



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)成果報告

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

2024.3.27

Tianma Japan株式会社

会社概要



会社名：Tianma Japan株式会社

資本金：1億円

従業員：約700名

設立：2003年4月1日

(NECの液晶事業を会社分割)

代表取締役執行役員社長：于 徳樹

事業内容：中小型ディスプレイの
開発・製造・販売



車載



医療



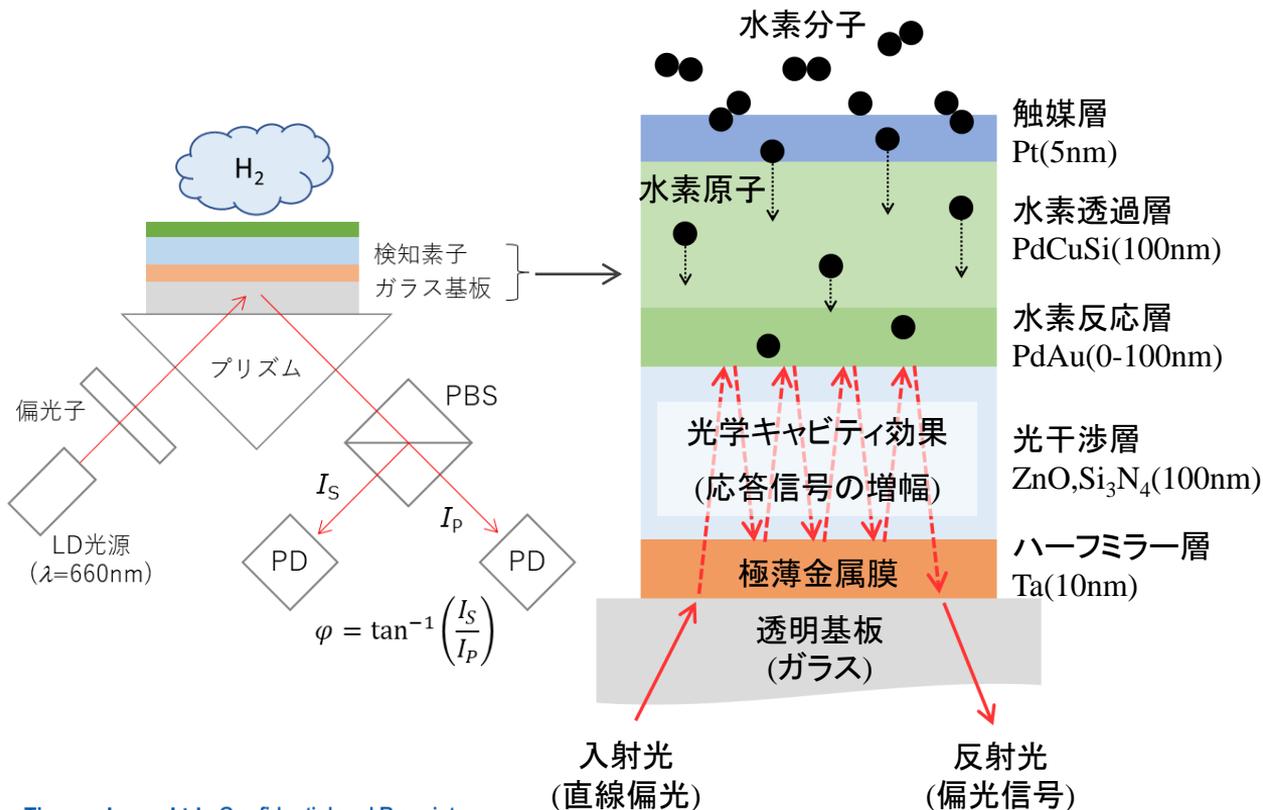
放送



POS/ATM



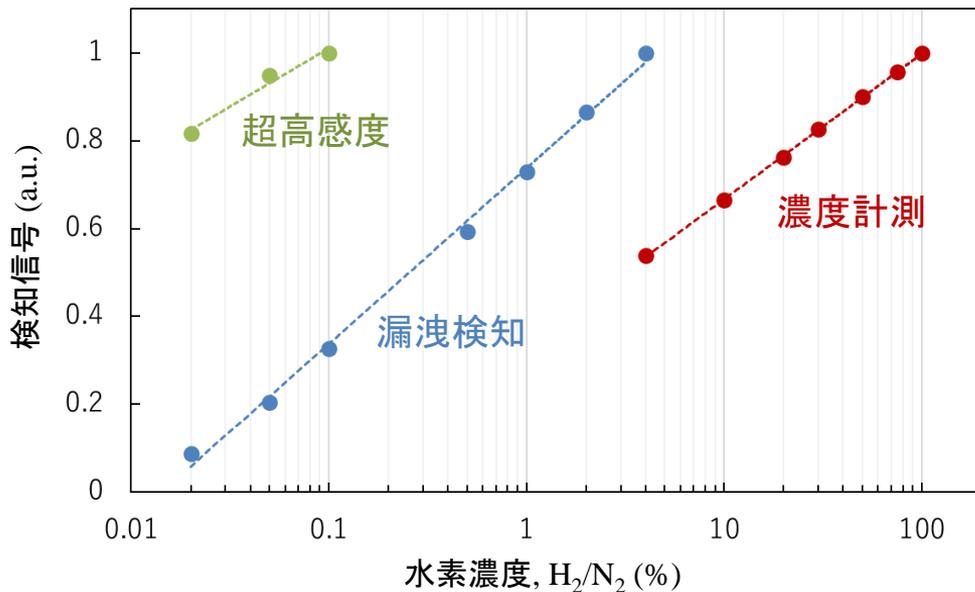
偏光干渉式水素ガスセンサの開発



【水素反応過程(予想)】

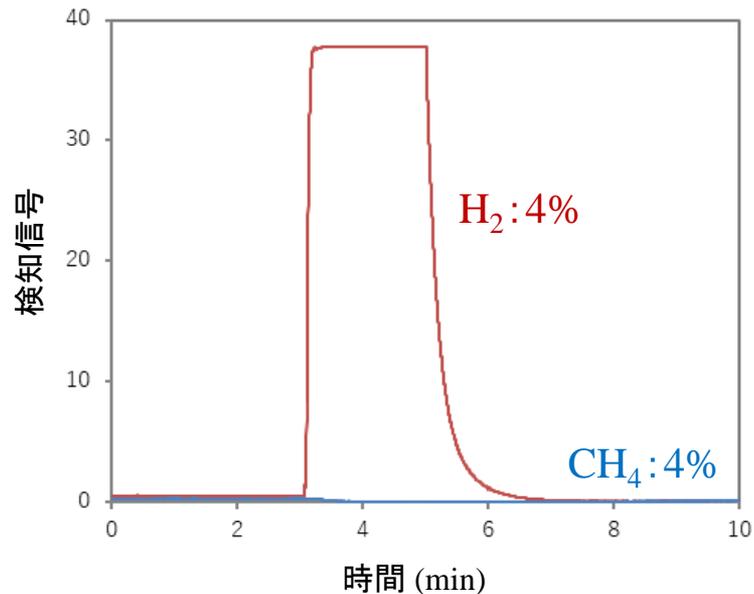
- ①触媒層
→水素分子を原子状に解離
- ②水素透過層
→水素原子の膜内部への侵入
- ③水素反応層
→水素化による光学特性の変化
- ④光干渉層
→水素による積層界面での還元?

広濃度対応



0.02%~100%の水素を高精度に計測
(目的・用途に合わせて感度調整)

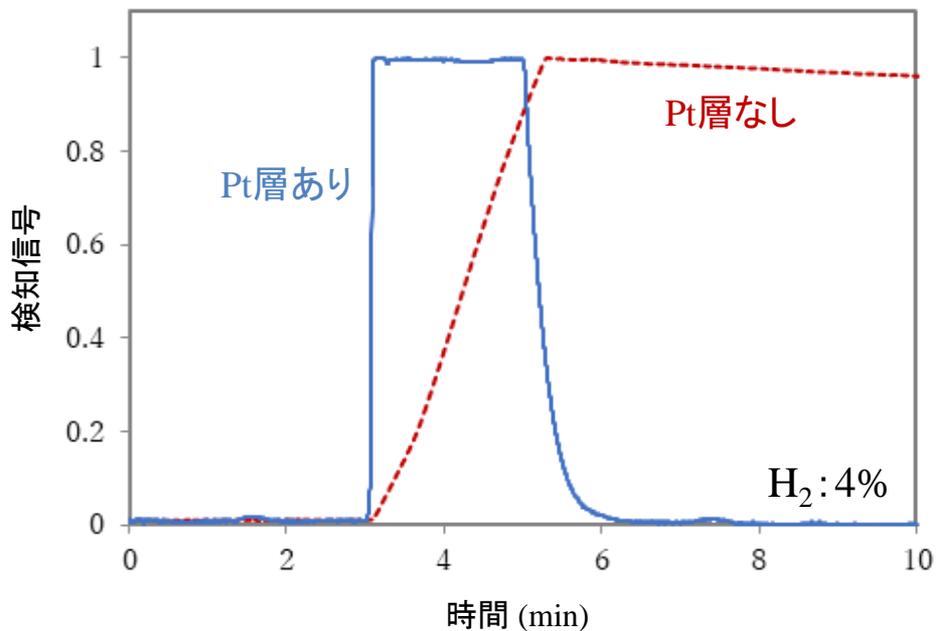
水素選択性



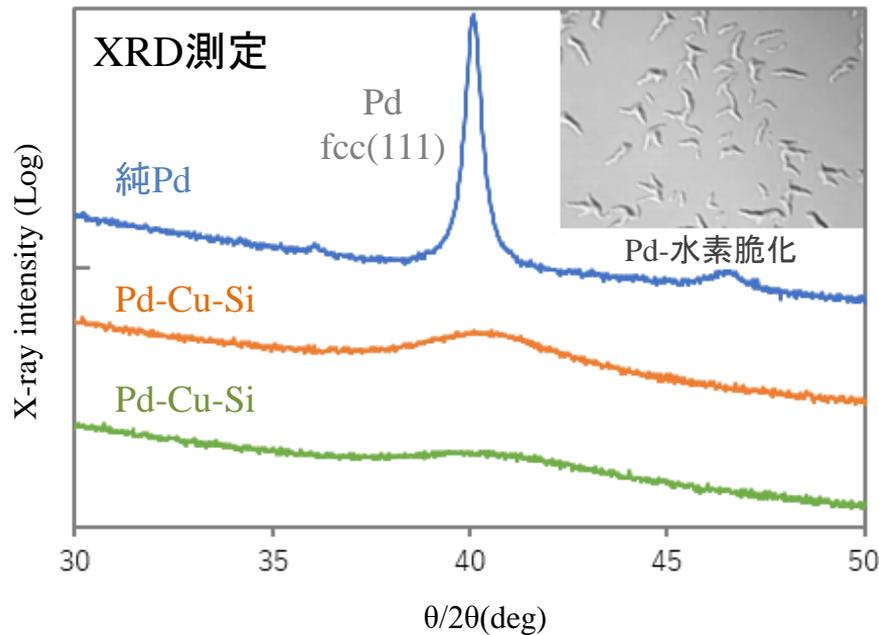
炭化水素ガスには無反応

これまでの取組み

触媒層による応答速度向上

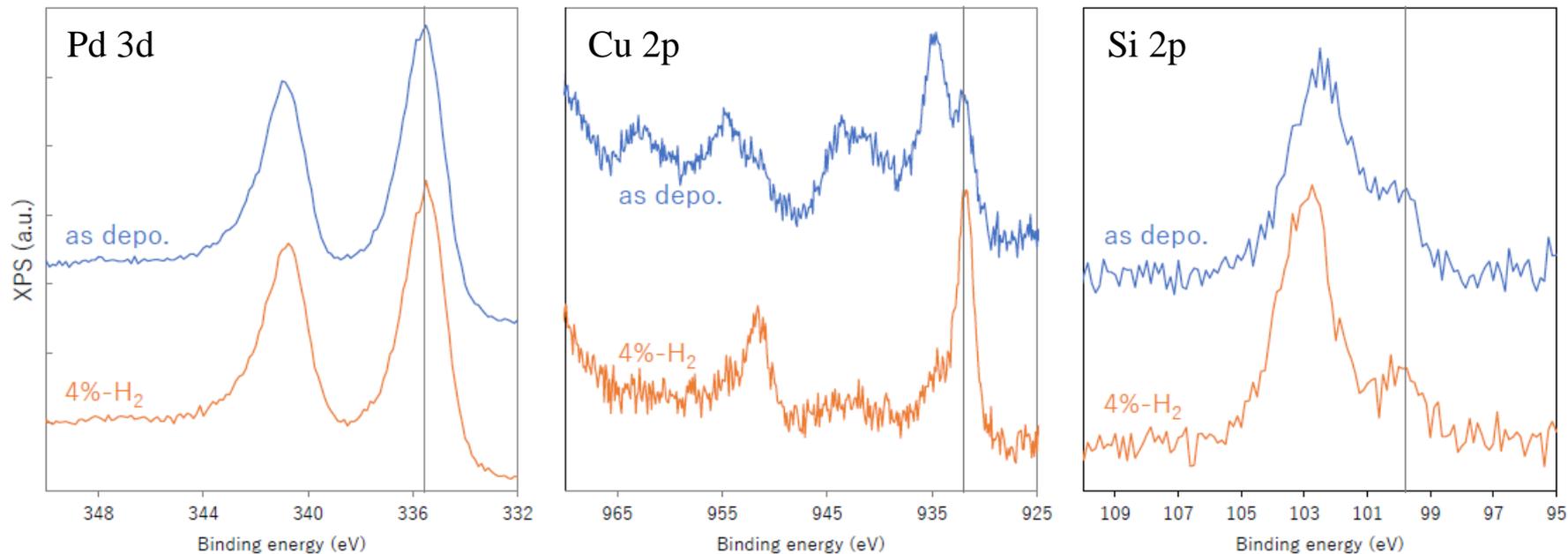


Pd薄膜のアモルファス化



PdCuSiアモルファス膜

【真空中-XPS測定】水素曝露前後(H₂:4%, 5min)における表面分析



目的

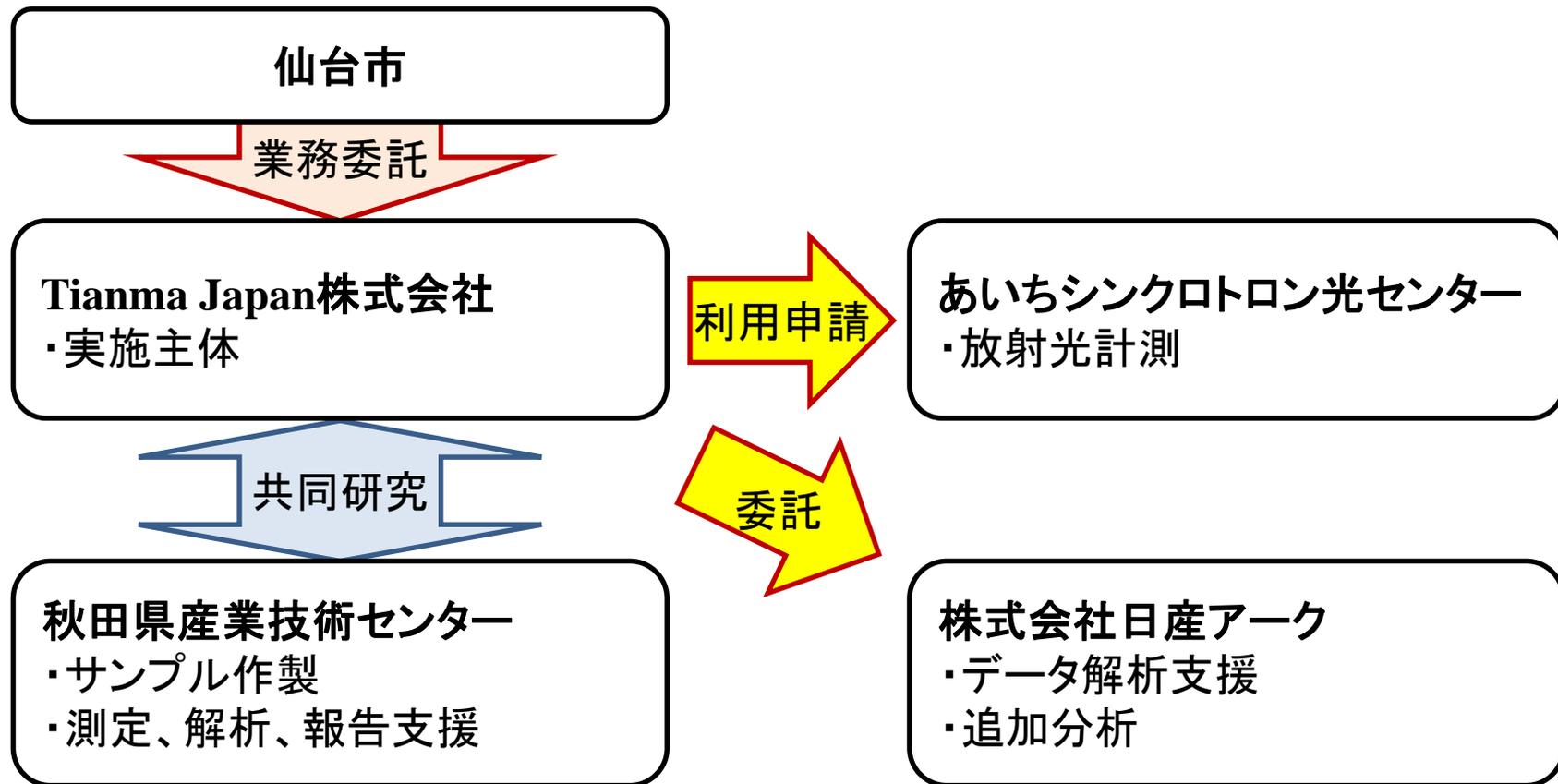
水素雰囲気下での放射光計測 (XAFS, XRD) により、センサ構成材料の水素化にともなう結晶構造 (原子配列) および化学結合状態の変化を計測

- ①水素応答に関する調査 → 検知性能向上
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
- ②水素脆化に関する調査 → 長期信頼性の確保
水素耐性試験の前後における結晶構造 (原子配列) の変化

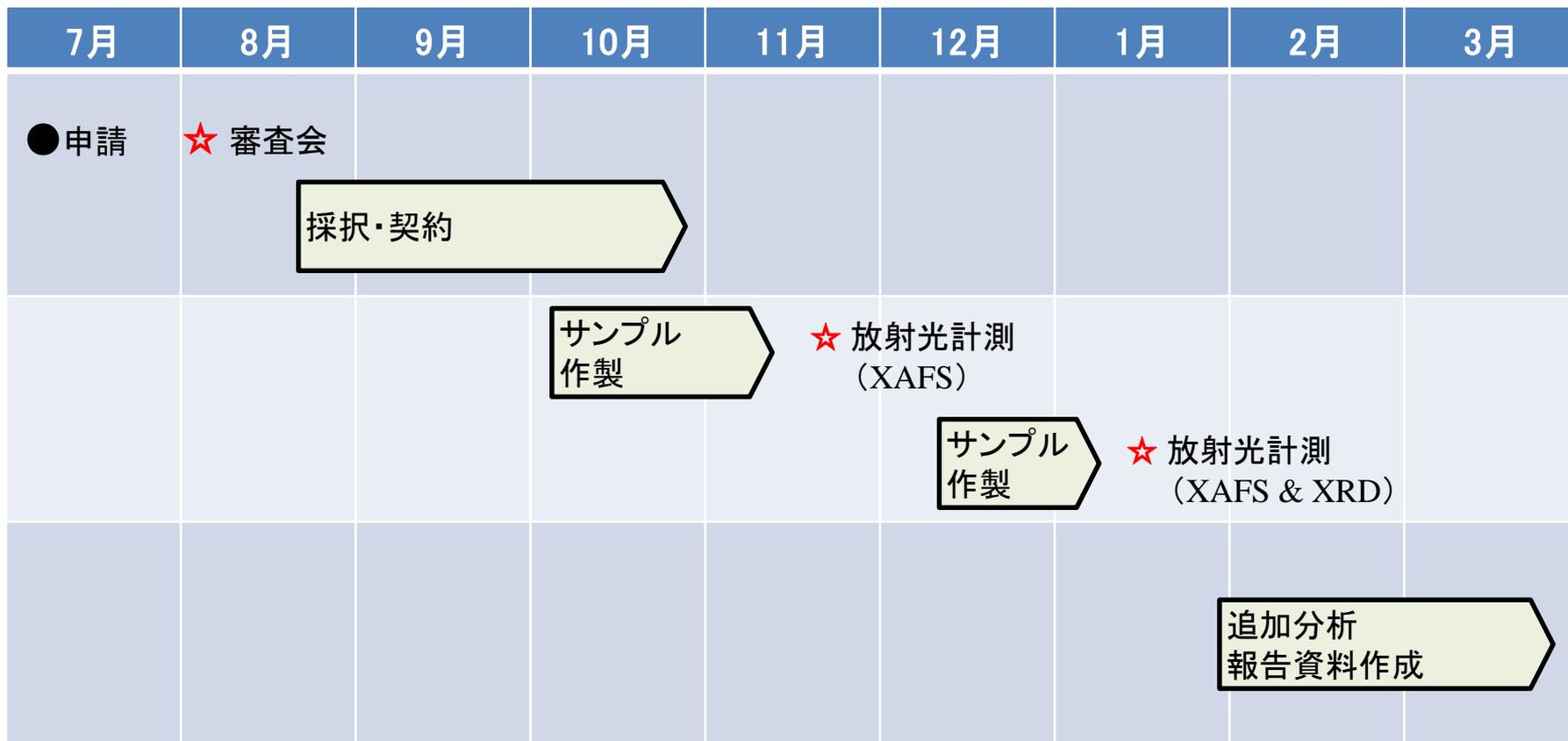


高性能化に向けた材料開発の設計指針構築

実施体制



スケジュール



測定サンプル

Pd系水素吸蔵合金ならびにZnO(光干渉層)の評価サンプル
 実際の素子より積層構造を単純化し、スパッタ法により成膜

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

測定方法 -XAFS-

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

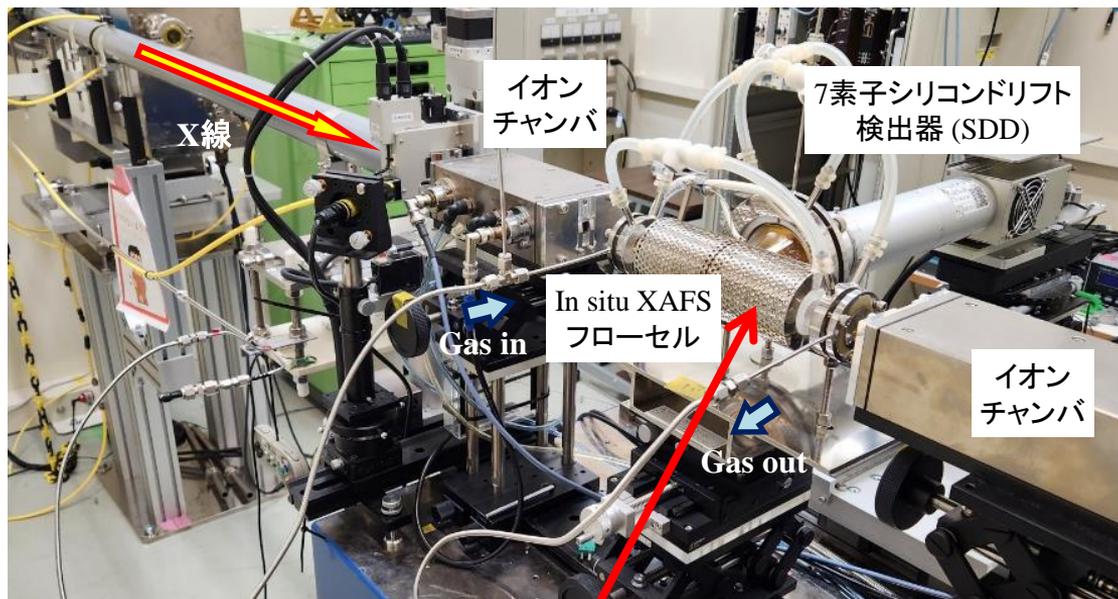
サンプルサイズ：□9mm

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



測定方法 -XRD-

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：BL8S1

●測定内容

検出方法：

① θ - 2θ スキャン (Out-of-Plane)

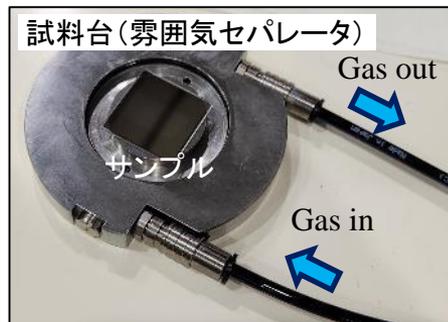
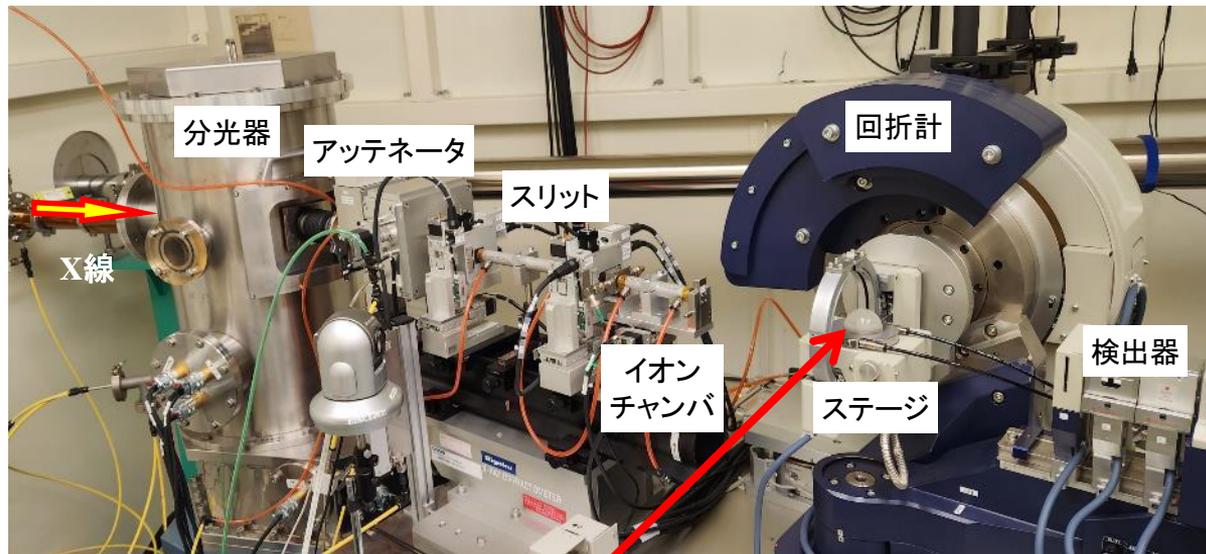
② 2θ - χ - ϕ スキャン (In-Plane)

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% H₂, 4% CH₄



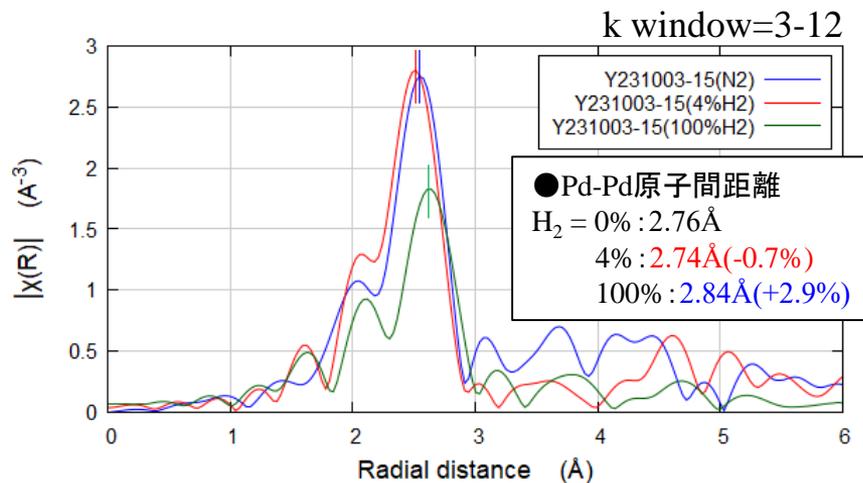
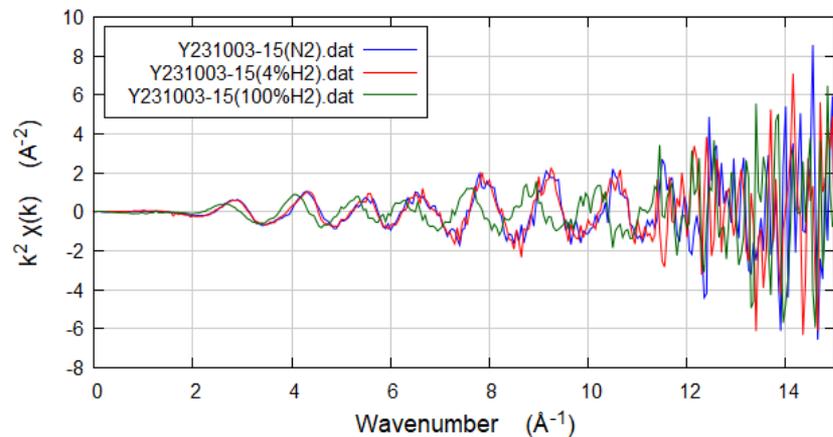
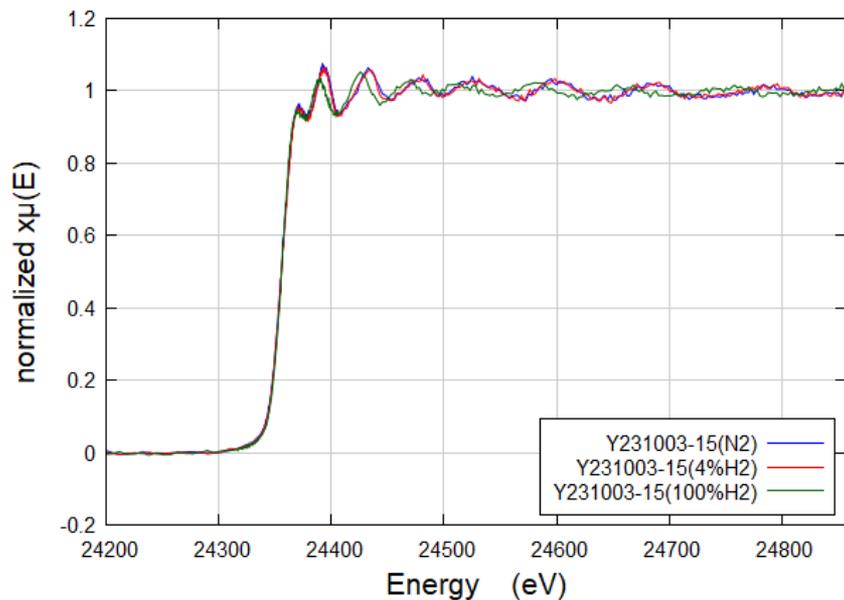
※ 中央にポリカーボネートのカバーを装着し内部を密閉

測定結果 –純Pd–

XAFS測定

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

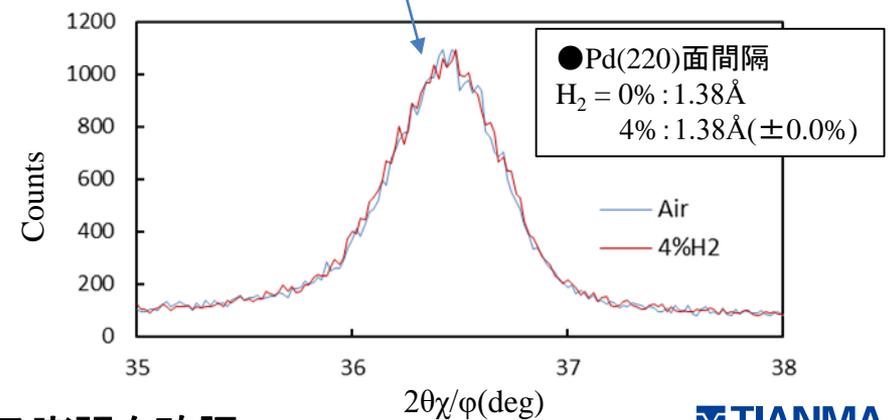
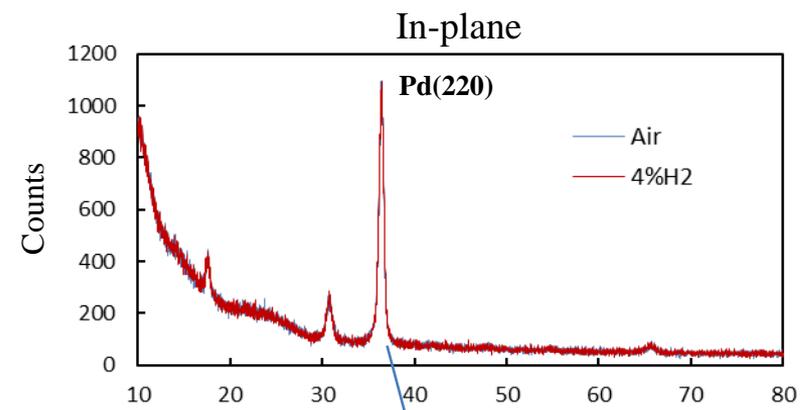
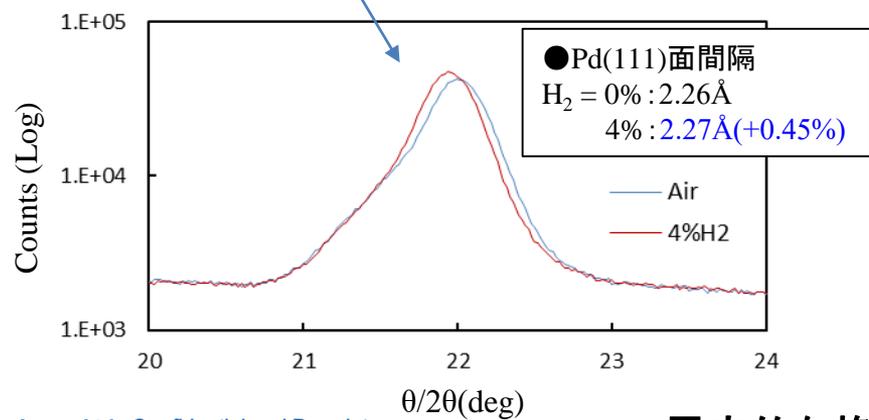
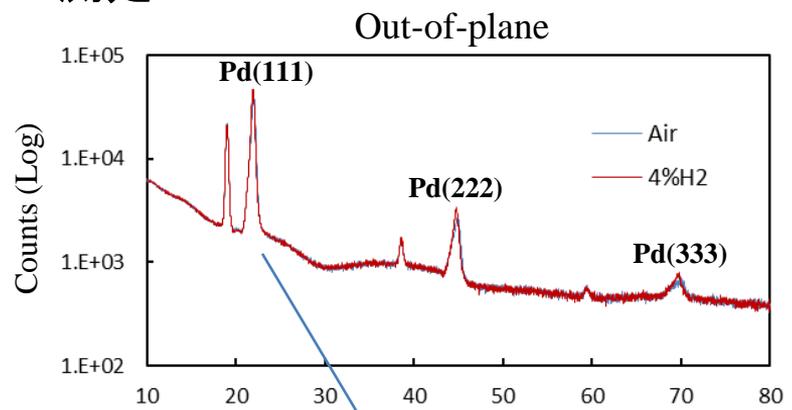
吸収端: Pd K-edge



測定結果 –純Pd–

XRD測定

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

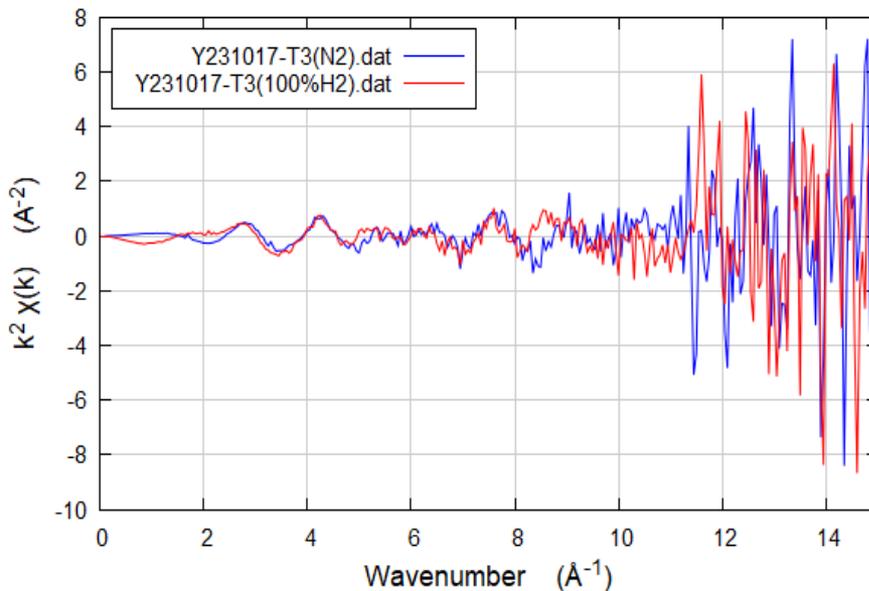
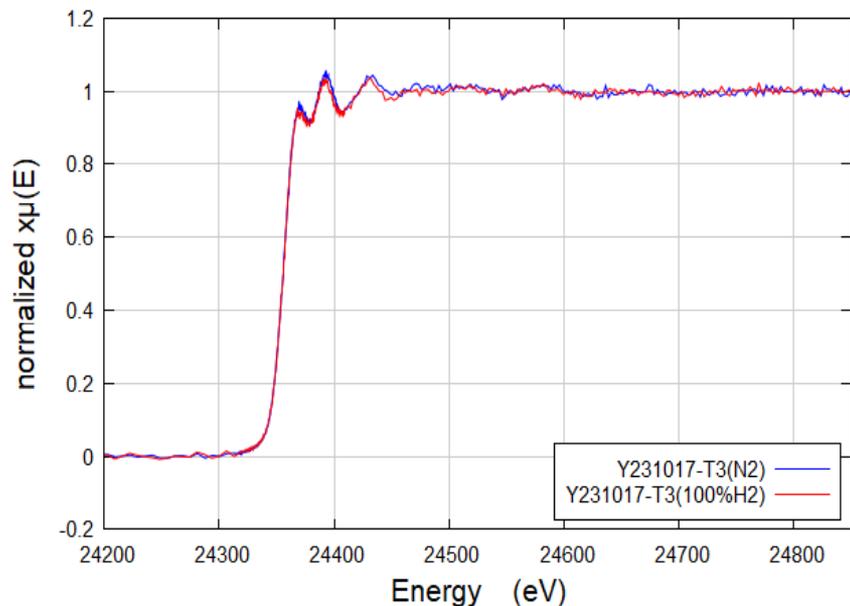


測定結果 -PdAu合金(水素反応層)-

XAFS測定

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

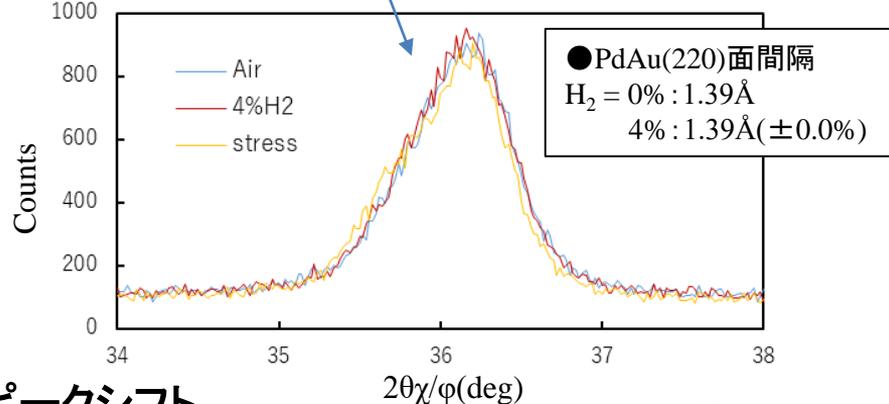
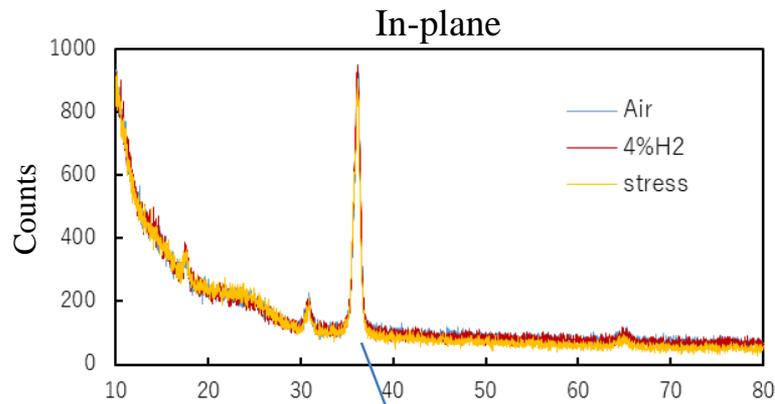
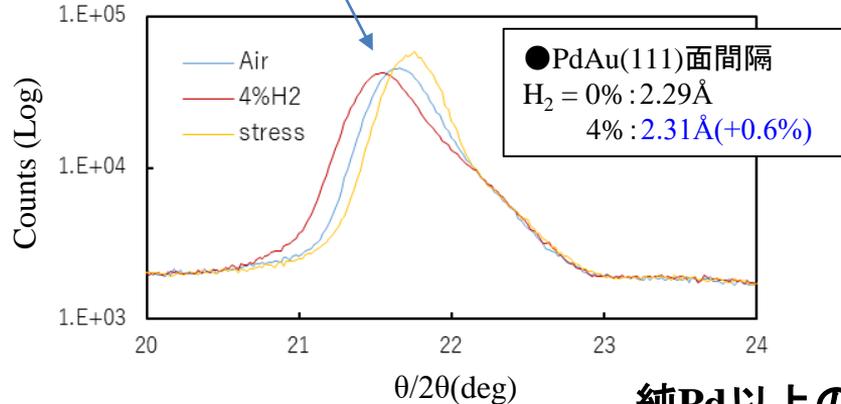
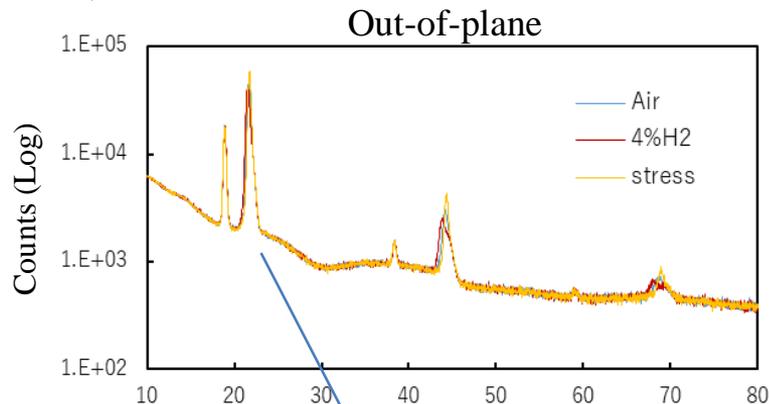
吸収端: Pd K-edge



測定結果 -PdAu合金(水素反応層)-

XRD測定

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



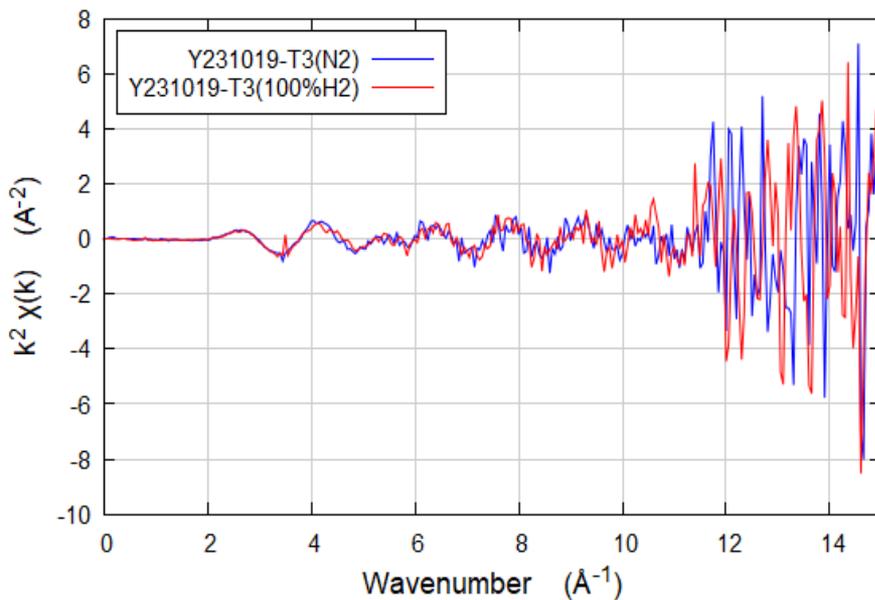
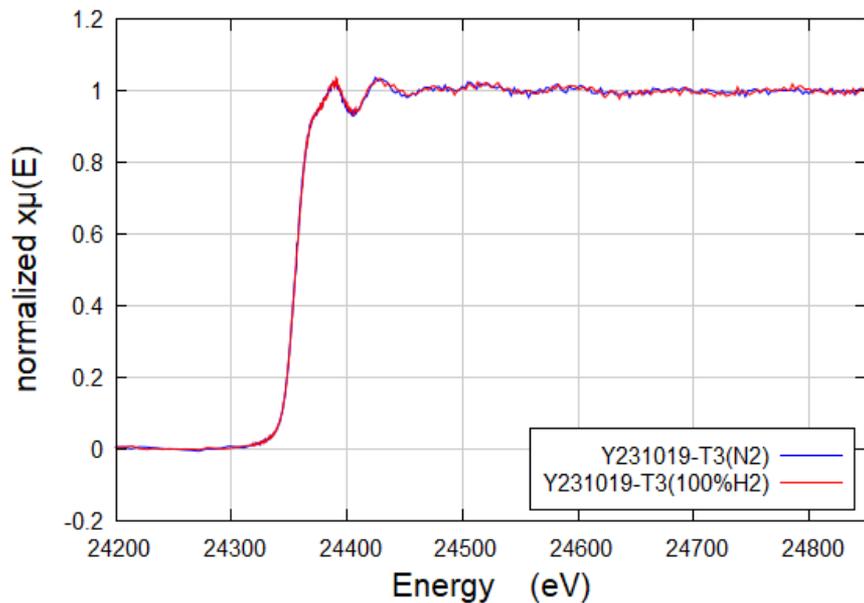
純Pd以上のピークシフト
水素耐性試験後は回折強度増大

測定結果 –PdCuSi合金(水素透過層)–

XAFS測定

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

吸収端: Pd K-edge



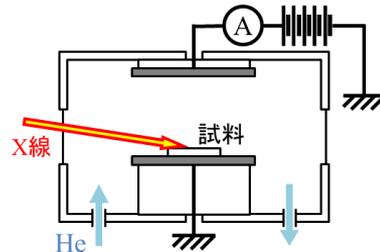
測定結果 -PdCuSi合金(水素透過層)-

XAFS測定(転換電子収量法)

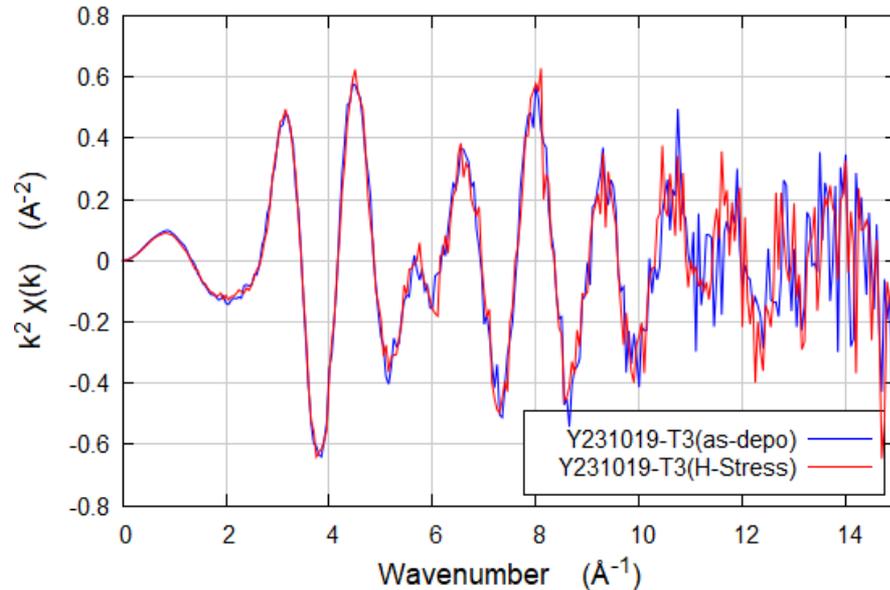
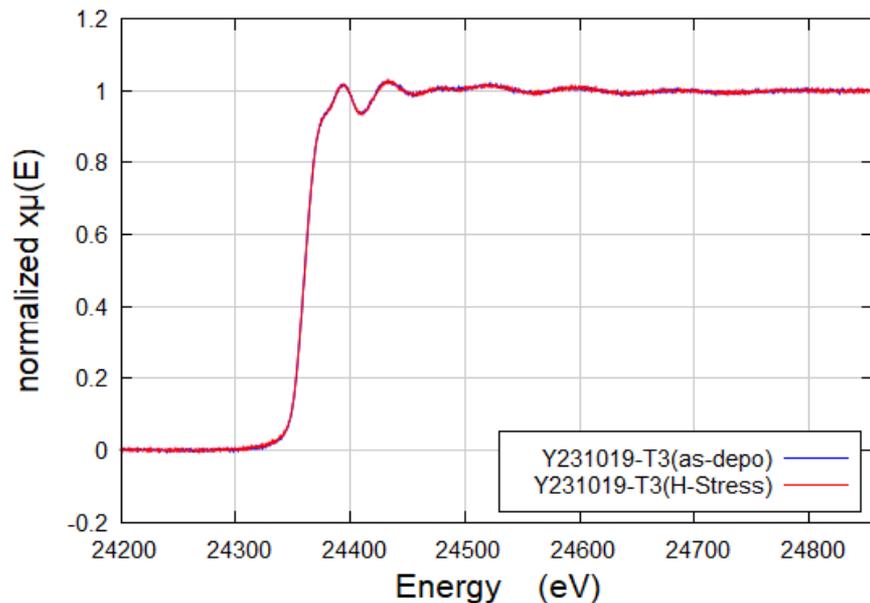
膜構成: Pt(5nm)/PdCuSi(50nm)/ZnO(50nm) // Glass

吸収端: Pd K-edge

測定時間: 10min/回



CEYチャンバ

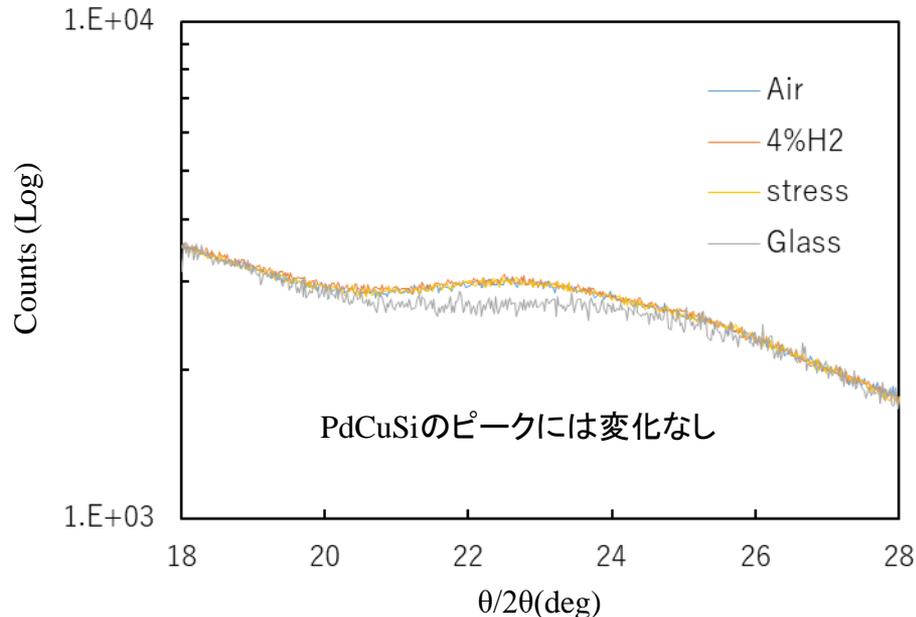
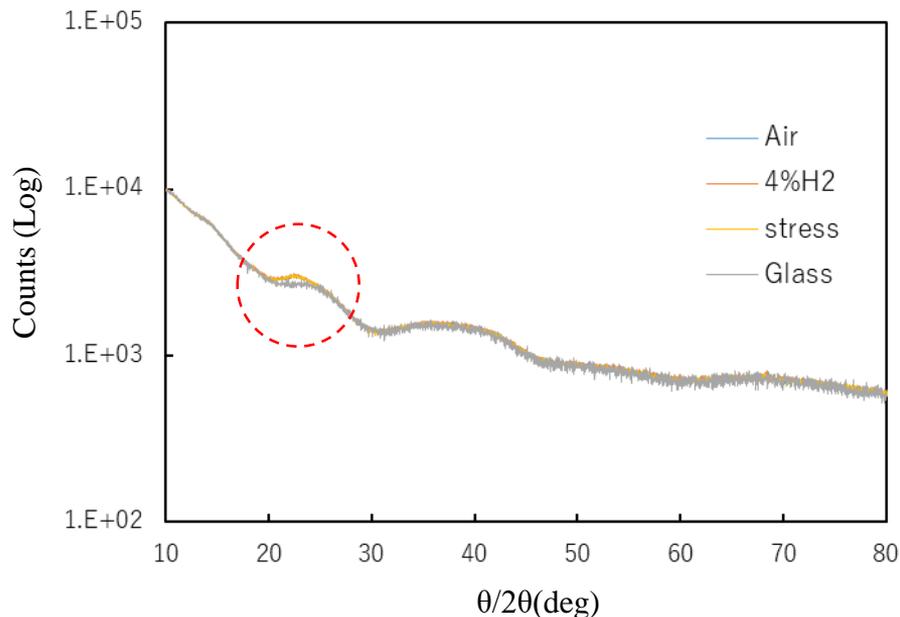


測定結果 -PdCuSi合金(水素透過層)-

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**

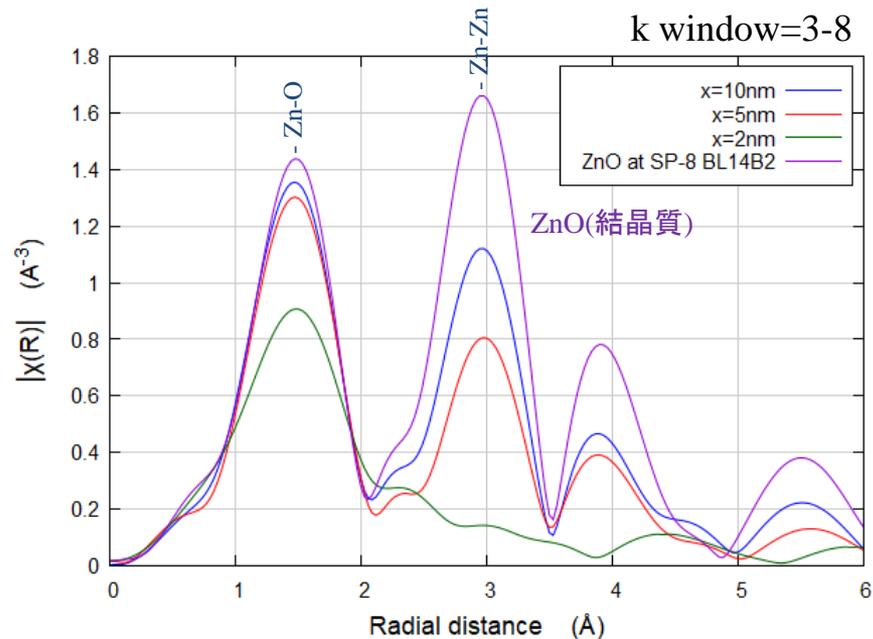
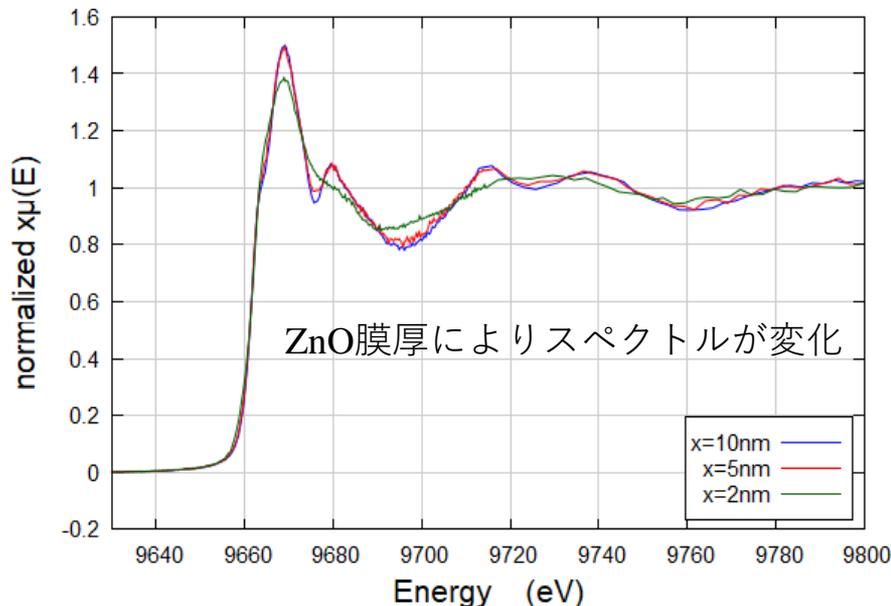
測定結果 -ZnO(光干渉層)の化学結合状態-

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



5nmと10nmは参照試料と同様に遠距離側の成分(Zn-Zn結合)がみられる

2nmではほぼない=アモルファスであることを確認

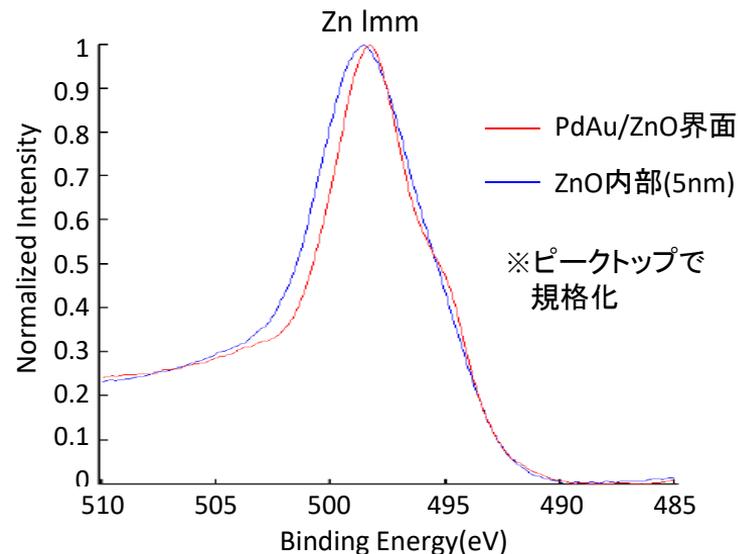
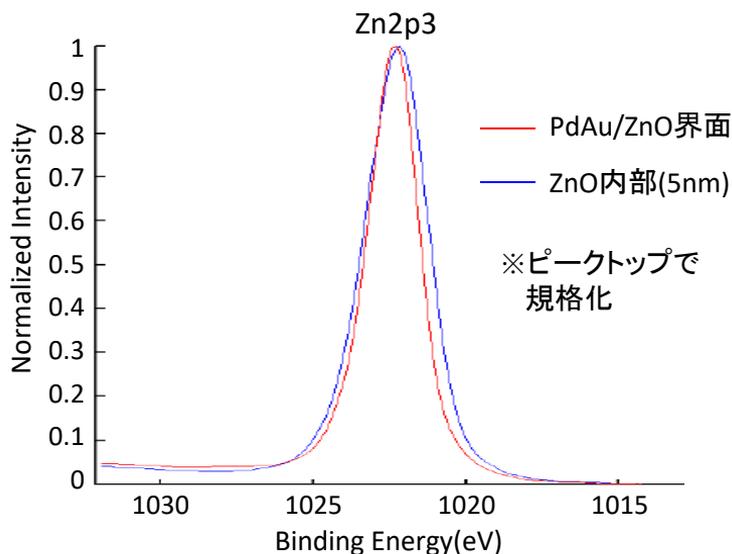
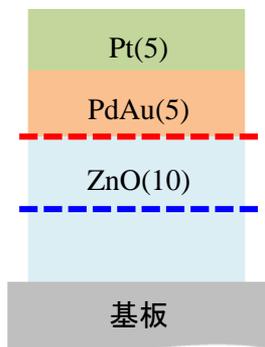
測定結果 -ZnO(光干渉層)の化学結合状態-

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



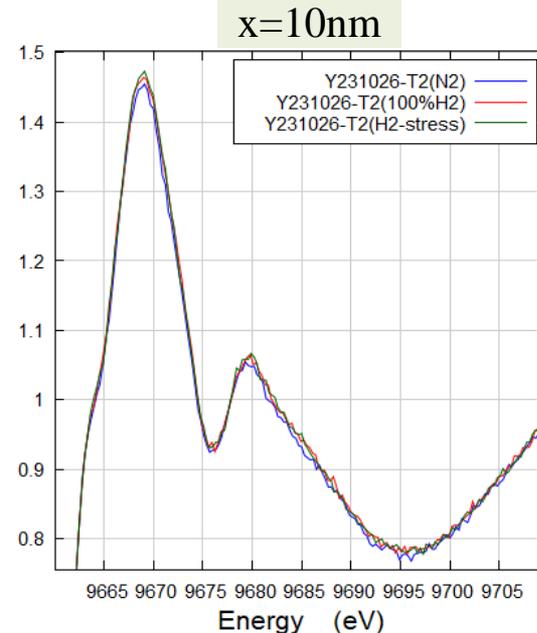
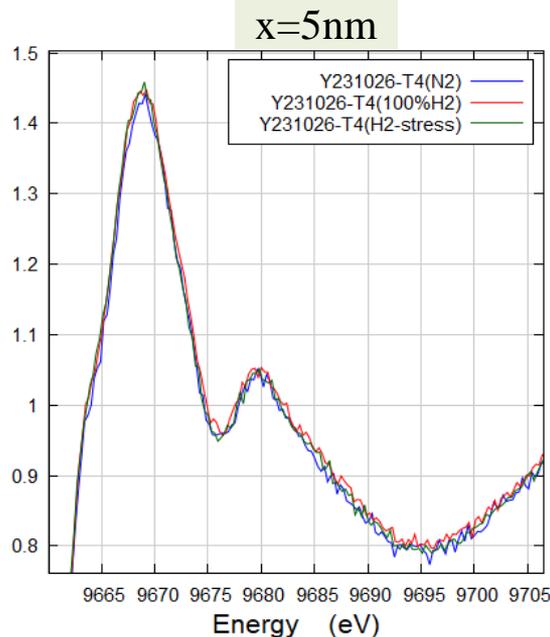
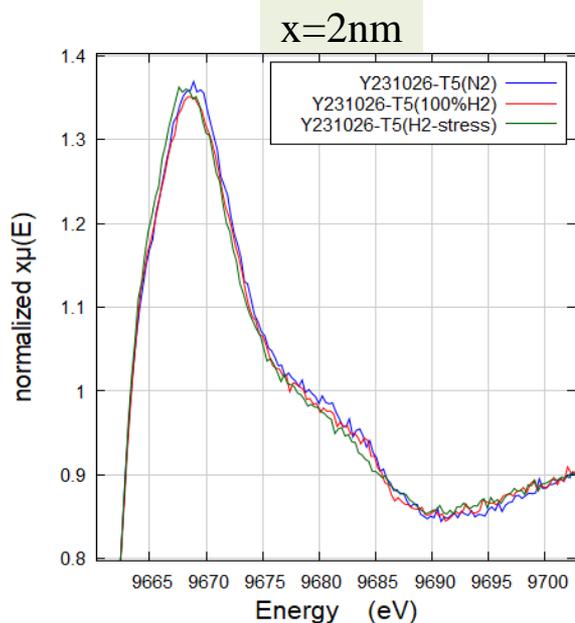
ZnOの酸化状態には大きな変化なし

測定結果 -ZnO(光干渉層)の化学結合状態-

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

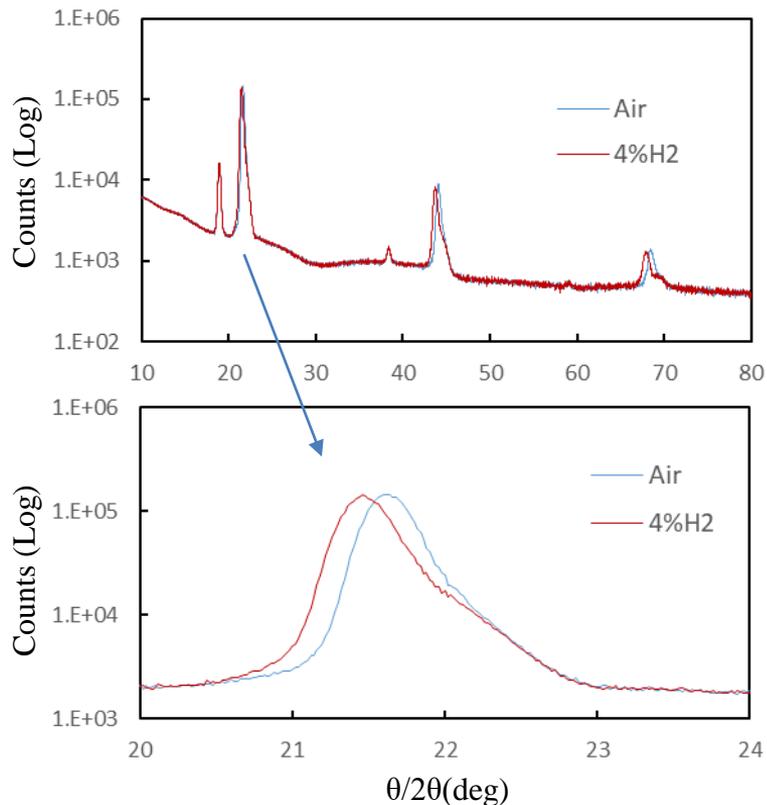
吸収端: Zn K-edge



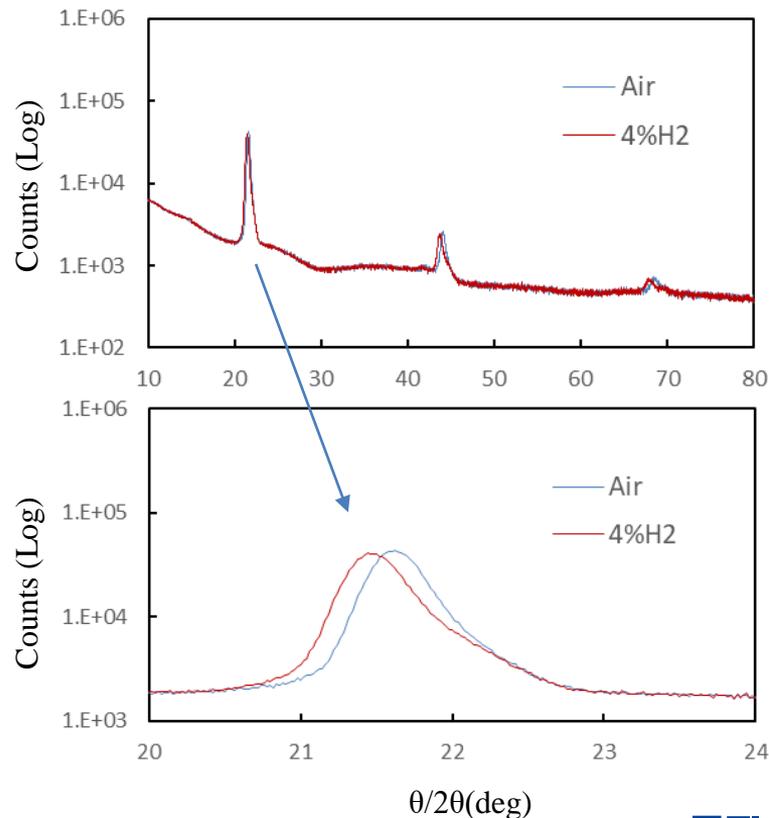
水素雰囲気下でのin-situ測定ならびに耐久試験による
化学結合状態の変化はみられなかった

測定結果 - 光干渉層(下地層)材料の比較-

Pt(5nm)/PdAu(50nm)/ZnO(50nm) // Glass



Pt(5nm)/PdAu(50nm)/Si₃N₄(50nm) // Glass

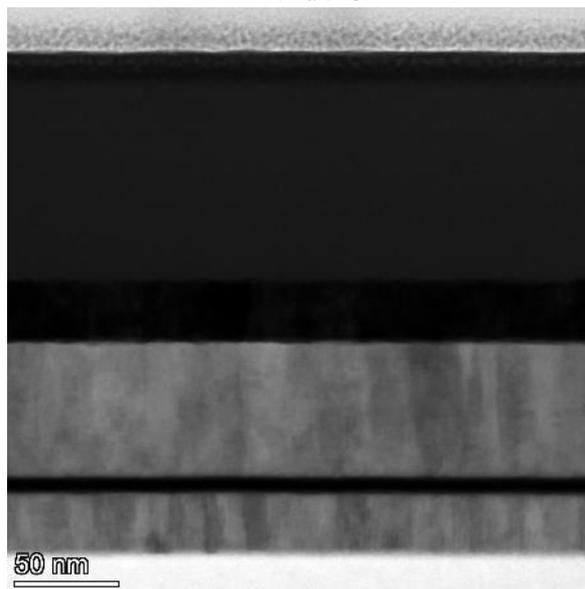


測定結果 – センサ素子 –

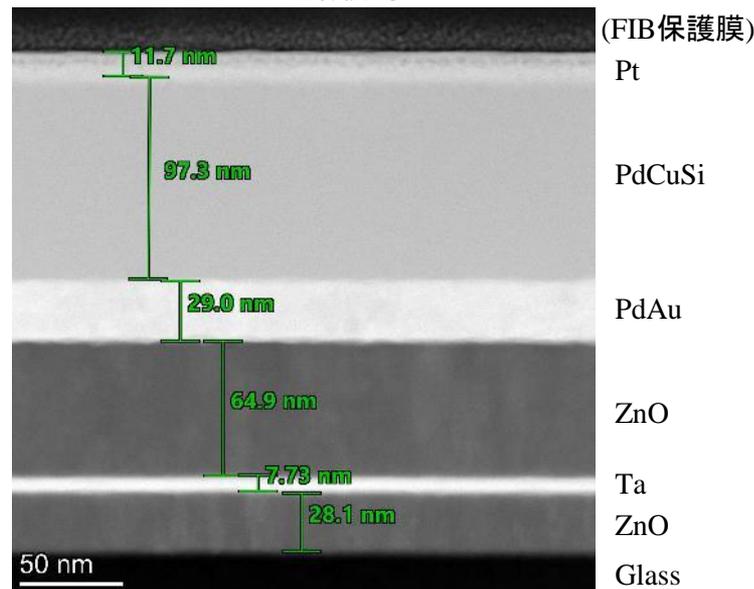
断面TEM

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

BF(明視野)



HAADF(暗視野)



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)

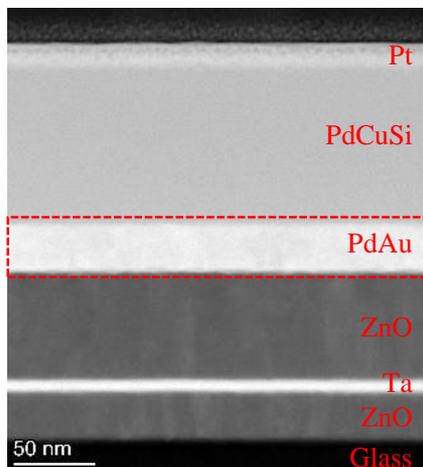
測定結果 - センサ素子 -

XRD測定

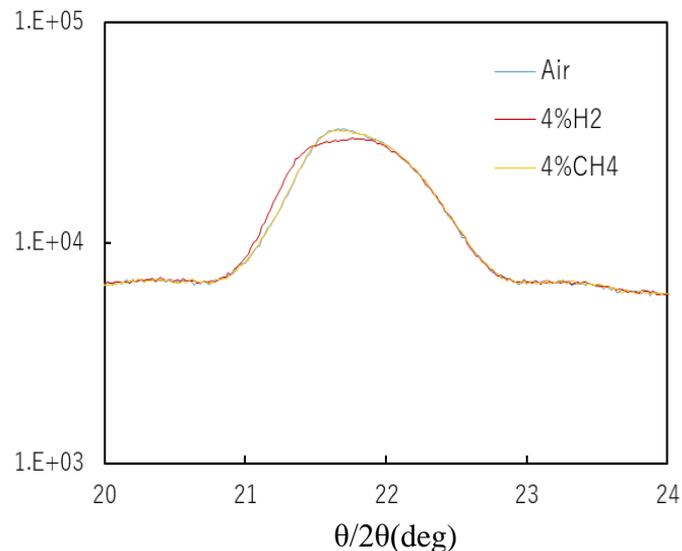
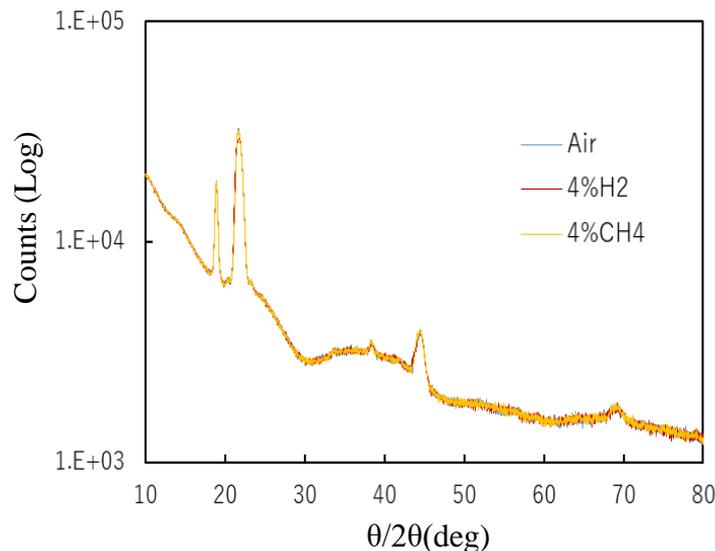
膜構成: Pt(5nm)/PdCuSi(100nm)/PdAu(30nm)/

ZnO(64nm)/Ta(6nm)/ZnO(30nm) // Glass

断面TEM(暗視野)



Out-of-plane



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)

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、 Si_3N_4 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。

以上より、高性能化に向けた材料開発の方向性が得られた。

今後の課題

- ・高エネルギー or 高輝度測定によるS/N向上 (Pd系合金、センサ素子)
- ・水素曝露によるPdAu合金膜の改質評価
- ・時間分解測定による応答性能の比較

PASSION

EFFECTIVENESS

WIN-WIN

