

令和 3 年 5 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01883

研究課題名（和文）半連続金属膜の成膜手法の確立と高感度水素センサへの応用

研究課題名（英文）Development of fabrication method of semicontinuous metallic film and application to hydrogen-gas sensor

研究代表者

中村 暢伴（Nakamura, Nobutomo）

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：50452404

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、圧電体と呼ばれる材料の共鳴振動を利用して、基板上に半連続膜という不連続でも連続でもないナノ材料を作製する技術を確立した。そして、この技術を用いてパラジウム半連続膜を使った水素センサを開発した。結果として、従来のパラジウム半連続膜水素センサに比べて、100ppmの水素ガスに対する検出感度を12倍にすることに成功した。また、0.25ppmの水素ガスを検出することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半連続膜は島状のクラスターとも連続膜とも異なる特異な電気特性を示すことが知られており、水素センサをはじめとするデバイスへの応用が期待される。しかしながら、半連続膜の作製は困難であり、半連続膜が有している特性を十分に引き出すことができていなかった。本研究では、独自の半連続膜作製技術を確立することで、半連続膜の特異な電気特性を従来より強く引き出し、水素センサの感度向上を達成することに成功した。これらの成果は、水素エネルギーを利用したゼロエミッションの達成や、半連続膜を使ったデバイス開発に貢献すると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a method for fabricating semicontinuous film on substrate by using resonant vibrations of a piezoelectric material. By using this method, palladium-semicontinuous-film hydrogen-gas sensors were developed. Sensitivity of the sensor was higher than that reported in the previous studies by a factor of 12 at 100 ppm, and a hydrogen gas at 0.25 ppm was detectable.

研究分野：ナノメカニクス

キーワード：半連続膜 圧電体 抵抗率スペクトロスコピー 共鳴 水素センサ パラジウム スパッタリング ナノ粒子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

金属原子を平板の上に堆積させると、金属原子が集まって島状のクラスタが形成される。クラスタは周囲の原子を取り込みながら成長し、最終的にはクラスタ同士が接触した連続膜になる。このようにクラスタが成長して連続膜を形成する過程で、互いにわずかに接触したクラスタと、接触していないクラスタが混在した「半連続膜」と呼ばれる形態が一時的に形成される。半連続膜が形成されるのは、クラスタの高さが数 nm のわずかな瞬間だけである。

半連続膜は、島状のクラスタとも連続膜とも異なる特異な電気特性を示すことが知られている。この性質は水素センサをはじめとするデバイスへの応用が期待されているが、半連続膜は島状クラスタから連続膜へと遷移する瞬間にしか得られないため、これを意図的に作製することは容易ではなかった。このような状況のなかで、申請者らがこれまでに開発してきた圧電体の共振を利用した非接触電気特性評価手法を用いることで、半連続膜を作製する手法を確立することができるのではないかと考えた。さらに、この手法を用いて作製した半連続膜を用いれば、水素センサの感度を飛躍的に高めることができるのではないかと考えた。高感度な水素センサの開発は水素の安心・安全な運用に欠かすことのできない研究課題であり、ゼロエミッションの実現に貢献するものである。

2. 研究の目的

本研究では半連続膜の作製手法を確立し、この手法を用いて高感度な水素センサを開発することを目標とした。この目標を達成するために、最初にスパッタリング装置を改良し、自作の圧電体共振計測用のセンサを組み合わせることで、半連続膜作製装置を開発することを目指した。この装置を用いて様々な条件で半連続膜を作製し、作製条件と得られる半連続膜の形態の関係について調べることにした。そして、パラジウム半連続膜を用いた水素センサを作製し、低濃度の水素ガスを従来よりも高い感度で検出することのできる水素センサを開発した。

3. 研究の方法

本研究では、スパッタリングによって金属原子を基板の上に堆積させ、クラスタが成長して互いに接触するタイミングでスパッタリングを中断することで、半連続膜を作製する。従来の研究では堆積させる時間を調整することで半連続膜を作製していたが、半連続膜が形成されるタイミングはわずかな作製環境の変化によって変化してしまい、半連続膜が形成されるタイミングを正確に把握することが困難であった。そこで、本研究では抵抗率スペクトロスコピー法を用いて半連続膜が形成される様子を観察し、適切なタイミングでスパッタリングを中断して半連続膜を作製する手法を開発した。

抵抗率スペクトロスコピー法とは、圧電体の共振を利用して、基板上に形成されるクラスタや連続膜の電気特性を評価する手法である[1]。図1に示すように、基板上に金属原子を堆積させる際に、圧電体を基板の下方に設置して共振周波数で振動させる。そうすると圧電体の周囲に振動電場が発生し、基板上に堆積される金属原子の形態（島状クラスタ、半連続膜、連続膜）によって電場分布が変化して、圧電体の共振周波数や振動の減衰が変化する。したがって、スパッタリングで金属原子を堆積させながら圧電体の共振周波数や減衰を連続的に測定すると、半連続膜が基板上に形成されたタイミングを捉えることができる。基板やクラスタなどに触れることなく計測を行うことができる独創的な手法である。この抵抗率スペクトロスコピー法とスパッタリングを組み合わせることで半連続膜の作製を試みた。

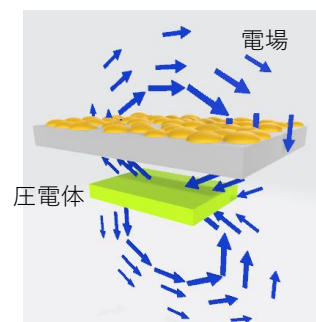


図1 抵抗率スペクトロスコピーの概念図

水素ガスの検出では、針状のプロブや金属細線を基板表面に取り付けて、水素ガスをフローしながら電気抵抗を測定するセンサを設計・製作した。このセンサにキャリアガスとして窒素ガスを一定流量で流しておき、水素ガスを混入させたときに半連続膜の電気抵抗がどのように変化するかを測定した。

4. 研究成果

(1) 半連続膜の形成と成膜条件の関係

最初にパラジウムや銅などをスパッタリングして半連続膜をガラスやシリコン基板上に作製したところ、いずれの金属に対しても半連続膜の形成を検知することに成功した。図2に測定結果の一例を示す。また、半連続膜が形成されるタイミングは材料によって異なり、膜厚が2~6nmのときに半連続膜が形成されることが分かった。このような違いが生じる原因を調べるために、堆積速度、島状クラスタの接触角、基板上での拡散係数などをパラメータとする既存の島状クラスタ成長モデルと我々がこれまでに考案した等価回路モデルを組み合わせたクラスタ成長解析モデルを用いて解析を行ったところ、接触角と拡散係数が変化するとクラスタ形状が変化し、半

連続膜が形成されるタイミングが変化することが確認された。実際に、堆積速度を変えて半連続膜を作製したところ、半連続膜が形成されるタイミングが変化の様子が実験でも観察された。また、基板を加熱しながらスパッタリングを行ったところ、基板温度が高いほど半連続膜が形成される膜厚が大きくなることが分かった。この結果は、基板温度が高いほど大きなクラスタが形成されることを示唆する結果であった。これらの結果から、半連続膜の形成プロセスと成膜条件の関係についての知見を得ることができた。

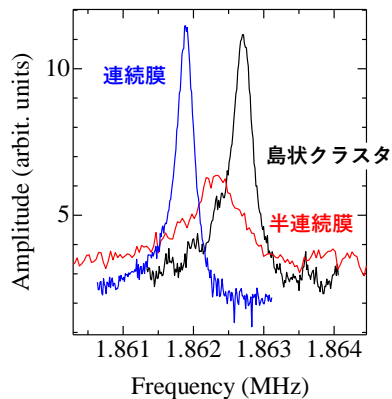
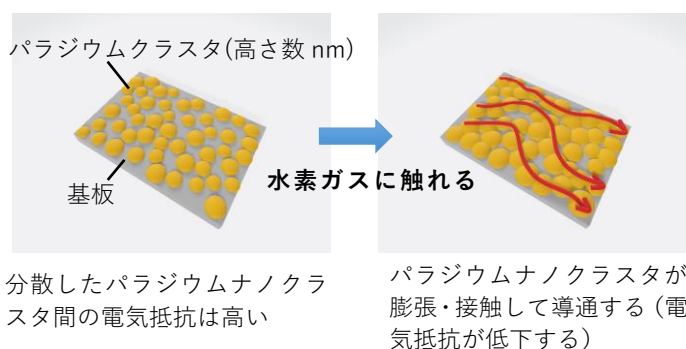


図2 ガラス基板にパラジウムをスパッタリングしたときの測定結果。半連続膜が形成されるタイミングで、圧電体の共鳴振動の振幅が大きく低下するので、このタイミングでスパッタリングを中断することで半連続膜が得られる。

(2) 高感度パラジウム半連続膜水素センサの開発

半連続膜を使った水素センサの研究では、パラジウム半連続膜をシリコン基板上に作製して窒素ガスに含まれる水素ガスの検出実験を行った。最初に、パラジウム半連続膜を使った水素ガスセンサの作動原理を説明する。図3に示すように基板上にパラジウム半連続膜を形成する。この基板を水素ガス雰囲気さらすと、パラジウムクラスタが水素を吸収して膨張する。すると、パラジウムクラスタ同士が接触する。クラスタ同士が分離している状態ではクラスタ間に電流が流れないが、クラスタ同士が接触すると電流が流れるようになり、電気抵抗が低下する。つまり、基板表面（パラジウムクラスタ間）の電気抵抗の変化から水素ガスの有無を検出することができる。このセンサではクラスタ間の距離が小さいほどわずかな膨張で電気抵抗が低下する。つまり、高感度な水素センサになる。クラスタ同士が接触する直前の状態、つまり半連続膜を作製すればセンサの感度が高まると考え、半連続膜を使った水素センサを作製した。



分散したパラジウムナノクラスタ間の電気抵抗は高い

パラジウムナノクラスタが膨張・接触して導通する（電気抵抗が低下する）

図3 パラジウム半連続膜を使った水素センサの概念図。ナノクラスタの間隔が小さいほど、わずかな膨張でクラスタ同士が接触して電気抵抗が低下するため、クラスタ間距離を小さくするほど高感度な水素センサになる。

抵抗率スペクトロスコピー法でクラスタの形態変化を観察しながら、異なるタイミングでスパッタリングを中断して、島状クラスタ、半連続膜、連続膜などさまざまな試料を作製した。この試料を電気抵抗計測用のセンサに取り付けて水素ガスの検出実験を行った。その結果、クラスタ同士が接触していない島状クラスタでは水素の流入によって電気抵抗が上昇し、半連続膜と連続膜では電気抵抗が低下した。また、抵抗の変化率は半連続膜が最も大きかった。これらの結果は以下のように説明することができる。島状のクラスタではパラジウムクラスタが膨張しても、クラスタ同士が接触しないため、電気抵抗は低下しない。ところが、クラスタの表面に水素が吸着するとクラスタ間にトンネル電流が流れにくくなるため、結果として電気抵抗が上昇する。半連続膜ではクラスタ間の距離が小さいため、パラジウムが水素を吸収して膨張するとクラスタ同士が接触し、電気抵抗が大きく低下する。連続膜では多くのクラスタがすでに接触しているため、膨張によってクラスタ間の接触面積が増加して電気抵抗が低下するが、その変化は大きくない。研究開始前は、電気抵抗の変化は半連続膜が最も大きくなると予想していたが、予想通りの結果が得られた。濃度が100ppmの水素ガスを検出する実験を行ったところ、半連続膜において最大で53.7%の抵抗変化が得られた。これは従来のパラジウム半連続膜を使った水素センサに比べておよそ12倍も大きな抵抗変化である。このように大きな抵抗変化が得られた要因は、抵抗率スペクトロスコピーによって精密に半連続膜を作製することができたためと考えられる。この成果は文献[2]に掲載され、特に注目度の高い論文としてFeatured Articleに選出された。

上記の実験に加えて、水素ガスを繰り返し検出したときの性能変化についても調べた。その結果、半連続膜と連続膜においては、繰り返し水素ガスを検出すると水素応答性が変化することが分かった。半連続膜は1回目の水素検出ではクラスタ同士が接触するために電気抵抗が大きく低下した。ところが、2回目以降は電気抵抗が上昇した。これは1回目の水素検出の際に互いに接触したクラスタは、水素ガスの流入を中断しても再び分離することがなく、2回目以降の水素検出ではクラスタ同士が接触しないために島状クラスタのようにトンネル電流の変化による電気抵抗の変化が生じたためと考えられた。連続膜に関しては水素ガス検出実験を繰り返し行った際に、電気抵抗はいずれも低下するものの、1回目の水素検出に比べて2回目以降は抵抗の低

下率が小さくなった。これも、1 回目の水素検出で接触面積が増加して電気抵抗が低下すると、水素ガスの流入を中断しても接触面積はもとは戻らず、2 回目以降は接触面積の変化が生じなくなり、抵抗の変化率が小さくなったと考えられる[2]。

さらに、水素ガスの濃度を徐々に低くして、検出可能な水素ガス濃度を調べた。結果として、水素濃度が低くなるほど抵抗の変化率が小さくなり応答速度も遅くなったが、半連続膜を使った水素センサでは 0.25ppm の水素ガスを検出することに成功した[3]。

以上のように、本研究ではスパッタリングと抵抗率スペクトロスコピーを組み合わせた半連続膜の作製手法を確立し、この手法を用いることで、従来の同様の水素センサに比べて 12 倍もの大きな抵抗変化（感度向上）を実現することに成功した。

引用文献

1. N. Nakamura and H. Ogi, Appl. Phys. Lett. 111, 101902 (2017).
2. N. Nakamura, T. Ueno, and H. Ogi, Appl. Phys. Lett. 114, 201901 (2019).
3. N. Nakamura, T. Ueno, and H. Ogi, J. Appl. Phys. 126, 225104 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 3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 Nakamura N., Ueno T., Ogi H.	4. 巻 114
2. 論文標題 Precise control of hydrogen response of semicontinuous palladium film using piezoelectric resonance method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 201901 ~ 201901
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5094917	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 Nakamura N., Ueno T., Ogi H.	4. 巻 126
2. 論文標題 Hydrogen-gas sensing at low concentrations using extremely narrow gap palladium nanoclusters prepared by resistive spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 225104 ~ 225104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5119314	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 Nakamura N., Kashiuchi K., Ogi H.	4. 巻 -
2. 論文標題 Multi-mode resistive spectroscopy for precisely controlling morphology of extremely narrow gap palladium nanocluster array	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 accepted
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 中村暢伴	4. 巻 28
2. 論文標題 圧電体共振法を用いた水素検出用パラジウムナノ粒子の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 22-26
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 中村暢伴	4. 巻 40
2. 論文標題 低濃度水素ガスを検出するためのパラジウムナノ粒子の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 52-57
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 中村暢伴	4. 巻 30
2. 論文標題 圧電体の共振を用いた金属ナノ薄膜の形態評価法=音で電気伝導性を測る=	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 超音波TECHNO	6. 最初と最後の頁 82-85
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 N. Nakamura, T. Ueno, and H. Ogi
2. 発表標題 Conductivity Response of Palladium Semicontinuous Film Deposited Using Piezoelectric Resonance Method to Hydrogen
3. 学会等名 The 2019 IEEE International Ultrasonics Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村暢伴, 上野友也, 橋里駿, 荻博次
2. 発表標題 非接触圧電体共振法によるシリコン基板上への半連続膜の成膜
3. 学会等名 日本機械学会 2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松浦弘治, 櫻内健人, 中村暢伴, 垂水竜一, 荻博次
2. 発表標題 合金薄膜成膜時の形態変化観察手法の開発
3. 学会等名 日本機械学会 関西学生会2019年度学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上野友也, 中村暢伴, 荻博次
2. 発表標題 非接触圧電体共振法による石英ガラス上に成膜される金属膜の形態変化の観察
3. 学会等名 2018年度日本機械学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nobutomo Nakamura, Sosuke Iwaki, Keitaro Horikawa, and Hirotsugu Ogi
2. 発表標題 Deposition of Pd semicontinuous films using resistive spectroscopy for hydrogen sensor
3. 学会等名 2018 IEEE International Ultrasonics Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoya Ueno, Nobutomo Nakamura, Hirotsugu Ogi, and Ryuichi Tarumi
2. 発表標題 Morphology Change of Ultrathin Films Studied by Noncontact Piezoelectric Resonance Method
3. 学会等名 2018 IEEE International Ultrasonics Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaya Nakamura, Kanta Adachi, Hirotsugu Ogi
2. 発表標題 Discovery of avoided crossing of mechanical resonances during temperature change in piezoelectric materials
3. 学会等名 The 39th Symposium on Ultrasonic Electronics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村暢伴
2. 発表標題 音を使った半連続ナノ薄膜の作製と水素センサへの応用
3. 学会等名 第103回大阪大学工業会機械工学系技術交流会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榎内健人, 中村暢伴, 垂水竜一, 荻博次
2. 発表標題 加熱された基板上での薄膜形成過程の抵抗スペクトロスコピーによる観察
3. 学会等名 2020年度日本機械学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本菫子, 中村暢伴, 垂水竜一
2. 発表標題 圧電体共振法を用いた磁性ナノ粒子の作製と電気特性評価
3. 学会等名 日本機械学会 関西学生会2020年度学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

音を使って、高い水素検出能力を持つパラジウムナノ粒子を作成することに成功！（大阪大学HP）
https://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2019/20190521_3

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・工学研究科・教授 (14401)	
研究 分 担 者	堀川 敬太郎 (Horikawa Keitaro) (50314836)	大阪大学・基礎工学研究科・准教授 (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
---------	---------