

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：32407

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04896

研究課題名（和文）面内塑性変形パラジウム膜の水素吸蔵反応機構の解明と水素ガスセンサーへの応用

研究課題名（英文）Study on hydrogen absorption mechanisms in in-plane plastically deformed palladium film and application to hydrogen sensor

研究代表者

加藤 史仁 (Kato, Fumihito)

日本工業大学・基幹工学部・教授

研究者番号：70780170

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：面内塑性変形スパッタリング法で成膜したPd薄膜が、一般的なPd薄膜に比べて、水素検出感度と応答速度が向上する要因について、膜質分析を通じて可視化し、そのメカニズムを調査した。Pd薄膜の表面分析では、隆起や鋭い稜線、すべり起因の転位が観察に成功した。また、断面分析では、結晶粒の内部において、結晶欠陥を示す多数の双晶の観察に成功した。Pd薄膜が、水素を吸蔵する際、こうした欠陥部は、水素化物の析出サイトとなり、より多くの水素が吸蔵される。面内塑性変形スパッタリング法によって、Pd薄膜は、内外部共に、多数の欠陥が積極的に形成され、それが一因となり、水素検出感度と応答速度が向上することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素吸蔵材料のPdに関する多くの研究が展開されてきた。これまでも、Pdバルク材に、塑性変形を与えることで、水素検出感度が向上することは報告されてきたが、水素吸蔵機構は、完全には明らかにされていない。本研究では、塑性変形を与えたPd薄膜の膜質分析を通じて、水素検出感度向上の一因を明らかにした。本成果は、Pdの水素吸蔵機構の理解の深化に貢献するものであり、学術的意義が高い。また、面内塑性変形スパッタリング法で成膜したPd薄膜が、一般的なPd薄膜と比べ、高感度・高速応答性能に優れ、水素センサーの感応膜に応用できることを立証しており、安全・安心な水素社会実現に貢献しうる社会的意義ある成果といえる。

研究成果の概要（英文）：The mechanism by which Pd films deposited with in-plane plastic deformation sputtering method improves hydrogen detection sensitivity and response speed compared to conventional Pd films was investigated through visualization in film quality analysis. In the surface analysis of Pd films, successful observations were made of protrusions, sharp ridges, and dislocations caused by slip. And, in cross-sectional analysis, numerous twins indicating crystal defects in the grains were successfully observed. When Pd films absorb hydrogen, these defects become hydride precipitation sites, allowing more hydrogen to be absorbed. It was revealed that by using the in-plane plastic deformation sputtering method, many defects were formed positively on both the inside and surface of the Pd film, which were one contributing factor to the improvement in hydrogen detection sensitivity and response speed.

研究分野：応用物理

キーワード：水素吸蔵材料 パラジウム 膜質分析 水晶振動子センサー 水素ガスセンサー

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の代替燃料の一つとして、水素エネルギーが注目されており、今後の水素社会における、水素インフラの保全や管理では、100ppb オーダの極低濃度の水素ガスを検出できるセンサーが必要となる。水素吸蔵材料の一つとしてパラジウム (Pd) が広く知られており、多くの研究が展開されてきた。申請者が考案した面内塑性変形スパッタリング法による Pd 薄膜は、一般的な Pd 薄膜に比べ、高い水素検出感度を得た。これまでも、Pd バルク材に塑性変形を与えることで、水素検出感度が向上することは報告されてきたが、塑性変形が、水素検出感度の向上に及ぼす反応機構は、完全には明らかにされていない。反応機構を究明することで、より高い水素検出感度を有する Pd 材料の創成が期待できる。

2. 研究の目的

薄板水晶振動子を成膜対象基板として、面内塑性変形スパッタリング法により、Pd 薄膜を成膜するための基板ホルダの構造を設計し製作する。基板ホルダを用いて成膜した Pd 薄膜の膜質分析を通じて可視化し、Pd 薄膜の水素検出感度の向上要因を究明する。面内塑性変形スパッタリング法で成膜した Pd 薄膜を感応膜とする無線水晶振動子水素ガスセンサーを開発し、水素ガスセンサーとしての特性を評価する。

3. 研究の方法

(1) 水晶の破断強度を考慮しつつ、薄板水晶の最大曲率半径を有限要素解析 (FEM) で算出し、その曲率半径を中心水準として、曲率半径が 0.5mm 毎に異なる基板ホルダを製作する。基板ホルダに対する薄板水晶の固定評価を通じて、許容可能な最大曲率を選定する。

(2) 面内塑性変形スパッタリング法で成膜した Pd 薄膜の表面状態について、原子間力顕微鏡 (AFM) を使用して解析し、一般的な Pd 薄膜との差異を評価する。また、その特徴的な差異が、水素検出感度の向上に貢献しうる要因となるか調査する。

(3) 面内塑性変形スパッタリング法で成膜した Pd 薄膜内部の結晶粒について、走査透過電子顕微 (STEM) を使用して解析し、一般的な Pd 薄膜との差異を評価する。また、その特徴的な差異が、水素検出感度の向上に貢献しうる要因となるか調査する。

(4) 面内塑性変形スパッタリング法の Pd 薄膜を感応膜として使用した水晶振動子水素ガスセンサーを製作する。本センサーは、基材にシリコン樹脂 (PDMS) を使用し、ナノインプリントリソグラフィで製作する。センサーの特性評価は、電磁波で無線駆動しつつ行う。

(5) 水晶振動子センサーの感度が、水晶板厚の 2 乗に反比例することに着目し、板厚 $2.5\mu\text{m}$ のダイヤフラム型水晶振動子製作に取り組む。水晶振動子製作には、半導体微細加工技術を用いるため、集積化が容易なことから、多チャンネル化にも取り組む。

4. 研究成果

(1) 面内塑性変形スパッタリング法による Pd 薄膜を成膜する基板には、常温近傍における共振周波数の温度特性が、数 ppm の薄板水晶 ($2.5 \times 1.7 \times 0.032\text{mm}^3$) を使用した。水晶は、大気中で比較的安定した材料であるが、ガラス系材料は、周囲環境に依存して、幅広い破壊強度特性を示す。そこで、FEM による静的構造解析を通じて、薄板水晶に生ずる最大応力が、約 172MPa となる曲率半径 (8.0mm) を算出し、この値を中心水準として、0.5mm 毎に異なる曲率半径有する基板ホルダを複数準備した。その後、ポリイミドテープで薄板水晶を固定し、破損有無を確認した。その結果、曲率半径 6.0mm において、複数の薄板水晶が破損したため、面内塑性スパッタリング法で使用する基板ホルダの曲率半径は、6.5mm とした。Fig. 1 は、薄板水晶を固定した基板ホルダの外観を示している。

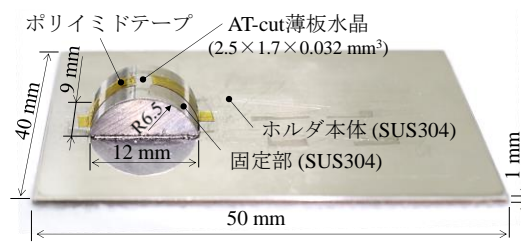


Fig. 1 面内塑性変形スパッタリング用基板ホルダ。

(2) 一般的なスパッタリング法と面内塑性変形スパッタリング法で成膜した Pd 薄膜の表面状態について、AFM を使用して分析した。Fig. 2 は、 $20\mu\text{m}^2$ 領域、Fig3 は、 $1.0\mu\text{m}^2$ 領域の計測結果である。 $20\mu\text{m}^2$ 領域の巨視的評価において、一般的なスパッタリング法の Pd 膜は、凹凸の稜線が滑らかであるのに対して、面内塑性変形スパッタリング法の Pd 膜は、稜線が鋭いことが分かった。面内塑性変形スパッタリング法の Pd 薄膜は、面内方向の圧縮力の印加により、材料内部に強い応力場が発生するが、薄膜状であるため、面内方向の 2 軸が拘束された状態となり、膜厚

方向の変形が支配的となる。その結果、凹凸がより隆起するように塑性変形し、表面粗さが増加し、また、凹凸の稜線が鋭くなったものと考えられる。1.0 μm^2 領域の微視的評価において、一般的なスパッタリング法のPd薄膜は、突起状の凹凸が面内全体に多数分布しているのに対して、面内塑性変形スパッタリング法のPd薄膜は、突起状の凹凸に加えて、横長の隆起を生じ、連なった段差が観察された。この段差部は、金属材料における転位の典型的なすべり面を示しており、塑性変形が生じていることを立証している。

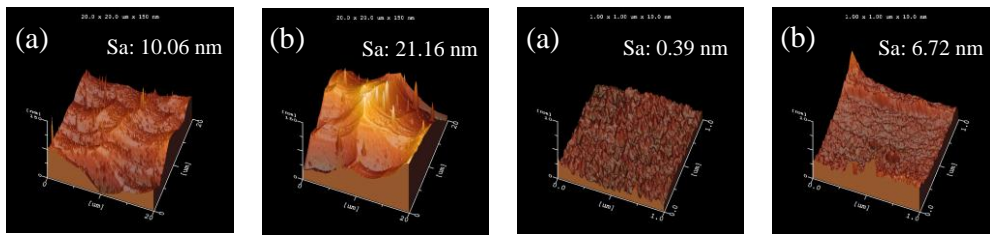


Fig. 2 AFMによる表面解析 (20 μm^2 領域) : (a)一般的なPd薄膜、(b)面内塑性変形スパッタリング法によるPd薄膜。

Fig. 3 AFMによる表面解析 (1.0 μm^2 領域) : (a)一般的なPd薄膜、(b)面内塑性変形スパッタリング法によるPd薄膜。

(3) Fig. 4(a)、(b)は、それぞれ、一般的なスパッタリング法と面内塑性変形スパッタリング法のPd薄膜に対するSTEMによる断面計測結果であり、結晶粒の形状に特徴的差異が観察された。一般的なスパッタリング法のPd薄膜は、角張った粒状の結晶粒で形成されている。一方、面内塑性変形スパッタリング法のPd薄膜は、角張った粒状の結晶粒に加えて、任意の方向に並んだ細い双晶が広く分布していることが分かった。こうした双晶は、金属材料の転位の典型的な特徴の一つであり、Pd薄膜内部において、塑性変形に起因した欠陥が多数形成されていることが分かった。

上述の(2)と(3)の結果から、次のことが理解できる。面内塑性変形スパッタリング法は、Pd薄膜の表面に、凹凸高低差の大きい隆起を形成できる。そのため、水素との接触面積を増加させることができ、効果的に水素を吸蔵できる。さらに、Pd薄膜の内部に欠陥を積極的に多数形成することができる。これにより、水素原子がPd薄膜の深部にまで入り込みやすくなると同時に、Pd結晶格子中における原子間の隙間に水素原子を取り込む工程に加えて、欠陥部が水素化物の析出サイトとなり、水素吸蔵量の向上が期待できる。その結果、面内塑性変形スパッタリング法によるPd薄膜は、水素検出感度を大幅に向上できる。

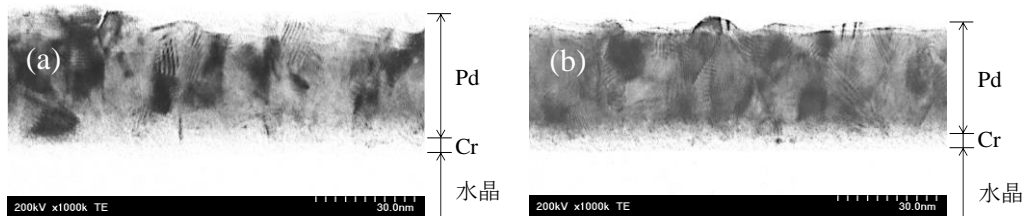


Fig. 4 STEMによる断面解析 : (a)一般的なPd薄膜、(b)面内塑性変形スパッタリング法によるPd薄膜。

(4) 面内塑性変形スパッタリング法のPd薄膜を水晶振動子 (2.5 \times 1.7 \times 0.032mm³) の片面に成膜した、無線水晶振動子水素ガスセンサーを製作した。本センサーの構成を Fig. 5(a) に示す。本センサーは、上下の微細流路基板、水晶振動子、上下の銅箔アンテナ、チューブで構成されている。上下の微細流路基板は、ナノインプリントリソグラフィによりPDMSで製作した (Fig. 5(b))。水晶振動子は、構造減衰を低減する目的で、微細流路内において、4隅近傍を微細ピラーで固定した (Fig. 5(c))。Fig. 5(d) は、センサー内部構造を示している。センサーの駆動は、上側銅箔アンテナから、水晶振動子へ電磁波を印加し、水晶の逆圧電効果を介して無線で励振した。同時に、振動する水晶振動子の圧電効果によって励起する電荷を下側銅箔アンテナで検出し、信号を受信した。

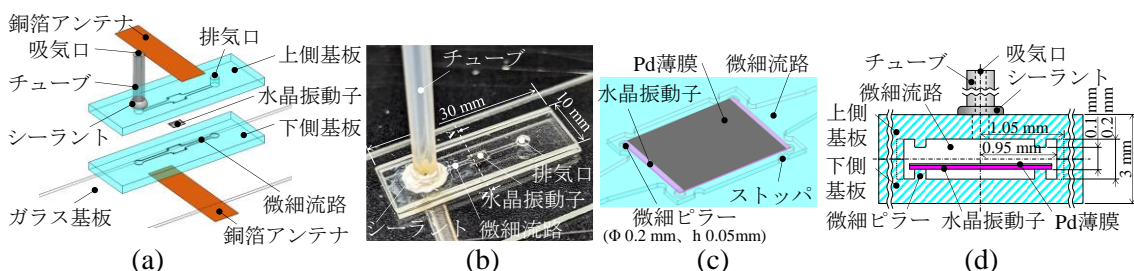


Fig. 5 ナノインプリントリソグラフィで製作した無線水晶振動子水素ガスセンサーの構造 : (a)センサー構成図、(b)PDMSで製作したセンサー外観、(c)微細流路中に固定した水晶振動子 (斜視図)、(d)センサー内部構造 (断面図)。

水素センサーの特性評価では、水素濃度 1vol%の窒素混合ガス（窒素バッファ：99vol%）を使用して、マスフローコントローラで、流量 50ml/min に制御しつつ評価した。その際、ベースラインの周波数変化量は、 ± 0.2 ppm で安定することを確認した。Fig. 6 は、水素の吸蔵曲線を示している。一般的なスパッタリング法に比べて、面内塑性変形スパッタリング法の Pd 薄膜を使用したセンサーは、約 1.5 倍の共振周波数変化が得られ、水素検出感度が向上した。また、各反応曲線を指数関数で近似し、指数係数から時定数を算出した。時定数の比較から、応答性能を評価したところ、一般的なスパッタリング法に比べて、面内塑性変形スパッタリング法の Pd 薄膜を使用したセンサーは、応答時間が 55-64% に高速化することが分かった。このように、水素検出感度と応答性能が大幅に向上した要因の一つとして、上述のように、面内塑性変形スパッタリング法による Pd 薄膜内部への欠陥形成が寄与しているものと考えられる。〔研究成果（1）～（4）は、“F. Kato et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, pp. 126501-1-126501-9 (2022)” より抜粋して記載しており、各図は、当該論文より引用している。〕

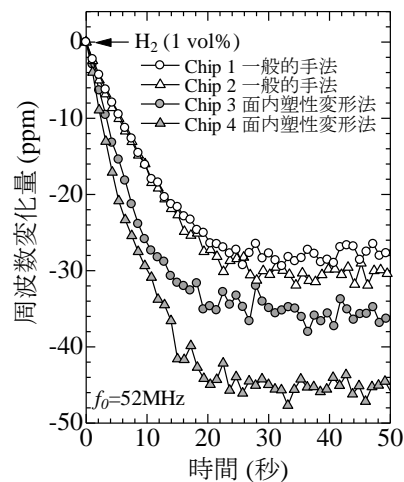


Fig. 6 各スパッタリング法で成膜した Pd 薄膜を感応膜とする無線水晶振動子水素ガスセンサーの反応曲線。

(5) 水晶振動子センサーの感度は、水晶板厚に依存するため、無線水晶振動子水素センサーの高感度化を目指し、ダイヤフラム型高周波水晶振動子 ($300 \times 300 \times 0.0025 \mu\text{m}^3$) を試作した。その際、水晶基板と Si 基板を常温接合した多層基板を使用し、水晶の等方性エッチングと Si の異方性エッチングを組み合わせた独自プロセスを採用した。半導体微細加工の基本的なウェットプロセスをベースに試作するため、1 個の小型基板上に、複数のダイヤフラム型水晶振動子を集積化した多チャンネルチップを試作した。Fig. 7 は、 15mm^2 の Si 基板上に形成した 100 チャンネルのダイヤフラム型 AT-cut 水晶振動子アレイチップの外観を示している。Fig. 8(a) は、試作したアレイチップのダイヤフラム間ピッチ部と基板支持部を省略した画像である。歩留り 96% 以上のプロセス構築に成功した。Fig. 8(b) は、ダイヤフラム型 AT-cut 水晶振動子の大気中における共振スペクトルを示している。基本共振周波数は、約 662.8 MHz であり、市販の水晶振動子センサー (5 MHz-30 MHz) に比べて極めて高い値を得た。また、Q 値は、約 7,600 であり、高分解能計測が期待できる。今後、面内塑性変形スパッタリング法の Pd 膜をダイヤフラム表面に成膜し、無線水晶振動子水素ガスセンサーとしての特性を評価する。〔研究成果（5）は、“F. Kato et al., *IEEE Trans. Electr. Electron. Eng.* **19**, pp. 791-795 (2024)” より抜粋して記載しており、各図は、当該論文より引用している。〕

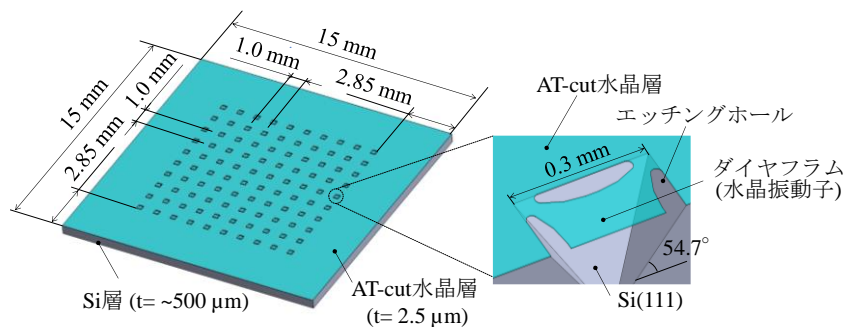


Fig. 7 100-ch.ダイヤフラム型AT-cut水晶振動子アレイチップ概略図

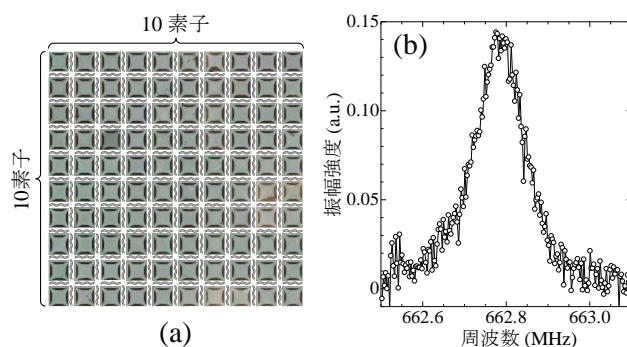


Fig. 8 (a)ダイヤフラム型AT-cut水晶振動子アレイ外観（ピッチ部と基板支持部を除く）、(b)基本共振周波数における共振スペクトル（大気中）。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kato Fumihito, Ato Hiroki, Ichikawa Shoichi, Kimura Masahito, Hasegawa Taiki, Ryunosuke Ryuzaki, Masumoto Noriyasu, Suzuki Manabu, Ogi Hirotsugu	4. 巻 61
2. 論文標題 Improvement of hydrogen detection sensitivity of palladium film by in-plane compressive plastic deformation and application to hydrogen gas sensor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 126501 ~ 126501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac9c7c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kato Fumihito, Shinohara Junki, Yoshino Manabu, Suzuki Manabu, Ogi Hirotsugu	4. 巻 19
2. 論文標題 MEMS-Based Ultra-High Frequency Wireless 10×10 QCM Sensor Array for Biochemical Sensing Applications	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering	6. 最初と最後の頁 791 ~ 795
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tee.23986	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hiroki Ato, Manabu Suzuki, Noriyasu Masumoto, Fumihito Kato, Hirotsugu Ogi
2. 発表標題 Wireless QCM Hydrogen Sensor with PDMS-microchannel Fabricated by Nanoimprint Lithography
3. 学会等名 The 43rd Symposium on UltraSonic Electronics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fumihito Kato, Yu Qi, Tomoya Aoki, Noriyasu Masumoto, Hiroyuki Noguchi, Hirotsugu Ogi, Dai Matsumoto, Teruyoshi Matsumoto
2. 発表標題 Development of Wireless Quartz Crystal Microbalance Sensor with Antenna-Embedded PDMS Microchannel
3. 学会等名 The 42nd Symposium on UltraSonic Electronics (USE2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Fumihito Kato, Junki Shinohara, Manabu Yoshino, Manabu Suzuki, Hirotsugu Ogi
2. 発表標題 MEMS-BASED ULTRA-HIGH FREQUENCY WIRELESS 10X10 QCM BIOSENSOR ARRAY CHIP
3. 学会等名 The 22nd International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	荻 博次 (Ogi Hirotsugu) (90252626)	大阪大学・大学院工学研究科・教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------