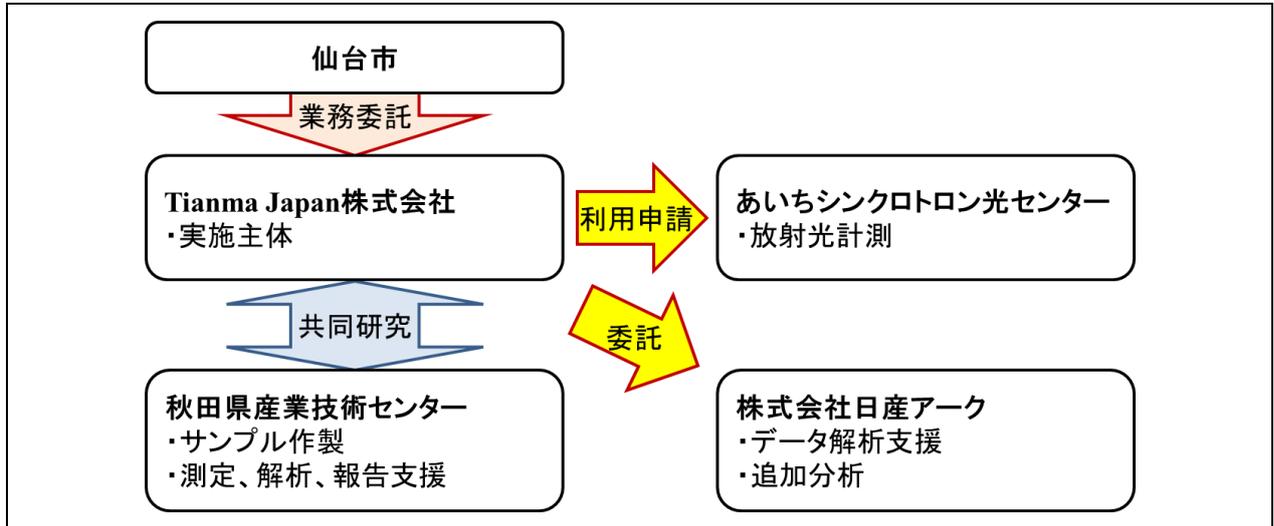


令和 5 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

1 課題名

水素雰囲気下での放射光計測による Pd 系多層膜における水素応答の把握

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）



3 背景と測定目的

◆背景

弊社「Tianma Japan 株式会社(旧、NEC 液晶テクノロジー株式会社)」は、高品位で多彩な中小型ディスプレイ製品の開発・製造・販売を担い、車載用や高精細スマホ用液晶では中国と日本の生産ラインを活用し、世界トップクラスのシェアを保有している。このような状況において、国内唯一の生産拠点である「秋田県・秋田工場」でのモノづくりのノウハウを活かし、オリジナル技術に基づいた新規事業の創出は、企業活動の継続的な発展に不可欠である。そこで、今後の市場拡大が期待できる水素ガスセンサを具体的なターゲットとして、地域の公設研究機関「秋田県産業技術センター」と共同研究を実施している。将来の水素社会の実現には、様々な環境下で水素を正確に管理・運用していく必要があり、水素センサに関しても、従来の漏洩検知に加えて、可燃性の環境下で高濃度の水素を計測するといった機能も求められている。弊社では、高い水素選択性を有し、簡便かつ防爆対応が容易な新たな光検知式水素ガスセンサの開発に取り組んでいる^{[1],[2]}。基本的な動作確認が完了し、ガス体エネルギー分野での実用化に向けて試作機開発を進めている。

水素センサは、図 1 の模式図に示すように、水素検知層と光学キャビティとの積層構造体で構成され、積層膜内部で発生する光学干渉を利用して水素を検知する。水素検知層は、全反射ミラーとしても機能し、計測光(直線偏光)を積層膜裏面から斜めに照射することで、水素反応にともなう光干渉状態の変化を偏光信号として計測する。測定光強度の変動に影響されない偏光干渉を用いることで、高感度かつ安定した水素検知を実現する。検知感度の向上や信頼性の確保など高性能化に向けては、水素検知層に用いる材料の選定/最適化が重要となる。先行研究を参考に研究開発を進めているが、ラボ機設備では、水素雰囲気中での材料物性の評価・解析は難しいことから、現状は試行錯誤的な検討に留まっている状況である。

ここで、センサ素子の水素応答は主に、[表面触媒層/水素透過層/水素反応層]積層膜で構成され

た水素検知層によって決まる。センサ表面に接触した水素ガスは、触媒層によって原子状に解離し、水素透過層を通して積層膜内部に拡散・固溶して、水素反応層の光学特性(誘電率)を変化させる。検知濃度範囲は、水素検知層を構成する材料や、計測光の入射角度によって調整することが可能である。実際に、Pd系薄膜を水素検知層として用いることで、数百ppm~100%の非常に幅広い濃度範囲での検知動作や、水素選択性といった既存製品に対する高い優位性を実現している(図2)。

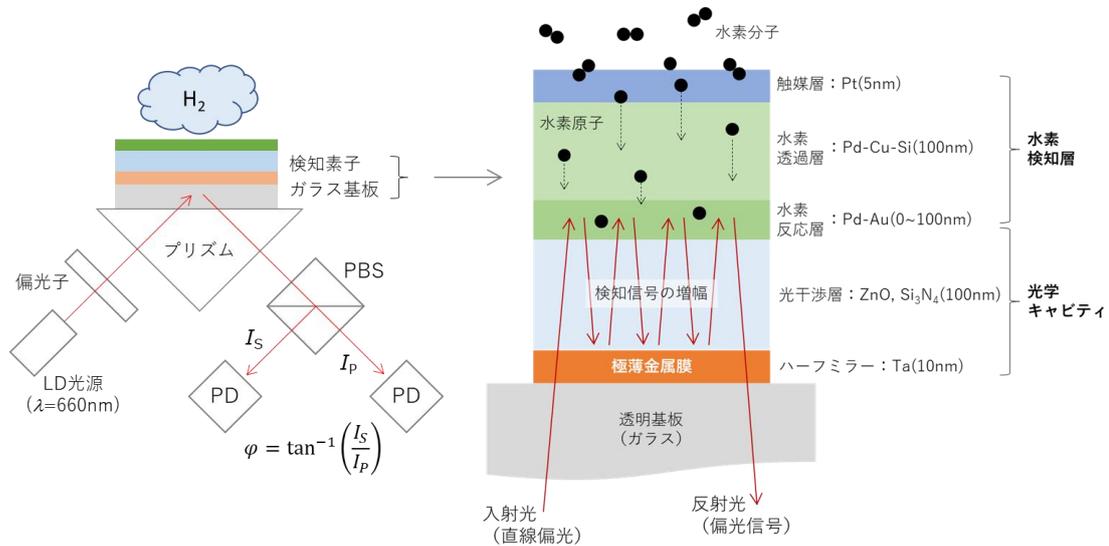


図1 光学積層膜における偏光干渉を用いた水素ガスセンサ

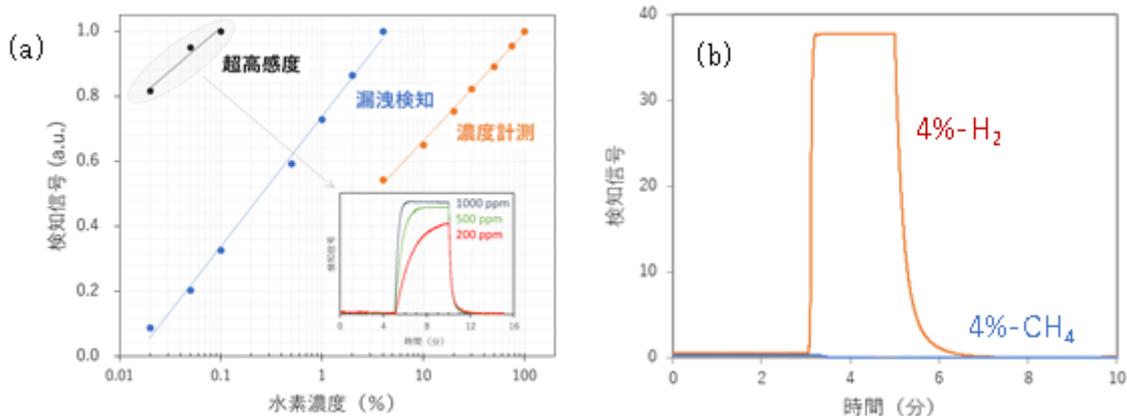


図2 水素混合ガスの室温での検知実験：(a) 広濃度検知 & (b) 水素選択性

◆これまでの取組み状況

これまで、水素検知層を構成する各層については、水素との反応を推測しながら、材料の選定や素子構造の最適化を図ってきた。例えば、表面触媒層は応答速度に関与し、図3に示すように、厚さが5nmのPt層の有無によって応答時間が大きく異なる。水素分子を原子状に解離させるPtの触媒機能が関与していると考えているが、詳細な動作原理については不明である。一方、比較的厚い水素透過層については、水素脆化への対策が特に重要となる。純Pdでは、水素濃度：4%での、α相からβ相への結晶構造の変化をともなった体積膨張によって、膜剥離が生じてしまう(図

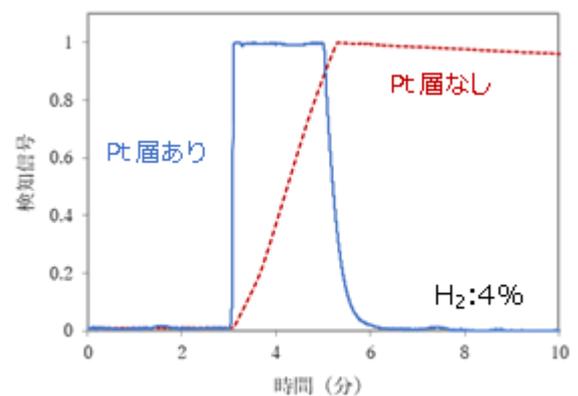


図3 Pt触媒層による応答速度の向上

4-(a))。現在は、Pd-Cu-Si アモルファス膜を用いて脆化対策を行っているが、Pd 組成の減少は、水素を原子状態で通過させる水素透過層としての機能を損なうことになる。水素応答と安定性とを両立する必要があるため、各種ラボ機を使って最適化を進めている。さらに、X 線光電子分光 (XPS) では、水素曝露前後での化学状態についても評価しているが(図 4-(b))、in-situ 計測ではないため、詳細な把握には至っていない。また、検知感度を最終的に決定する水素反応層についても、水素との反応過程は不明な状況である。水素反応層には、検知感度と応答速度の観点から、厚さが数 nm の Pd-Au 合金膜を用いている。しかし、ラボ機：XRD 測定では、極薄膜の水素応答を計測することは困難である。さらに、光学干渉を利用する本センサでは、光干渉層(誘電体膜)の水素による還元反応についても把握する必要がある。

検知性能のさらなる向上には、センサ素子を構成する各層の水素応答を詳細に把握することが不可欠である。

◆本測定の目的

本事業では、放射光計測を用いることで、図 1 に示した水素ガスセンサにおける検知動作に関わるメカニズムを把握/解明することを目的としている。検知性能と信頼性とを両立する素子構造および材料選定に対する設計指針を構築することが最終的な目標である。

具体的には、Pd 系多層膜で構成された水素検知材料について、放射光施設における水素雰囲気下での計測実験によって、水素応答に関する材料評価を行う。X 線回折(XRD)および X 線吸収微細構造解析(XAFS)を想定しており、水素化にともなう結晶構造(原子配列)ならびに化学結合状態の変化を計測する。水素センサの製品化において、特に重要となる「信頼性」および「検知性能」に関する以下の 2 項目について計測実験(調査)を実施する。

①水素脆化に関する調査：長期安定性の確保

【内容】水素耐性試験の前後における結晶構造(原子配列)の変化

【手法】大気中での XRD 測定(X 線全散乱測定による結晶 PDF 解析)

②水素応答に関する調査：検知性能の向上(高感度化)

【内容】水素曝露による結晶構造(原子配列)および化学結合状態の変化

【手法】水素雰囲気中での XRD 測定および XAFS 測定

ここで、水素検知層には、水素耐性(長期安定性)の観点から、Pd 系アモルファス膜を用いており、局所的小および中距離レンジでの原子配列の評価には、放射光を用いた XAFS 測定、あるいは、XRD 全散乱測定による結晶 Pair Distribution Function(PDF)解析が必要と考えている。また、光学干渉を利用する本センサでは、光干渉層(誘電体薄膜)における、水素による還元反応についても把握する必要がある。水素曝露にともなう化学結合状態の変化を XAFS 測定にて評価する。

以上によって、水素ガスセンサにおける検知動作に関わるメカニズムを把握/解明し、検知性能と信頼性とを両立する素子構造および材料選定に対する設計指針の構築を目指す。

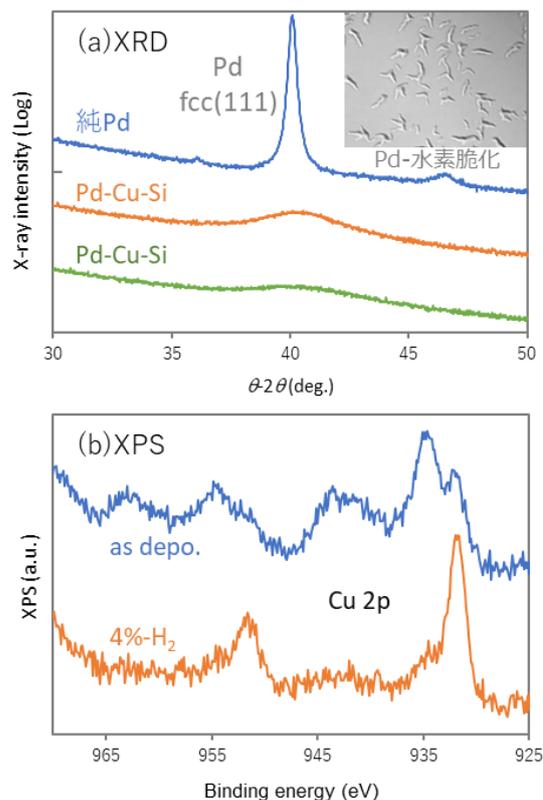


図 4 ラボ機による α -PdCuSi 膜の評価

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

◆測定サンプル

実際の計測実験では、図 1 に示した複雑な多層膜構造では測定/評価は難しいことから、表 1 に示す単純化した積層膜(計 10 枚)、ならびに、センサ素子 1 枚を測定試料とした。また、水素ガスの反復曝露を行った試料を準備することで、水素耐性に関する評価も実施した。

表 1 放射光計測に用いる Pd 系積層膜

No.	表面層(nm)	計測層(nm)	下地層(nm)	基板	耐性試験※ (H ₂ -stress)	XAFS	XRD	機能
1	Pt(5)	Pd(15)	ZnO(50)	Glass	-	-	○	Ref.
2	Pt(5)	Pd(50)	ZnO(50)	Glass	-	○	○	
3	Pt(5)	PdAu(15)	ZnO(50)	Glass	○	-	○	水素反応層
4	Pt(5)	PdAu(50)	ZnO(50)	Glass	○	○	○	
5	Pt(5)	PdAu(50)	Si ₃ N ₄ (50)	Glass	-	-	○	
6	Pt(5)	PdCuSi(50)	ZnO(50)	Glass	○	○	-	水素透過層
7	-	PdCuSi(100)	-	Glass	○	-	○	
8	Pt(5)	PdAu(5)	ZnO(10)	熱酸化Si	○	○	-	光干渉層
9	Pt(5)	PdAu(5)	ZnO(5)	熱酸化Si	○	○	-	
10	Pt(5)	PdAu(5)	ZnO(2)	熱酸化Si	○	○	-	
11	Pt(5)/PdCuSi(100)/PdAu(30)/ZnO(64)/Ta(6) /ZnO(30)			Glass	-	-	○	センサ構造

※耐性試験：N₂-10min⇔100%H₂-10min の反復曝露を計 516 回（172 時間）実施

◆測定手法

既放射光施設「あいちシンクロトロン光センター」にて、2023 年 11 月および 2024 年 1 月に計 2 回の測定を行った。使用したビームラインは、BL11S2 (XAFS) および BL8S1 (XRD) であり、各層材料の水素反応ならびに機能について評価を行った。各測定の詳細については、以下のとおりである。

①XAFS 測定

測定施設：
あいちシンクロトロン光センター
ビームライン：BL11S2

●測定内容

検出方法：蛍光 & 転換電子収量法
サンプルサイズ：□9mm
吸収端：Pd-K, Zn-K
測定時間：1.0-1.5h/回
測定雰囲気：N₂, 4%H₂, 100%H₂

フローセルを用いて上記雰囲気に
おけるin-situ測定を実施

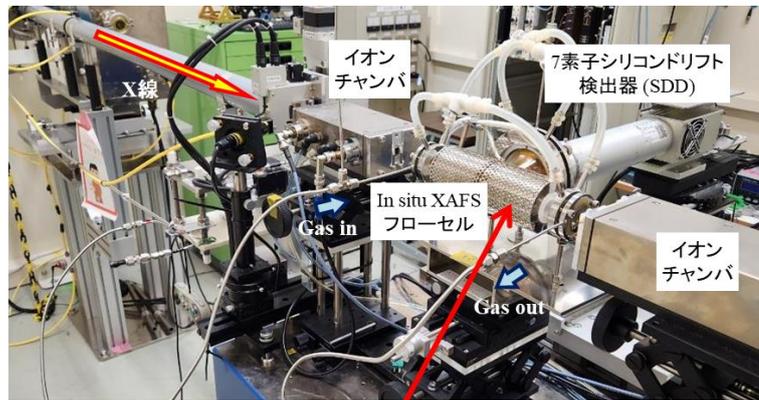


図 5 XAFS 測定用ビームライン:BL11S2、および、試料の取り付け

②XRD 測定

測定施設：
あいちシンクロtron光センター
ビームライン：BL8S1

●測定内容

検出方法：

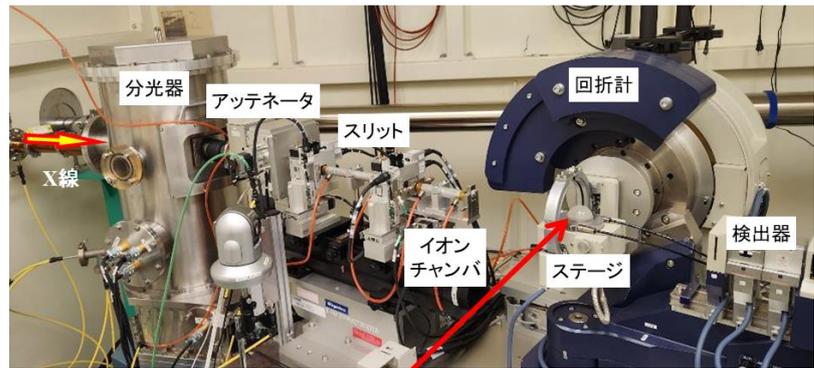
- ① θ - 2θ スキャン (Out-of-Plane)
- ② 2θ - χ - ϕ スキャン (In-Plane)

サンプルサイズ：□1inch

波長：0.86Å (@14.37keV)

測定時間：7-10min/回

測定雰囲気：Air, 4% H_2 , 4% CH_4



※中央にポリカーボネートのカバーを装着し内部を密閉

図6 XRD 測定用ビームライン:BL8S1、および、試料ホルダー

◆放射光測定：結果

(1) 純Pd：リファレンス

最初に、リファレンス試料として純Pd薄膜のXAFSおよびXRD測定を実施した。図7-(a)に示すように、XAFS測定から、100%-水素の曝露によってPd原子間隔が約2.9%大きくなることが確認された。これに対して、XRD測定(図7-(b))においては、4%-水素の曝露によって膜面垂直方向の原子間隔は約0.45%大きくなるが、膜面内方向の原子面間隔に違いは見られなかった。水素吸蔵にともなって、Pd膜の結晶構造は異方的に膨張することが確認された。

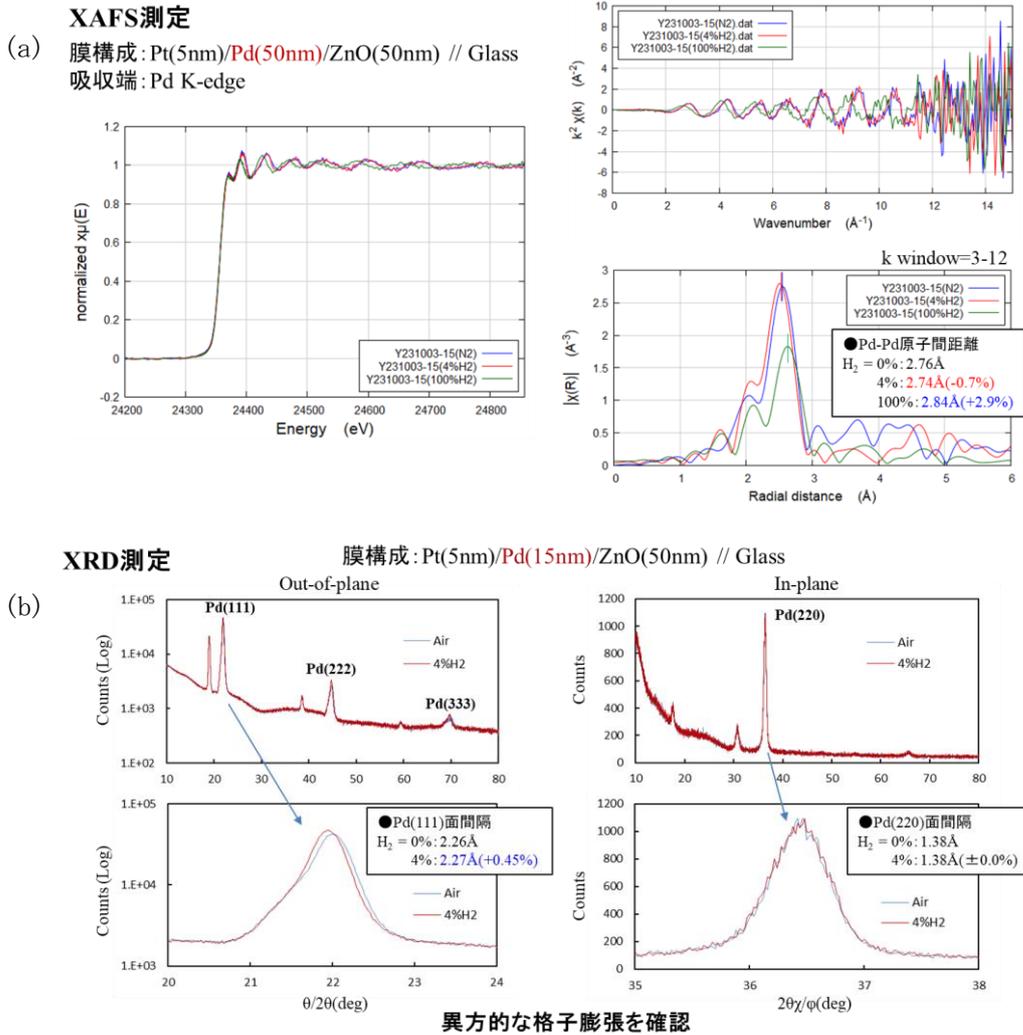


図7 純Pd薄膜の水素応答：(a)XAFS測定、(b)XRD測定

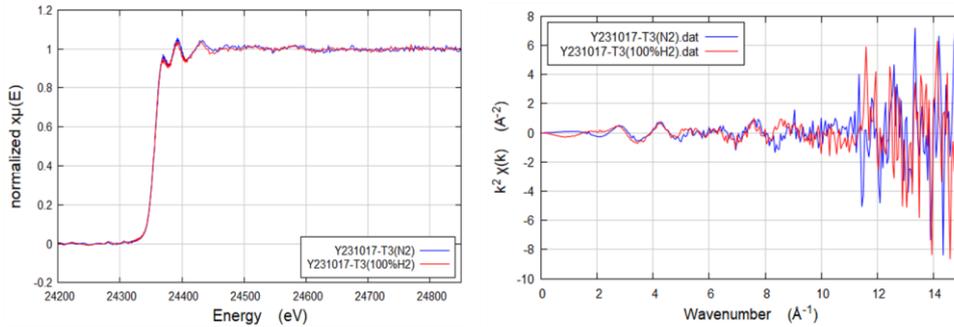
(2) PdAu合金：水素反応層

次に、実際のセンサ素子の水素反応層として使用しているPdAu薄膜について、XAFSおよびXRD測定を実施した。XAFS測定では、図8-(a)に示すように、100%-水素曝露においてもスペクトルの違いは確認されなかった。このとき、明瞭なEXAFS信号は得られなかったため、動径分布関数(RDF)の導出までには到らなかった。Pd-Au合金は全率固溶型であり、Pd原子がランダムな格子配置を有しているためと推測される。これに対して、XRD測定(図8-(b))では、4%-水素曝露によって、膜面垂直方向の原子間隔が約0.6%大きくなることが確認された。一方、膜面内方向の原子面間隔に違いは見られず、純Pd膜と同様に、異方的な結晶構造の膨張が確認された。なお、PdAu合金膜は、純Pdに比べても大きな水素反応を有しており、高いセンサ出力が期待できることが分かった。さ

らに、水素耐性試験前後での XRD 測定(図 8-(b))から、水素曝露を繰り返すことで、PdAu 膜の結晶性が向上することも分かった。エージングによる膜改質が期待できる。

XAFS測定

- (a) 膜構成: Pt(5nm)/PdAu(50nm)/ZnO(50nm) // Glass
 吸収端: Pd K-edge

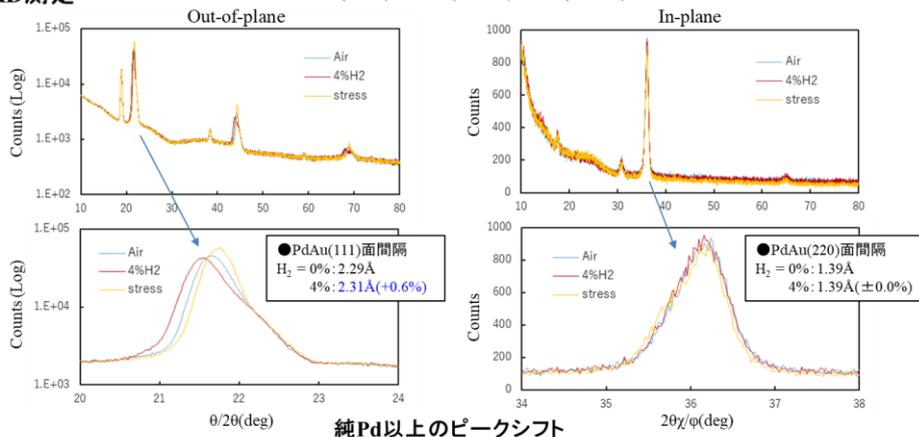


振幅小さくS/Nが悪いため動径分布関数の導出困難

XRD測定

膜構成: Pt(5nm)/PdAu(15nm)/ZnO(50nm) // Glass

- (b)



純Pd以上のピークシフト
 水素耐性試験後は回折強度増大

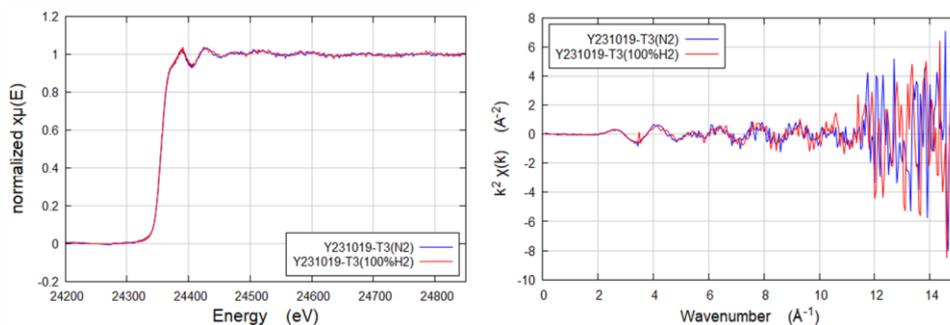
図 8 PdAu 合金膜の水素応答: (a) XAFS 測定、(b) XRD 測定

(3) PdCuSi 合金: 水素透過層

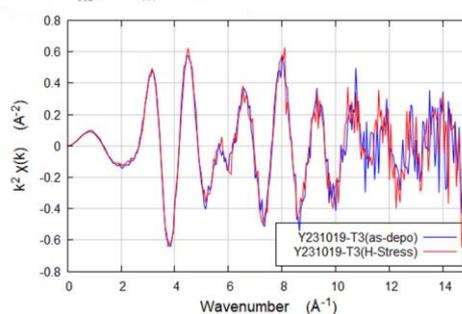
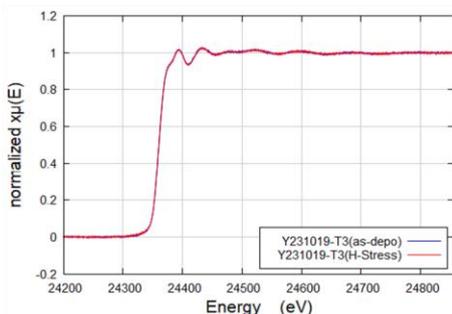
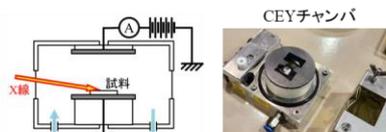
水素透過層として用いる PdCuSi 合金膜の結果を図 9 に示す。水素曝露ならびに水素耐性試験に関するすべての測定において違いは見られなかった。なお、XRD 測定(図 9-(c))から、PdCuSi がアモルファス構造を有していることが確認されたが、明瞭な高次ピークは観測されず、当初予定していた PDF 解析は不可能であった。高輝度/高エネルギー放射光での評価が必要と推察している。

XAFS測定

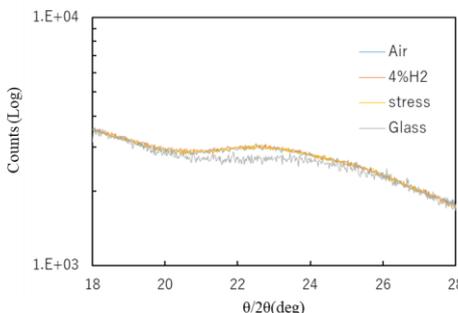
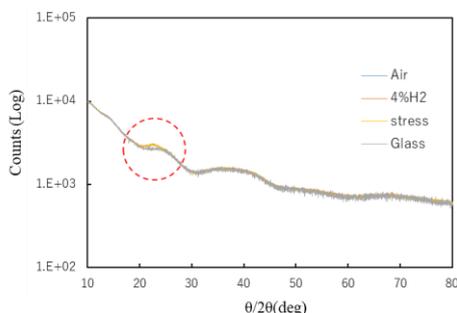
- (a) 膜構成: Pt(5nm)/PdCuSi(50nm)/ZnO(50nm) // Glass
 吸収端: Pd K-edge



(b) **XAFS測定 (転換電子収量法)**
 膜構成: Pt(5nm)/PdCuSi(50nm)/ZnO(50nm) // Glass
 吸収端: Pd K-edge
 測定時間: 10min/回



(c) **XRD測定** 膜構成: PdCuSi(100nm) // Glass
 Out-of-plane



XAFS/XRDともに水素曝露および耐性試験による
 構造変化はみられなかった

図9 PdAu合金膜の水素応答: (a), (b) XAFS測定、(c) XRD測定

(4) ZnO誘電体膜: 光干渉層

光干渉層(ZnO)と水素反応層(PdAu)との積層界面を評価するため、厚さを変えたZnO膜(2, 5, 10nm)のXAFS測定を行った。図10に示すように、ZnO膜厚によってスペクトルが変化するため、各試料のRDFを導出し原子配列を比較した。参照試料として、SPring-8のXAFSデータベースから結晶質ZnOのデータを引用したところ、5nmと10nmのZnOは参照試料と同様に遠距離側の成分(Zn-Zn結合)がみられたのに対し、2nmではほぼみられず、アモルファス膜であることが確認できた。この結果から、膜厚が薄いZnOほど結晶配向性が乱れている(初期成長層に近い)状態であり、スペクトルの変化はこの結晶性の違いに起因したものであると考えられた。念のため、PdAu/ZnO界面近傍とZnO膜内部のXPS測定も行い、Znの酸化状態が変化していないかを確認したが、目立ったピークシフトはなく、変化はみられなかった(図11)。

XAFS測定

膜構成: Pt(5nm)/PdAu(5nm)/ZnO(x nm) // 熱酸化Si基板
 吸収端: Zn K-edge 雰囲気ガス: N₂

SPring-8のXAFSデータベースから
 ZnOのデータを引用しRDFを比較

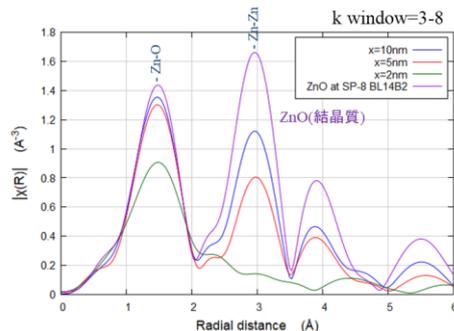
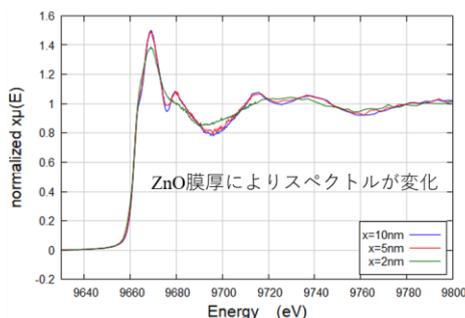


図10 ZnO膜厚によるスペクトル形状の変化: XAFS測定

XPS測定(追加分析)

PdAu/ZnO界面近傍とZnO膜内部の酸化状態を分析

膜構成: Pt(5nm)/PdAu(5nm)/ZnO(10 nm) // 熱酸化Si基板

装置名: PHI製 Quantum-2000
 X線源: monochromated Al-K α 線(1486.6eV) 40W
 光電子取出し角度: 45°
 測定エリア: 200 μ m ϕ
 スパッタ条件: Ar⁺イオン, 加速電圧2kV, 2 \times 2mm

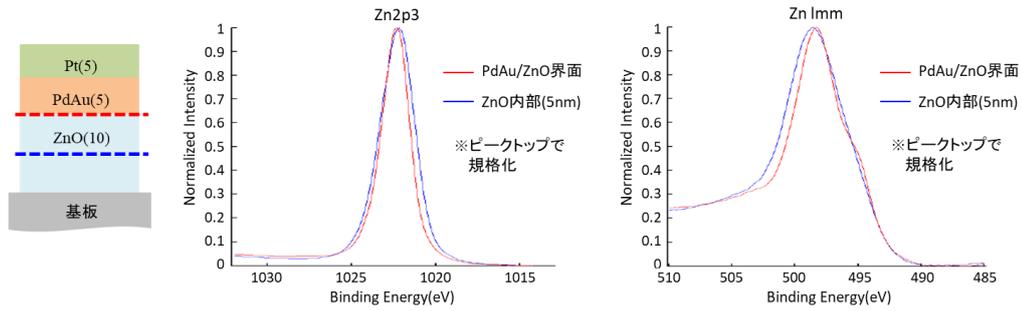


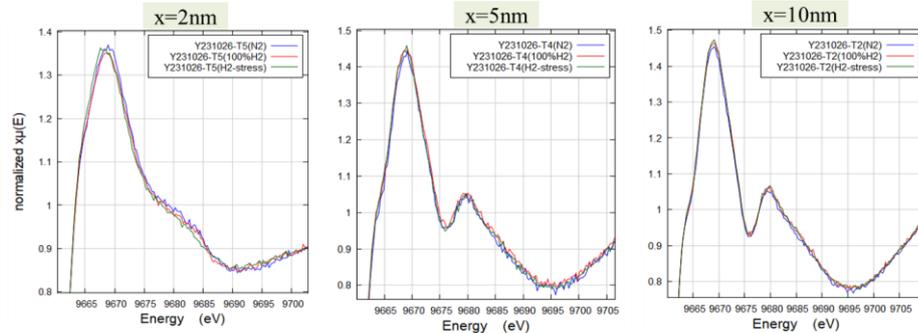
図 11 PdAu/ZnO 界面および ZnO 膜内部の XPS 測定

図 12 は、水素曝露および水素耐性試験に対する XANES スペクトルの比較である。いずれの ZnO 膜厚においても明瞭な違いはみられず、化学結合状態の変化を伴う水素反応は確認されなかった。

XAFS測定(XANESスペクトル比較)

膜構成: Pt(5nm)/PdAu(5nm)/ZnO(x nm) // 熱酸化Si基板

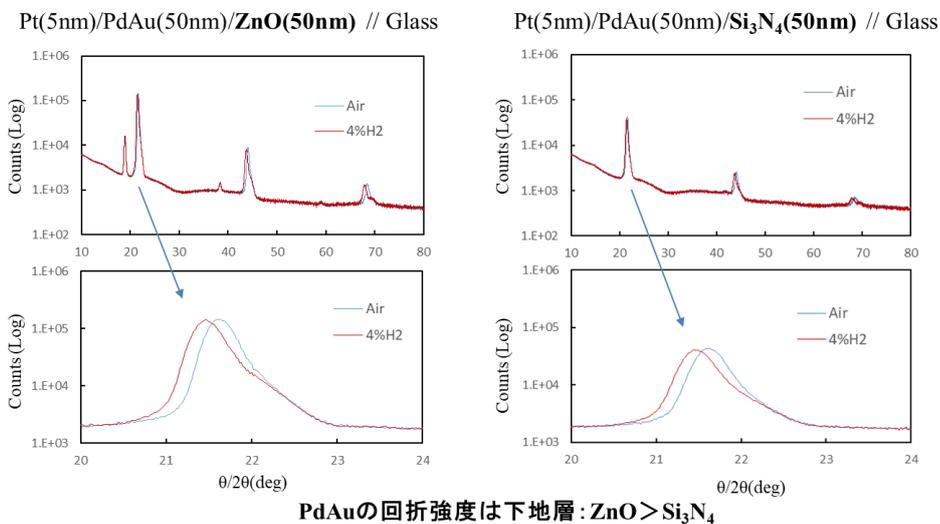
吸収端: Zn K-edge



水素雰囲気下でのin-situ測定ならびに耐久試験による
 化学結合状態の変化はみられなかった

図 12 ZnO 薄膜の水素応答: XAFS 測定 (XANES スペクトル)

さらに、ZnO 下地層が、PdAu 膜の結晶構造に与える影響についても調査した。その結果、図 13 に示すように、Si₃N₄ アモルファス膜に比べて結晶配向性を有する ZnO 膜は、PdAu の結晶性の向上に有効であることが分かった。



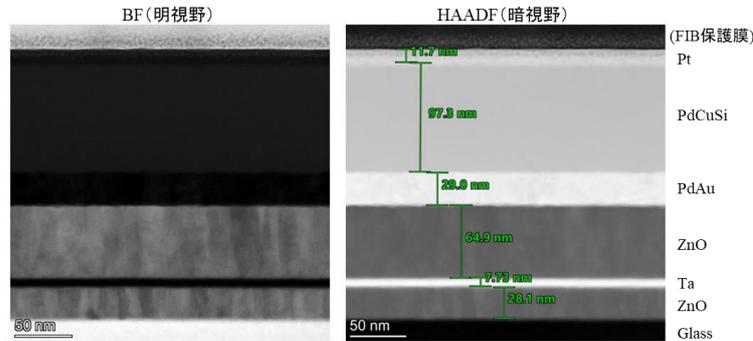
PdAuの回折強度は下地層: ZnO > Si₃N₄

図 13 光干渉層(下地層)材料の比較: XRD 測定

(5) センサ素子：検知動作

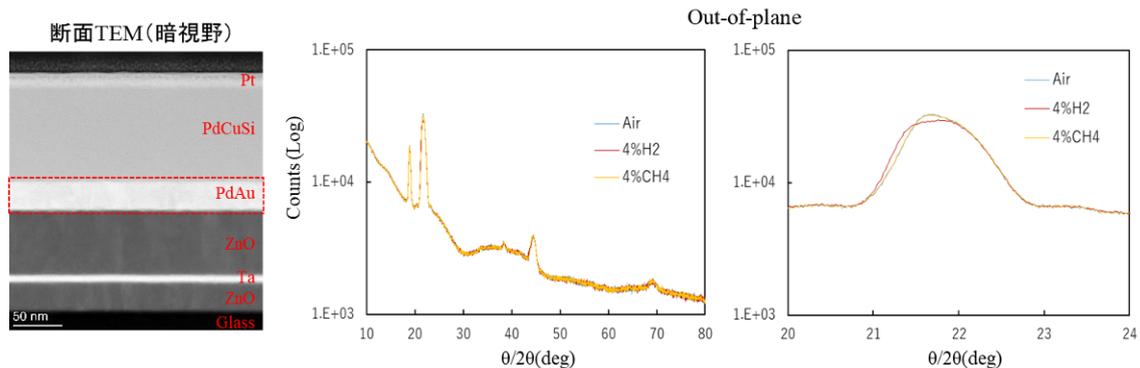
最後に、センサ素子に関する評価を行った。実際の膜構造を把握するため、TEMによる断面観察を行ったところ、各層が均一に成膜されていることや、Pt/PdCuSi 界面においてPt 拡散層が形成されていることなどが確認された(図 14)。水素応答を把握するための XRD 測定では、図 15 に示すように水素透過層(PdCuSi)を通過した水素原子による反応層(PdAu)の変化を観測することに成功するとともに、メタンガス(CH₄)ではスペクトルに変化がみられず、本センサの水素選択性を確認することができた。

膜構成: Pt(5nm)/PdCuSi(100nm)/PdAu(30nm)/ZnO(64nm)/Ta(6nm)/ZnO(30nm) // Glass



各層とも比較的均一に形成されている
表面PtはPdCuSi膜中へ一部拡散(触媒作用への影響は未確認)

図 14 センサ素子の断面 TEM 写真



水素透過層(PdCuSi)を通過した水素原子による反応層(PdAu)の変化を検出
メタンCH₄ではスペクトルの変化なし(水素選択性)

図 15 センサ素子の水素ガスおよびメタンガスへの応答：XRD 測定

◆考察とまとめ

以上の測定によって、センサ素子を構成する各材料の水素反応ならびに水素耐性を確認し、水素センサとしての動作を把握することができた。以下、本測定で得られた結果を列挙する。

①水素応答 (検知動作)

◇Pd 系検知材料：

- ・純 Pd, PdAu 合金が水素吸蔵により異方的な格子膨張を示すことが分かった。
- ・PdAu が純 Pd 並の出力を期待できる材料であることが分かった。

◇光干渉層材料：ZnO が水素に対して安定かつ、Si₃N₄ よりも配向性に優れることが確認できた。

◇センサ素子：水素反応層(PdAu)の応答ならびに水素選択性が確認できた。

②水素耐性

◇PdAu：水素曝露による結晶性向上がみられた。(エージングによる膜改質の期待)

◇PdCuSi：水素を長時間曝露してもスペクトル変化が生じない。

→ 構造変化による膜の脆化リスクは低いことが示唆される結果を得た。

6 今後の課題

- ・高エネルギー／高輝度放射光測定による S/N 向上：高精度計測
- ・時間分解測定による応答性能の把握：オペランド計測
 - 高性能化に向けた新規材料の開発では「次世代放射光施設：ナノテラス」に期待

7 参考文献

- [1] 山根治起, 梁瀬智, 高橋慎吾, 高橋幸希, 世古暢哉, 重村幸治: “光学積層膜における偏光干渉を利用した広濃度対応型水素ガスセンサの開発”, 2023 年電気学会 第 40 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム講演論文集, 8P2-PS-34 (2023)
- [2] 高橋幸希, 世古暢哉, 重村幸治, 三浦聡, 山根治起, 梁瀬智, 高橋慎吾, 山川清志: “光学キャビティ効果を用いた水素ガスセンサの開発”, 2023 年応用物理学会春季学術講演会, 16a-PA06-8 (2023)