的となり隆起した結果、明確

な稜線が得られたものとする。また、連なった長く鋭い稜線が観察されたため、面内圧縮塑性変形スパッタ法によるパラジウム薄膜の隆起は、金属材料の塑性変形における典型的なすべり面の特徴を示しており、パラジウム薄膜内部において、転位が生じていることを裏付けている。

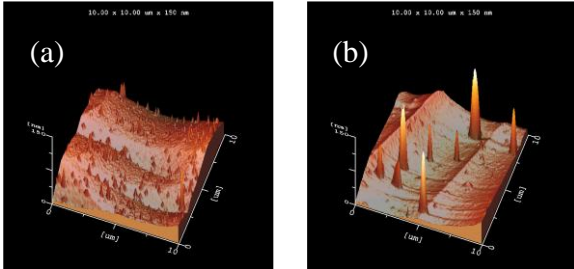


図4 AFMによる表面粗さ解析画像：(a)通常スパッタ法で成膜したパラジウム薄膜，(b)面内圧縮塑性変形スパッタ法

4. 水素吸蔵性能評価用センサチップ製作

水素吸蔵性能、および、水素検出感度を評価するために、シリコン樹脂の Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) を使用して、ナノインプリントリソグラフィ技術によって⁶⁾、微細流路型的水晶振動子センサチップを製作した。図5は、センサチップの製作プロセスを示している⁷⁾。図6は、製作したセンサチップの構造図と外観画像を示している⁸⁾。

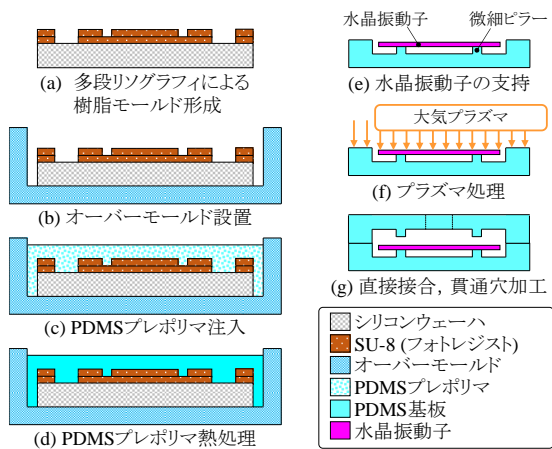


図5 ナノインプリントリソグラフィと基板直接接合を用いた評価用センサチップの製作プロセス⁷⁾

エポキシ系ネガティブレジスト(SU-8 3000, MicroChem) を使用して、塗布と露光を連続的に2回繰り返し、樹脂モールドをシリコンウェーハ上に形成した(図5(a))。その後、オーバーモールドを設置し(図5(b))、PDMS(Sylgard 184, Dow Toray)プレポリマを注入した(図5(c))。熱処理によって硬化させた後(図5(d))、モールドから剥離し、水晶振動子を微細ピラーで支持した状態で配置した(図5(e))。上下のPDMS微細流路基板の接合面に、大気プラズマ、または、酸素プラズマを照射して官能基を励起し(図5(f))、基板同士を重ねることで水素結合を介して基板同士を直接

接合した(図5(g))。接合強度を高める場合には、この後、熱処理を施すことで、酸素原子を介した共有結合が促され接合強度を高めることができる⁹⁾。最後に、上側微細流路基板に、生検トレパンを使用して、ガスの導入と排気のための穴加工を施した。

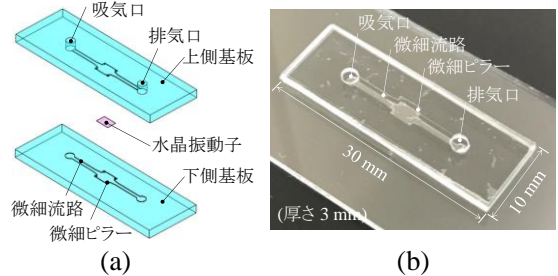


図6 評価用センサチップ⁸⁾:(a)チップ構造図，(b)外観画像

5. 面内圧縮塑性変形パラジウム薄膜の水素吸蔵実験

図7は、水素吸蔵実験に用いた装置の構成を示している。製作した評価用センサチップは、電磁波を用いて無線で駆動した¹⁰⁾。ネットワークアナライザを使用して、水晶振動子の板厚せん断振動における基本共振周波数(約 56 MHz)を含む帯域をスイープすることで、センサチップの上側に取り付けた銅箔アンテナから水晶振動子へ電磁波を印加し、逆圧電効果を介して励振した。同時に、振動する水晶振動子の表面には、圧電効果によって励起した電荷が生ずるため、センサチップの下側に取り付けた銅箔アンテナで検出した。このように、電磁波を使用した無線による水晶励振と信号受信が連続的に実施され、水晶振動子表面に形成した面内圧縮塑性変形パラジウム薄膜の水素吸蔵に起因する周波数変化を計測することで、水素吸蔵性能、および、水素検出感度を評価した。

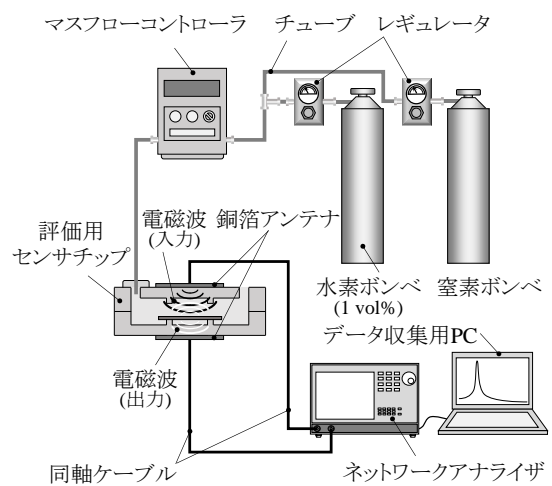


図7 水素吸蔵性能評価に用いた実験装置構成

水素吸蔵実験では、使用するガスの流量が 50 ml/min となるように、マスフローコントローラを使用して制御した。初めに、窒素ガスを流し、水晶振動子の共振周波数変化が

安定したことを確認した後、検出ガス(水素と窒素の混合ガス)を流した。この時、パラジウム薄膜の水素吸蔵に起因した反応曲線が得られる。今回、通常スパッタ法と面内圧縮塑性変形スパッタ法でパラジウム薄膜を成膜した水晶振動子を有する評価用センサチップを準備し性能比較を行った。図8は、水素 1 vol%(窒素バッファ)ガスを注入した際に得られた反応曲線の指数関数近似を示している。面内圧縮塑性変形スパッタ法でパラジウム薄膜を成膜した水晶振動子を有する評価用センサチップは、通常スパッタ法に比べて、約 1.5 倍の水素検出感度が得られた。また、周波数変化が 1 kHz となる応答時間を比較した場合、面内圧縮塑性変形スパッタ法のセンサチップは、通常スパッタ法に比べて、50%以下となる高速な応答が得られた。周波数変化量から、各スパッタ法で成膜したパラジウム薄膜の体積に対する水素吸蔵量を算出した。その結果、通常スパッタ法では、約 1,000 倍であり、面内圧縮塑性変形スパッタ法では、約 1,500 倍であった。パラジウムは、自己の体積の 1,000 倍程度の水素を吸蔵可能であることから、通常スパッタ法によるパラジウム薄膜の吸蔵量は、妥当な値と言える。一方、面内圧縮塑性変形スパッタ法によるパラジウム膜は、通常スパッタ法に比べて、約 1.5 倍の吸蔵量増加となった。こうした、応答速度の向上と計算上の水素吸蔵量の増加は、主に、次に述べる要因によるものと考えられる。面内圧縮塑性変形スパッタ法では、パラジウム薄膜内部に転位やマイクロクラックなどの欠陥が多く形成されたことで、水素吸蔵の際、水素原子は、薄膜内部に入り込むことがより容易となり応答速度が向上し、更に、欠陥部において、水素の析出が集中したことで強い応力場が発生し、水晶振動子に反りを生じ、共振周波数の変化量が増加したものと考えられる。

以上の結果は、面内圧縮塑性変形スパッタ法で成膜したパラジウム薄膜が、通常スパッタ法に比べ、高い水素検出感度を有しており、無線水晶振動子センサの感応膜として用いることで、既存の水素センサでは不可欠の高温の定常加熱や温度制御を必要とせず、また、無酸素雰囲気で使用可能な高付加価値水素センサの実現に貢献する有用な技術となりうることを示唆している。

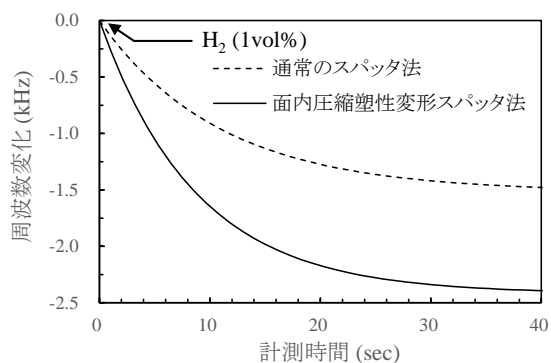


図8 各スパッタ法で成膜したパラジウム薄膜を有する水晶振動子を内蔵した評価用センサチップの反応曲線の指数関数近似

6. 結言

本研究では、面内圧縮塑性変形スパッタ法を提案し、当該スパッタ法で成膜したパラジウム薄膜の表面粗さ解析を通じて、塑性変形におけるすべり面の特徴を示す隆起形状を見出した。また、ナノインプリントリソグラフィ技術を用いて、面内圧縮塑性変形スパッタ法で成膜したパラジウム薄膜を水素感応膜として用いた微細流路型無線水晶振動子センサチップを製作し、水素吸蔵に関する性能を評価した。その結果、通常スパッタ法に比べて、面内圧縮塑性変形スパッタ法で成膜したパラジウム薄膜を有する水晶振動子を内蔵したセンサチップは、応答速度の向上と周波数変化の増加が観察された。本結果は、面内圧縮塑性変形スパッタ法が、パラジウム薄膜の水素吸蔵性能と検出感度の向上を可能にする有用な成膜技術であることを示している。

謝辞

本研究は、公益財団法人 天田財団による一般研究開発助成 (AF-2018030-B3) を受けて実施されました。本研究を推進するうえで、多大なるご支援を賜りましたこと、この場を借りて、心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, T. Yamamoto, S. Matsumura, and H. Kitagawa: *Chem. Sci.* **9** (2018) pp. 5536–5540.
- 2) Y. G. Jung and Y. Sakai: *J. Soc. Mat. Sci.* **50** (2001) pp. 999–1006.
- 3) Z. Kang, D. Zhang, T. Li, X. Liu, and X. Song: *Sens. Actuators B Chem.* **354** (2021) pp. 130299–1–130299–11.
- 4) K. Uchino: *Advanced Piezoelectric Materials*, 1st ed. (Woodhead Publishing, Cambridge, 2017) pp. 171–203.
- 5) R. J. Charles: *J. Appl. Phys.* **29** (1958) pp. 1549–1553.
- 6) B. Jang, S. Cho, C. Park, H. Lee, M. J. Song, and W. Lee: *Sens. Actuators B Chem.* **221** (2015) pp. 593–598.
- 7) F. Kato, Y. Sato, H. Ato, H. Kuwabara, Y. Kobayashi, K. Nakamura, N. Masumoto, H. Noguchi, and H. Ogi, *Proc. 42nd Symp. Ultrason. Electron.* **42** (2021) p. 1Pb3-2.
- 8) F. Kato, Y. Sato, H. Ato, H. Kuwabara, Y. Kobayashi, K. Nakamura, N. Masumoto, H. Noguchi, and H. Ogi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** (2021) pp. SDDC01-1-9.
- 9) C. F. Chen: *J. Adhes. Sci. Technol.* **32** (2018) pp. 1239–1252.
- 10) H. Ogi, K. Motoshisa, T. Matsumoto, K. Hatanaka, and M. Hirao: *Anal. Chem.* **78** (2006) pp. 6903–6909.