

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760577

研究課題名（和文）薄膜の非破壊的剥離解析のための超音波原子間力顕微鏡技術の開発

研究課題名（英文）Development of ultrasonic atomic force microscopy
for nondestructive evaluation of thin films

研究代表者

辻 俊宏 (TSUJI TOSHIHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70374965

研究成果の概要（和文）：デバイスの機能の解明にはサブ μm 厚さの薄膜の非破壊評価が必要である。そこで剥離が問題となっている弾性表面波の感応膜について、剥離を生じない感応膜の開発と超音波原子間力顕微鏡やレーザー顕微鏡による評価の有用性を実証することを目的とした。センサ感度と膜観察の両面から評価をした結果、ここで開発した感応膜は剥離をおこさず高感度な弾性表面波センサの開発に有用なことがわかった。このように本課題の目的を達成できた。

研究成果の概要（英文）：Nondestructive evaluation of thin films with a thickness of sub- μm is required for development of high-performance devices. Since some sensitive films for surface acoustic wave gas sensor have a problem of delamination, I aimed to develop delamination-free sensitive films during sensor operation and verify the usefulness of the evaluation using ultrasonic atomic force microscopy and laser microscopy. As a result of the evaluation of the sensitivity of the sensors and the observation of the films, it was found that developed sensitive films were useful for highly sensitive sensor. Therefore, the purpose of this study was achieved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：超音波原子間力顕微鏡、レーザー顕微鏡、剥離、スパッタリング成膜、スピントロニクス、ボール SAW センサ、感度、検出限界

1. 研究開始当初の背景

デバイスの機能を高度化するためには、その性能の評価とともにサブ μm 厚さの薄膜の非破壊的評価法が必要である。特に大量生産できない試作段階の

デバイスに関しては重要である。本研究課題では薄膜の剥離がデバイスの性能に深刻な影響をもたらす弾性表面波 (surface acoustic wave; SAW) センサを対象とした。SAW センサは SAW 伝搬経

路上に作製された感応膜(大気中の対象ガスを吸収・吸着する膜)の物性(密度、粘弾性、電気抵抗)が変化すると、SAWの音速や減衰が変化することを利用したセンサであり、省電力で小型なガスセンサとして利用されている。

例えばPdの水素吸蔵による物性の変化(仕事関数、抵抗、弾性、減衰)は、燃料電池や水素ガス自動車などに重要な水素ガスセンサの感応膜に応用されている。研究代表者が所属するグループではPd-Ni合金感応膜を用いた球状弾性表面波(ボールSAW)センサを開発しており、球を周回する弾性表面波の遅延時間と振幅の測定により10ppmから100%の水素ガスを1s以下の応答速度で測定できることを実証した。しかし燃料電池の動作に必要な高温・多湿の環境では感応膜が剥離してセンサが動作しなくなる問題があった。

2. 研究の目的

本研究では工学的観点からセンサの使用により剥離が発生しないような感応膜を開発することを目的とした。そしてこのような実用的なセンサ用感応膜の評価に超音波原子間力顕微鏡やレーザー顕微鏡を適用して非破壊的剥離解析における有用性の実証を図った。

3. 研究の方法

(1) ボールSAWセンサ

ボールSAWセンサの原理を図1に示す。水晶やランガサイト(langasite; LGS)のような圧電結晶球のz軸シリンダーにおいて開口長が $a = \sqrt{\lambda D}$ で表されるすだれ状電極(interdigital transducer; IDT)を作製すると、SAWの回折による拡散と球面による集束がバランスして自然にコリメートされたSAWが赤道上を伝搬する。ここで λ はSAWの波長、 D は球の直径を表す。このSAWは球の支持部により散乱されないために長距離伝搬する。伝搬経路に作製した感応膜がガス分子と反応すると、質量負荷および粘弾性変化により感応膜の音速と減衰が変化するため、パルス信号やバースト信号で励振したSAWの遅延時間と振幅が変化する。これらの変化は周回数に比例して増加するために、多重周回したSAWを測定することにより感応膜の音速および減衰の変化を高感度に測定することができる。

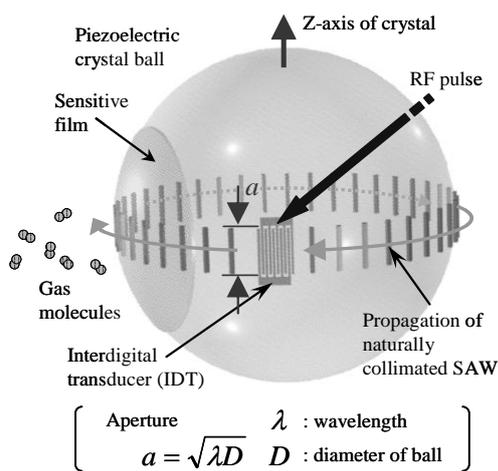


図1 ボールSAWセンサ

(2) 燃料電池関連ガス用水素感応膜の開発

直径3.3mmのLGS製ボールSAW素子(動作周波数150MHz)に、RFマグネトロンスパッタリングによりPtコートされたZnO感応膜を成膜した(図2)。成膜条件を表1に示す。まずZnOを200nm成膜した後、触媒としてPtを5nm成膜した。またマスクにより伝搬経路上の3分の1の領域に成膜を行った。

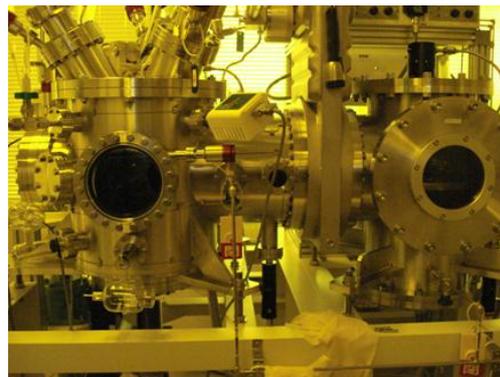


図2 スパッタリング成膜器

表1 成膜条件

Target	ZnO	Pt
Base pressure (Pa)	4.0E-6	4.0E-6
Ar pressure (Pa)	0.67	0.67
Power (W)	50	50
Deposition time (min)	90	1
Thickness (nm)	200	5

(3) 揮発性有機化合物用感応膜の開発

① 軸外スピンコート

スピンコート法はSAWセンサの有機感応膜の作製において一般的な手法であるが、図3(a)のような回転軸上にセンサを固定する方法(従来法)では、遠心力がSAWの伝搬経路面の垂直方向に作用するために、溶液の流れが不安定でありその排出も突発的である。従っ

て、感応膜は厚く不均一になる。そこで図3(b)のような回転軸外にセンサを固定する軸外スピコートを開発した。この方法では従来法に比べて強い遠心力が伝搬経路面の接線方向に作用するために、溶液の流れが滑らかになり過剰な溶液は効率的に排出される。その結果、薄くて均一な感応膜が作製される。

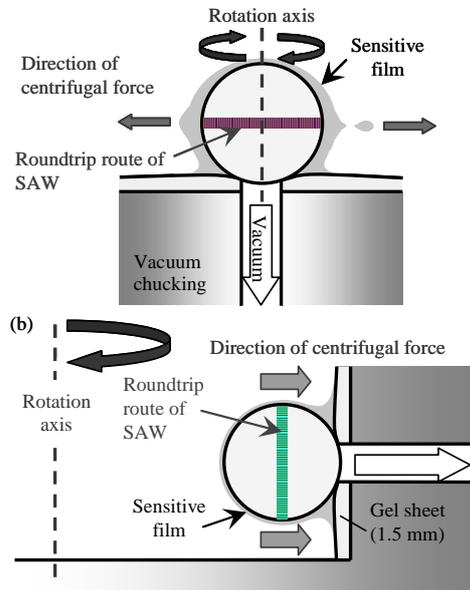


図3 軸外スピコート
(a)従来のスピコート (b)軸外スピコート

この方法により (a)ポリイソプレン(PIP)、(b)ポリイソブチレン(PIB)、(c)ポリジメチルシロキサン(PDMS)および (d) Saponate DS-10 (sodium dodecylbenzenesulfonate) をエタノールやトルエンなどの溶媒に溶かして 3000 rpm, 20 s の条件で成膜した。ここで (a)-(c)

は化学兵器模擬物質として用いられる、ジクロロメタン、ジクロロペンタン、アセトニトリル、メチルホスホン酸ジメチル(DMMP)に対して感度が高い。(d)はガスクロマトグラフ(GC)のカラムの固定相に用いられる界面活性剤であり、ブタノールのような匂い物質に対して感度が高い。

②紫外線(UV)照射による親水性表面

ボール SAW センサは SAW の多重周回により高感度化を実現するが、厚い感応膜は SAW の減衰が大きく多重周回を損なう。従って感応膜を用いずにセンサ表面を親水化できれば極性化合物の高感度検出に有用と考えられる。この目的で、UV 照射による基板の親水化を試みた。その原理図を図4に示す。まず低圧水銀ランプから 185 nm と 254 nm の波長の UV が照射されると、基板表面の有機物の結合が切断され、フリーラジカルや励起状態の分子に変化する。次に、185nm の UV が大気中の酸素に吸収されてオゾンが発生し、さらにこのオゾンに 254nm の UV

が吸収されると励起状態の酸素原子が生成される。励起状態の酸素原子は強力な酸化力を持ち、有機物は反応して CO₂ や H₂O のような物質として揮発除去される。また基板の界面では、カルボニル基やカルボキシル基等の親水性を有する官能基が生成される。

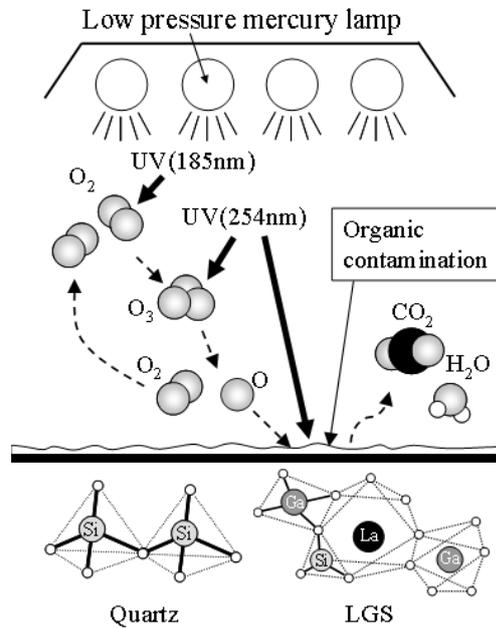


図4 UV 照射の典型的な効果

4. 研究成果

(1)燃料電池関連水素ガスセンサ
成膜直後の感応膜の SEM 像を図5に示す。この状態で剥離などは見られなかった。

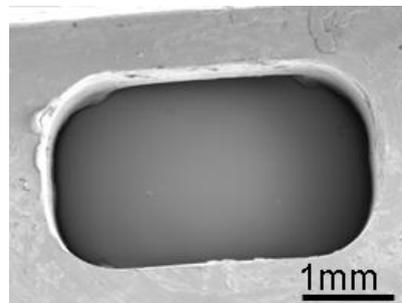


図5 ZnO/Pt 膜の成膜結果

図6は 80℃において 200, 100, 50, 20 ppm の水素に対して応答を測定した結果である。下段のグラフは水素濃度の時間変化を示し、中段のグラフは振幅変化(dB)、上段のグラフは遅延時間変化を表す。全ての水素濃度に対してセンサ応答が観測されたが、振幅応答のほうがパージ期間におけるベースラインへの回復が明瞭であった。その結果、水素濃度 20 ppm を 0.79 dB で測定することができた。ここで水素ガスによる振幅変化の減少は、Pt で H₂ 分子が吸着、解離、イオン化されることにより n 型半導体の ZnO に生じた空乏層の厚さが減少して膜の導電率を増加するこ

とにより、電気エネルギーに変換された SAW のエネルギーが消費されるためであると考えられる。

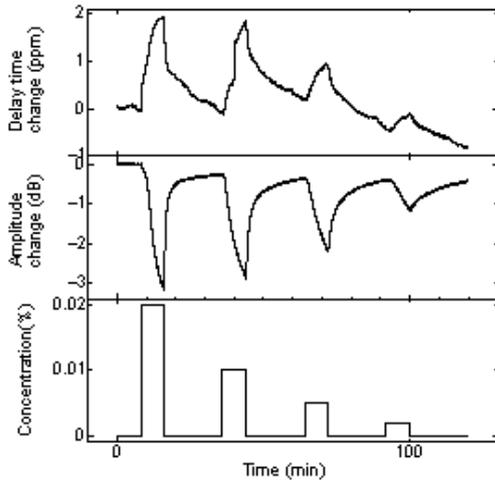


図 6 水付着前に測定した水素ガス基本測定 (200ppm-20ppm, 80°C)

次に、センサに水を付着させ乾燥させた後に図 7 のように再度同様の測定を行った。水を付着させた後のセンサにおいても、200-20 ppm の水素に対して応答が観測され、20 ppm の水素に対する振幅応答は 0.48 dB であった。尚、S/N=3 における検出限界は測定前後ともにサブ ppm だった。また図 5 のような観察を行った結果、感応膜も剥離していなかった。従って、水の付着に対する耐久性があったため、水蒸気に対しても耐久性があると推定される。

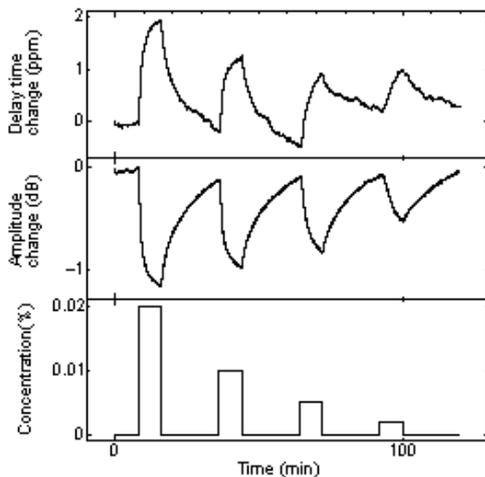


図 7 水付着および乾燥後の水素ガス基本測定(200ppm-20ppm, 80°C)

(2)揮発性有機化合物センサ

SiponateDS-10 を成膜したダミーボールの周回経路上をスクラッチして、レーザー顕微鏡を用いて観察した結果を図 8 に示す。図

8(a)は光学顕微鏡写真である。図 8(b)は凹凸像である。表面は部分的に穴が空いたような組織であった。スクラッチで露出した基板と膜表面との高さの差から膜厚は 110-120 nm だった。

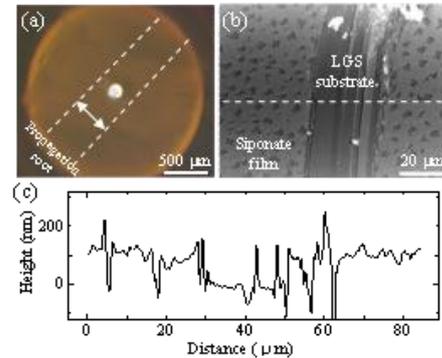


図 8 Siponate DS-10 の成膜結果

実験装置の模式図を図 9 に示す。GC のガスラインに注入された混合試料ガスは He キャリアガスにより 100%ポリジメチルシロキサン固定相のオープンチューブカラムに運ばれ、各成分は固定相への溶解度の差により時間的に分離される。これらはボール SAW センサと TCD により検出され、横軸を時間にして縦軸に各検出器の応答をプロットすることによりクロマトグラムが得られる。ここでカラム流速は 6ml/min とし、カラムとボール SAW センサは GC オープンにより 35°C に保持した。また TCD は 200°C で使用した。

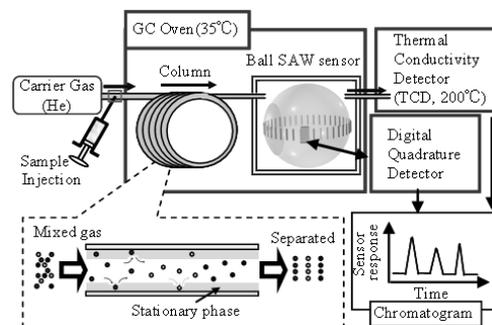


図 9 測定装置

Siponate DS-10 の感応膜を用いたセンサにより DMMP 検出における妨害物質として n-ブタノール(n-C4H9OH)と n-ペンタノール(n-C5H11OH)を n-C4H9OH : n-C5H11OH : DMMP = 3:2:0.3 のモル比で混合して測定した結果を図 10 に示す。(a)は 40 周目の周回波を用いて測定した遅延時間変化のクロマトグラムである。(b)は同時に測定した TCD のクロマトグラムであり、この縦軸を拡大した結果が(c)である。ボール SAW センサでは各成分を十分な S/N で測定することができたが、TCD では DMMP を検出することができなかった。ここで S/N=2 における DMMP の

検出限界は 10ppb だった。尚、膜は柔らかく多孔質だった。ガスクロ固定相は高濃度のガスを吸収すると膜が膨潤することが知られているが、成膜したセンサでは数千 ppm と高濃度のブタノール(厚労省の作業環境基準 25ppm)に晒しても感度の劣化は見られなかった。従って剥離は生じなかった。

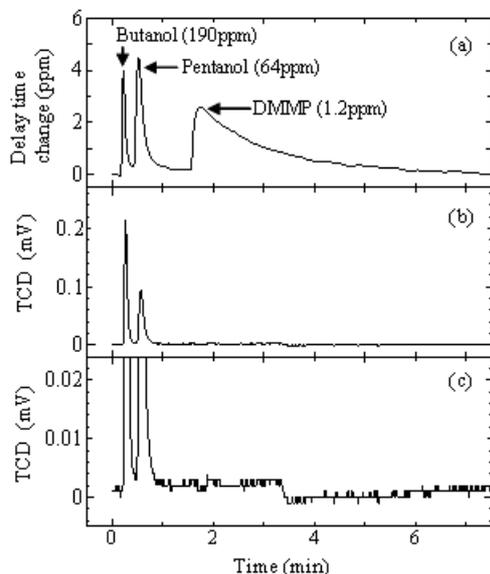


図 10 化学兵器シミュラント(DMMP)の測定

30 分間 UV 照射した LGS ボール SAW センサについて実験を行った結果を図 11 に示す。1/1000 に希釈されたブタノールを 0.5 μ l 注入してスプリット比 80 で測定したため、ピークにおける濃度は 4.5ppm だった。図 11(a)はボール SAW センサの 40 周目の周回波を用いて測定した遅延時間変化である。LGS センサでは水晶の場合よりも大きな吸着応答が見られた。この応答は S/N=530 であるため、LGS のセンサは 4.5ppm のブタノールを水晶のセンサよりも高い S/N で検出することができた。尚、脱離応答のテーリングは接触角の測定で示された親水性の LGS 表面におけるブタノールの強い吸着現象に起因すると考えられる。S/N=2 における検出限界は 5.8ppb に到達した。

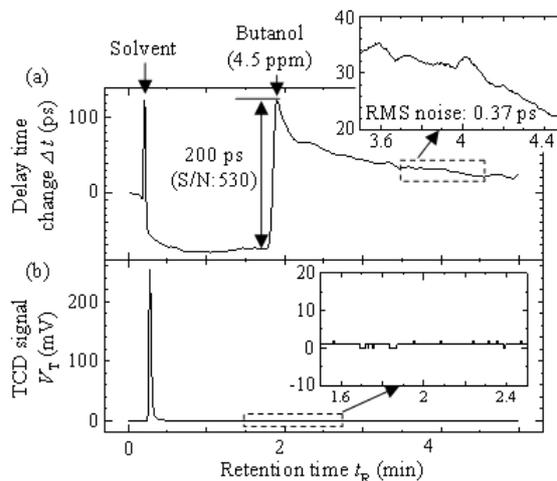


図 11 極性 VOC(ブタノール)の測定

このようにセンサ感度と膜観察の両面から研究を行うことで、本研究課題の目的を達成することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

1. Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Shingo Akao, Noritaka Nakaso, Yusuke Tsukahara, Yoshikazu Ohara, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Meandering collimated beam of surface acoustic waves on a trigonal crystal ball, Applied Physics Letters, 査読有, 98, 2011, 123508
2. 永井弘樹, 小峯和也, 吉野絢, 岩谷隆光, 坂本俊裕, 辻俊宏, 赤尾慎吾, 柳沢恭行, 大木恒郎, 中曾教尊, 山中一司, ボール SAW センサによる極性ガスの高感度測定, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2011 講演論文集, 査読無, 2011, 121-126
3. 辻俊宏, 小峯和也, 永井弘樹, 坂本俊裕, 岩谷隆光, 赤尾慎吾, 柳沢恭行, 大木恒郎, 中曾教尊, 山中一司, 軸外スピコート法で成膜した感応膜を用いる球状弾性表面波センサによる極性化合物の測定, 電子情報通信学会技術研究報告, 査読無, US2010-55, 2010, 39-44
4. Toshihiro Tsuji, Shohei Kawai, Hiroki Nagai, Toshihiro Sakamoto, Takamitsu Iwaya, Shingo Akao, Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Noritaka Nakaso, Kazushi Yamanaka, Ball SAW gas chromatograph for detection of mixed VOC and FC gases, 査読無, 20, 2010, 373-1-4

5. Hiroki Nagai, Shohei Kawai, Osamu Ito, Toru Oizumi, Toshihiro Tsuji, Nobuo Takeda, Kazushi Yamanaka, Possibility for sub-ppm hydrogen detection with the ball SAW sensor, Proceedings of 20th International Congress on Acoustics, 査読無, 20, 2010, 378-1-4
 6. Yutaro Yamamoto, Shingo Akao, Hiroki Nagai, Toshihiro Sakamoto, Noritaka Nakaso, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka, Development of Multiple-Gas Analysis Method Using the Ball Surface Acoustic Wave Sensor, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 49(7), 2010, 07HD14-1-5
 7. Kentaro Kobari, Yutaro Yamamoto, Masanori Sakuma, Shingo Akao, Toshihiro Tsuji, Kazushi Yamanaka: Fabrication of Thin Sensitive Film of Ball Surface Acoustic Wave Sensor by Off-Axis Spin-Coating Method, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 48(7), 2009, 07GG13-1-6.
- [学会発表] (計21件)
1. 永井弘樹、小峯和也、吉野絢、岩谷隆光、坂本俊宏、辻俊宏、赤尾慎吾、柳沢恭行、大木恒郎、中曽教尊、山中一司、ボール SAW センサによる極性ガスの高感度測定、圧電材料・デバイスシンポジウム 2011、2011年1月31日～2月1日、仙台
 2. 辻俊宏、小峰和也、永井弘樹、坂本俊裕、岩谷隆光、赤尾慎吾、柳沢恭行、大木恒郎、中曽教尊、山中一司、軸外スピコート法で成膜下感応膜を用いる球状弾性表面波センサによる極性化合物の測定、電子情報通信学会 超音波研究会、2010年9月29日～30日、仙台
 3. 辻俊宏、河合祥平、永井弘樹、坂本俊裕、岩谷隆光、赤尾慎吾、柳沢恭行、大木恒郎、中曽教尊、山中一司、ボール SAW センサによる VOC および燃料電池関連ガスの計測、日本音響学会 2010 年秋季研究発表会、2010年9月14日～16日、大阪
 4. Toshihiro Tsuji, Shohei Kawai, Hiroki Nagai, Toshihiro Sakamoto, Takamitsu Iwaya, Shingo Akao, Takayuki Yanagisawa, Tsuneo Ohgi, Noritaka Nakaso, Kazushi Yamanaka, Ball SAW Gas Chromatograph for Detection of Mixed VOC and FC Gases, The 20th International Congress on Acoustics (ICA), 2010年8月23日～27日、オーストラリア シドニー
 5. Hiroki Nagai, Shohei Kawai, Osamu

- Ito, Toru Oizumi, Toshihiro Tsuji, Nobuo Takeda, Kazushi Yamanaka, Possibility for Sub-ppm Hydrogen Detection with the Ball SAW Sensor, The 20th International Congress on Acoustics (ICA), 2010年8月23日～27日、オーストラリア シドニー
6. Kazushi Yamanaka, Toshihiro Sakamoto, Yutaro Yamamoto, Kentaro Kobari, Toshihiro Tsuji, Shingo Akao, and Noritaka Nakaso, Multiple Organic Gas Detection by the Ball Surface Acoustic Wave Sensor, International Academy, Research, and Industry Association (IARIA) The First International Conference on Sensor Device Technologies and Applications, 2010年7月18日～25日、イタリア ヴェネツィア
 7. Toshihiro Tsuji, Yuki Kawai, Kentaro Kobari, Yutaro Yamamoto, Shingo Akao, Noritaka Nakaso, Kazushi Yamanaka, Separation and Measurement of Mixed Hazardous Gases by Ball SAW Gas Chromatograph with Sensitive Film Fabricated Using Off-Axis Spin-Coating, IEEE International Ultrasonic Symposium, 2009年9月20～23日、イタリアローマ

[その他]

ホームページ等

http://www.material.tohoku.ac.jp/~hyoka/database_year_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻 俊宏 (TSUJI TOSHIHIRO)

研究者番号：70374965

(2) 研究分担者

研究者番号：

(3) 連携研究者

研究者番号：