アーキオンプレーティング法による水素透過性 Nb 薄膜の作製

左右木公嗣^{1,*} 湯本久美¹ 明石和夫² 伊藤 滋² 関 務³

¹東京理科大学基礎工学部材料工学科

²東京理科大学理工学部工業化学科

³東京ガス株式会社基礎技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 6 (2000), pp. 467-473
© 2000 The Japan Institute of Metals

Preparation of Hydrogen Permeable Nb Films by Arc-Ion Plating

Kimitsugu Soki^{1,*}, Hisami Yumoto¹, Kazuo Akashi², Shigeru Ito² and Tsutomu Seki³

¹Department of Materials Science and Technology, Faculty of Industrial Science and Technology, Science University of Tokyo, Noda 278-8510

²Department of Industrial Engineering Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, Noda 278-8510

³Fundamental Technology Research Laboratory, Tokyo Gas Co., Ltd., Tokyo 105-0023

In this study, a Nb film for use as a hydrogen permeable membrane was prepared at 0.4~5.3 Pa of Ar, using a PVD method such as arc-ion plating (AIP). Peculiar Nb droplets (0.1~10 μm) were observed on the membrane. The disconnection of the droplets from the membrane occurred on a flat surface of Al_2O_3 substrate, which caused the formation of pinholes. However, a membrane without pinholes was successfully prepared on a rough surface of Al_2O_3 by increasing the film thickness to 2 μm .

Columnar Nb crystals grew on the flat substrate and the surface of the film also became flat. Corn-shaped crystals grew on the rough substrate so that the surface of the film was also rough. Since the adhesion of the droplets flying on the rough surface was high, a membrane without pinholes was obtained on the rough substrate.

A geometrical growth model was used to explain the growth of the hemispherical droplets into rugby-ball-shaped crystals by Nb deposition.

(Received November 4, 1999; Accepted May 8, 2000)

Keywords: hydrogen permeable membrane, arc-ion plating, Niobium film, alumina substrate, physical vapor deposition, morphology

1. 緒 言

都市ガス等の炭化水素を高温(550°C)において水蒸気で改質すると水素、一酸化炭素、二酸化炭素の混合気体となる。これを水蒸気改質反応と呼ぶ¹⁾。この系から純水素を精製・分離する方法としては吸収法、深冷分離(吸着)法、膜分離法などが挙げられる²⁾。特に膜分離法は、最近の半導体工業における多量の高純度水素の需要や、次世代主力エネルギーとしての水素の簡便な供給を満足するものとして注目されている^{2,3)}。膜分離法の中では、多孔質基板上に Pd を成膜した水素透過膜が多く研究されている^{4,5)}。水素透過膜としては水素透過性、耐酸化性に優れることが要求される。特に高純度の水素を得るためには、水素以外の気体を透過させないことが重要である。そのためには透過膜中にピンホールやクラック等がないことが条件となる^{4,5)}。

Pd より10倍以上の水素透過性能をもつ卑金属に Nb, Ta, V がある⁶⁾。しかし Pd が長年用いられてきた理由は、水素

の透過性を阻害する表面酸化膜を Pd は形成しないためである。高温で酸化物を形成する Nb, Ta, V などの膜の両表面を、Pd で薄くコーティングした多層膜を作製することにより、これら卑金属を水素透過膜として利用することが可能となる⁶⁾。無電解めっき法で作製した透過膜でピンホールをなくすためには、10~20 μm の厚膜が必要である^{4,5)}。しかし、膜厚の増加に伴い水素の透過効率率は低下する。そこで本研究では、プラズマプロセスの一種であるアーキオンプレーティング法(以下 AIP 法と表記)^{7,8)}という真空蒸着法により、ピンホールのない数 μm の薄い Nb 膜の作製を行うことを目的とした。また水素の透過性を考えると、基板としては多孔質体が優れるが、一般に表面の粗いものが多い。しかし、基板表面の粗さと成膜の関係についてはあまり研究されていない。そこで本研究では、基板表面の粗さが成膜にどのような影響をおよぼすかについても研究した。

2. 実験方法

Fig. 1 に本研究で用いた AIP 装置概略図を示す。アーク放電により Nb ターゲット(純度99.9%大同特殊鋼(株)製)から

* 東京理科大学大学院生(Graduate Student, Science University of Tokyo)

Fig. 1 Schematic drawing of the arc-ion plating (AIP) apparatus.

Table 1 Preparation conditions of Nb films.

Arc current	70 A
Ar gas pressure	0.4 Pa 1.3 Pa 5.3 Pa
RF	-100 V
Deposition time	20 min 40 min
Substrate	Al ₂ O ₃ , Si

蒸発した Nb が基板上に堆積する。AIP の特徴としては高イオン化率(約80%)なため、つき周りの良さが挙げられる。欠点としては放電によりターゲット表面に微小な溶融物ができ、これが成膜中に液滴(ドロップレット)として取り込まれる⁹⁾。本実験では放電電流値を 70 A 一定とし、基板には RF バイアス(-100 V)を印加した。基板には表面の粗れたアルミナ多孔質体と、比較のためにフラットな Si ウェハを用いた。アルミナ基板は粒径約 0.5 μm の Al₂O₃ 粒子を焼結したもので、平均細孔径は約 1 μm 、空孔率は約34%であった。

Table 1 に本実験における成膜条件を示す。背圧は 1.3×10^{-3} Pa で、導入する Ar ガス圧は 0.4 Pa, 1.3 Pa, 5.3 Pa の3種類で行った。Ar の流量はマスフローで制御し、流量は 30.0 SCCM で一定とした。

アルミナ基板上へ成膜した Nb 膜中のピンホールの有無を調べるために、メタノール滴下試験を行った。予めオキシドールで黄色(pH 値 4)に変色させた pH 試験紙上に試料を置き、膜表面にメタノール(pH 値 6~7、試験紙の呈色; 黄緑色)を滴下した。アルミナ基板は多孔体であるから、もし膜にピンホールが存在すれば、pH 試験紙までメタノールが透過するため、pH 試験紙に黄緑色の斑点が生じるはずである。これによりピンホールの有無を調べた。

Fig. 2 SEM image of Nb films prepared on Si wafer for 20 min: (a) 0.4 Pa, (b) 1.3 Pa, and (c) 5.3 Pa of Ar gas pressure.

3. 結果および考察

3.1 Ar ガス圧の影響

Fig. 2 に Si 基板上の Nb 膜表面 SEM 写真を示す。白い球状の粒子がターゲットから飛来した Nb のドロップレット(液滴)で、よく AIP 法において観察される。ドロップレットの粒径分布は幅広く、0.1~10 μm であった。最大ドロップレットのサイズは、ガス圧が 0.4 Pa において約 10 μm 、1.3 Pa で約 5 μm 、5.3 Pa で約 3 μm と、ガス圧の増加とと

もに小さくなった。また 5.3 Pa とガス圧が高くなると、膜一面を覆う径 $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 程度の微細なドロップレットの数が増えた。

成膜速度を Si 基板上の膜の断面 SEM 像から算出した。その結果、0.4 Pa と 1.3 Pa では約 $46\ \text{nm/min}$ であった。しかし 5.3 Pa では約 $33\ \text{nm/min}$ になり、成膜速度は約 30% 低下した。Ar ガスの増加に伴い Nb 原子の平均自由行程が短くなり、ターゲット近傍のチャンバ壁への蒸着量が多くなった。そのため基板に到達する Nb 原子の数が減少したと考えられる。

Fig. 3 に結晶粒サイズのガス圧および成膜温度依存性を示す。AFM 像で求めた結晶粒は、0.4 Pa で約 $32\ \text{nm}$ 、1.3 Pa

Fig. 3 Dependence of Nb grain size on Ar gas pressure and temperature of substrate (deposition time: 20 min).

で約 $98\ \text{nm}$ 、5.3 Pa のとき約 $69\ \text{nm}$ であった。成膜温度はガス圧 0.4 Pa のとき最も低く 65°C であった。またガス圧 1.3 Pa のとき 82°C と最も高温になり、5.3 Pa になると 78°C に下がった。ガス圧に対して成膜温度と結晶粒の大きさは同じような傾向を示した。一般に成膜温度が高いほど、膜の結晶粒は大きく成長する¹⁰⁾ため、結晶粒の変化は成膜温度で説明できた。

3.2 基板表面形状と成膜形態

Fig. 4 に Si 基板およびアルミナ基板上に成膜した Nb 膜の表面および断面 SEM 写真を示す。Si 基板の場合(a)と Fig. 2 から、ドロップレットによる表面粗れを無視すれば、Si 基板上の Nb 膜表面はなめらかであった。(c)アルミナ基板上の Nb 膜の場合、表面は著しく粗れ、大きさ約 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ の粒になった。(b)Si 基板上の Nb 膜断面は、幅約 $0.1\ \mu\text{m}$ の柱状晶で構成されていた。(d)アルミナ基板上の Nb 膜断面は、Si 基板の場合と異なりコーン型 Nb 結晶が形成された。基板に垂直に成長するコーン型 Nb 結晶は大きく成長できるが、斜めに成長した結晶は隣の結晶に当たると成長は阻害された。コーン型結晶が成長した要因としては、基板の表面形状の違いが考えられるため、アルミナ基板の研磨を行った。

Fig. 5 にアルミナ基板の SEM 写真を示す。(a)研磨しない場合、基板表面には $0.5\ \mu\text{m}$ 弱の Al_2O_3 粒子がみられ、凹凸の激しい形状をしている。(b)表面をバフ研磨すると、ほ

Fig. 4 SEM image of Nb films prepared at 5.3 Pa of Ar gas pressure for 20 min: (a) (b) Si wafer and (c) (d) Al_2O_3 substrate. (a) and (c) are surface images, (b) and (d) are cross-sectional images.

Fig. 5 SEM image of Al_2O_3 substrates: (a) nonpolished and (b) polished surfaces.

Fig. 6 SEM image of Nb films prepared on Al_2O_3 substrates at 5.3 Pa of Ar gas pressure for 40 min: (a) (b) nonpolished, (c) (d) polished. (a) and (c) are surface images, (b) and (d) are cross-sectional images.

ほぼ平滑なアルミナ表面が得られた。

Fig. 6 に研磨ありとなしのアルミナ基板上に作製した Nb 膜の表面および断面 SEM 像を示す(成膜時間40分)。(a)研磨なしのアルミナ基板上の Nb 膜は約 $0.8\sim 2\ \mu\text{m}$ の粗い粒であるが、(c)研磨した基板上の膜は径約 $0.3\ \mu\text{m}$ の微細な粒になった。(b)研磨していない基板上の膜の断面は、幅 $1\ \mu\text{m}$ 前後のコーン型結晶であった。(d)研磨した基板上には幅の狭い(約 $0.3\ \mu\text{m}$)柱状晶が形成されていた。これは Fig. 4(b)に示した Si 基板上の Nb 膜断面に酷似している。以上の結果より、アルミナ基板上の Nb 膜に観察されたコーン型結晶は、基板の種類ではなく基板表面の粗さにより与えられたことが分かった。

3.3 ピンホール形成要因

Fig. 2 の Si 基板上の Nb 膜表面において、各々のガス圧で顕著なサイズのドロップレットと、それに似た大きさのピンホールがともに観察された。Fig. 4(a)では剥離途中のド

ロップレットが観察され、(b)の断面写真においてはドロップレットが剥離した結果形成されたと思われる“すり鉢”状のくぼみが観察された。以上の結果より、Si 基板上の Nb 膜に観察されたピンホールは、成膜初期に膜へ付着したドロップレットが剥離したものと考えられる。また、研磨ありのアルミナ基板上の Nb 膜にもドロップレット剥離痕が観察された(Fig. 6(d))。SEM 観察において、ドロップレットの剥離痕はフラットな基板の膜で顕著であり、研磨なしのラフな基板の膜では観察されなかった。

Table 2 にメタノール滴下によるピンホール確認試験結果とドロップレットのサイズ分布、成膜時間の関係を示す。表面研磨したアルミナ基板上の Nb 膜においては、全ての試料で黄緑色の斑点が確認された。表面研磨なしのアルミナ基板上の Nb 膜の場合、ガス圧 $0.4\ \text{Pa}$ で、成膜時間20分(膜厚約 $0.9\ \mu\text{m}$)の試料において若干の黄緑色斑点が確認されたが、他の試料では確認されなかった。以上の結果より、研磨なしのラフなアルミナ基板上に成膜したドロップレットは剥離し

Table 2 Existence of pinholes in Nb films.

Al ₂ O ₃ substrate	Nonpolished			Polished		
Ar gas pressure (Pa)	0.4	1.3	5.3	0.4	1.3	5.3
Droplet size (μm)	0.1-10	0.1-5	0.1-3	0.1-10	0.1-5	0.1-3
Deposition time	20 min	×	○	×	×	×
	40 min	○	○	×	×	×

○ : no pinhole × : pinhole

にくいことが分かった。これはコーン型 Nb 結晶からなる膜表面は粗れが著しく、飛来したドロップレットに対しアンカー効果が働き、付着力が増したためと考えられる。また、サイズの大きいドロップレットほど剥離しやすく、大きさが 5 μm を越えるドロップレットに関してはアンカー効果が十分でないことがうかがえる。なお、ガス圧 0.4 Pa で、成膜時間が 40 分 (膜厚約 1.8 μm) の試料ではピンホールが確認されなくなったが、これは膜厚の増加によりドロップレットが埋め込まれ、かつアンカー効果を与えるコーン型 Nb 結晶も大きく成長したため剥離が抑制されたものと考えられる。

3.4 コーン型結晶の成長機構

ラフなアルミナ基板上的 Nb 膜においてドロップレットの剥離が抑制された理由は、コーン型 Nb 結晶の成長により膜表面が著しく粗れたためである。よってコーン型結晶の成長機構と基板表面形状の関係について考察する。

Fig. 7 にアルミナ基板表面の凹凸と膜形態の関係を表したモデル図を示す。実線で描かれた円が基板の Al₂O₃ 粒子である。今、凹入角効果¹¹⁾および成膜途中での新たな核形成等は考えない。膜はこの粒表面に対し均一な速度で成長していくと仮定すると、ある Al₂O₃ 粒子上に成長した Nb 結晶と、隣接する Al₂O₃ 粒子上に成長した Nb 結晶の粒界面は、互いの粒の中心から等しい距離に来る。つまり二等辺三角形となるため、(a) Al₂O₃ 粒子が表面に様に並んでいる場合、その界面は基板に対して垂直になる。しかし (b) Al₂O₃ 粒子の重心の位置に高低差がある場合、その界面は垂直な方向より低い粒の方へ傾く。このような成長をした結果、低位置の Al₂O₃ から成長した Nb 結晶粒の成長は阻害される。高位置の粒上に成長した Nb 結晶は逆にコーン状に大きく成長する。そのため結晶粒の大きさが不均一になり、粗れの著しい表面になったと考えられる。

3.5 Nb 膜中のドロップレットの形態

Fig. 8 にドロップレットを含む Nb 膜の断面 SEM 写真を示す。(a) フラットな Si 基板上に成長すると、Nb 膜は柱状構造をとり、表面はフラットになる。この写真の場合、大きさ約 1 μm の半球状ドロップレットである。ドロップレット上の Nb の堆積量がドロップレットの大きさに比べ不十分のため、剥離しかかっている。

(b) 同じ基板でも、ドロップレットの形は異なる。この場合ドロップレットは一見、楕円状に見えるが、これは大きさ約 0.5 μm の半球状のドロップレットを核とし、この上に約 3 倍の厚さの Nb が楕円状に成長したものである。ドロップレット上に Nb が厚く堆積しているため、このようなドロップ

Fig. 7 Growth model of Nb films on granular substrates: (a) grains were uniformly in line and (b) not uniformly in line.

レットは剥離し難いと思われる。つまり、フラットな膜へ飛来したドロップレットでも、ドロップレット上に十分な量の Nb が堆積すれば剥離しないと考えられる。

(c) ラフなアルミナ基板上に成長すると、Nb 膜自身はコーン型結晶で構成され、表面はラフになる。写真は (b) と同程度の大きさのドロップレットが飛来してきたものである。フラットな膜へ飛来したドロップレットは柱状に成長したが、ラフな膜へ飛来したドロップレットはコーン状に成長した。柱状に成長したドロップレットは、核となるドロップレットと同程度の幅をもつ。これに対しコーン状に成長したドロップレットは、核となるドロップレットの倍以上の幅をもっている。つまりラフな膜上のドロップレットの方がより大きく成長する。

従来、成膜中のドロップレットの形態についてはあまり研究されていない。そこでラフおよびフラットな膜上の半球状ドロップレットの形態変化について以下のように考察した。

Fig. 9 に半球状ドロップレットの成長モデルを示す。成膜が進むにつれ、ドロップレット上にも Nb が堆積していくが、その堆積速度は方位によらず一定であると仮定する。

(a) フラットな膜へ飛来したドロップレットの半径を r とする。図のようにドロップレットの中心 O を通る断面において、単位時間当たりの膜の堆積量 (成膜速度) を v とする。時間 t におけるドロップレットの軌跡 $Q(x(t), y(t))$ は、 O とのなす角を θ として以下の式で表される。

$$x(t) = (vt + r) \cos \theta \quad (1)$$

droplet

$$y(t) = (vt + r) \sin \theta \quad (2)$$

$$(0 \leq \theta \leq \pi)$$

式(1), (2)より

$$x^2 + y^2 = (vt + r)^2 \quad (3)$$

となり, 軌跡 $Q(x(t), y(t))$ は半球状になる. そのときドロップレットを除くフラット部に堆積する Nb 膜の厚さ $y'(t)$ は

$$y'(t) = vt \quad (4)$$

となる. この堆積膜とドロップレットの界面 $P(x(t), y(t))$ の y 座標は等しくなければいけない. つまり,

$$(vt + r) \sin \theta = vt \quad (5)$$

となる. 膜の堆積量 $y'(t)$ が

$$y'(t) = vt_n = nr(n=1, 2, 3, \dots) \quad (6)$$

になるときの界面 $P(x(t_n), y(t_n))$ を Fig. 9(a) に示す. 同時にドロップレット表面の軌跡 $Q(x(t_n), y(t_n))$ も示す.

堆積量が少ない (y'_1, y'_2) 場合, 横方向への成長がみられ, ドロップレットはおわん型に成長する. 実験結果より, ドロップレットの剥離痕には, すり鉢状のことが多い. 従ってこの形態のドロップレットが剥離しやすいと考えられる. 堆積量が多くなった (y'_3, y'_4) 場合, $vt_n \gg r$ となり, 式(5)において

$$\sin \theta \doteq 1 \quad (7)$$

が成り立つ. つまり, θ は限りなく $\pi/2$ に近づき, ドロップレットは図のような柱状に近い形になる.

ドロップレットがおわん型から柱状に形態が変わるための条件は $x < y$ である. つまり横方向の成長より縦方向の成長が優る. 従って式(1)と(2)より

$$(vt_n + r) \cos \theta < (vt_n + r) \sin \theta \quad (8)$$

となる. 式(8)を満たす θ の範囲は

$$\frac{\pi}{4} < \theta < \frac{3}{4} \pi \quad (9)$$

であるから, 式(9)と(5)から式(8)は

$$\frac{r}{\sqrt{2} - 1} (vt_n + r) < vt_n \quad (10)$$

となる. ドロップレットが柱状成長に移行するための堆積量 $y'(t) = vt_{(x < y)}$ は

$$vt_{(x < y)} > \frac{r}{\sqrt{2} - 1} \doteq 2.5r \quad (11)$$

となる. Fig. 8(b) においても, 核となるドロップレットの半径の 3 倍以上 Nb が堆積したため, 柱状になっており, こ

Fig. 9 Growth model of Nb droplet: (a) on flat surface and (b) on rough surface.

の理論と一致する。

(b) ラフな膜へ飛来したドロップレットの成長は Fig. 7 に示した理論で説明できる。ドロップレットの凸部から成長する場合は大きくコーン状になる。その結果(a)のドロップレットと比較して横方向に大きく成長し、ドロップレットはくさびのように膜へくいこむ形になる。ラフな底面に飛来するためのアンカー効果に加え、このドロップレットの形状も剥離抑制要因になると考えられる。

またこのモデルから、ドロップレットの大きさは基板表面の粗さ a と同程度であることが分かる。つまり、基板の粗れがドロップレットやコーン型結晶の大きさと同程度になると、ドロップレットは剥離しなくなる。Fig. 6(a)の場合、Nb 膜表面が $0.8 \sim 2 \mu\text{m}$ と、ドロップレットの大きさと同程度の粒になったとき、ドロップレットは剥離しなかった。Fig. 5(a) より、このときの基板の粗れはドロップレットの大きさと同程度であった。つまり我々のモデルと実験結果はよく一致した。

4. ま と め

(1) 表面の粗い Al_2O_3 基板を用いると、膜厚が約 $2 \mu\text{m}$ 以上でピンホールのない水素透過性 Nb 薄膜を AIP 法で作製

できた。

(2) ドロップレットの剥離がピンホール形成要因で、ドロップレットの剥離はフラットな基板の膜で顕著に観察された。

(3) 凹凸の激しいアルミナ基板の場合、コーン型 Nb 結晶膜が得られ、平滑な基板の場合、柱状晶が得られた。

文 献

- 1) K. Onishi: *The Latest Technologies of Hydrogen-Absorbing Alloys.*, CMC Co., Ltd., Tokyo, (1994), pp. 176-183.
- 2) Y. Osumi: *Suiso-chozou goukin.*, Yonosyobo Ltd., Tokyo, (1985), pp. 157-172.
- 3) Y. Osumi: *Suiso-kyuzo goukin no hanashi.*, Agne Co., Ltd., Tokyo, (1990), pp. 145-153.
- 4) N. Itoh: *Sekiyu Gakkaishi*, Vol. **33** (1990), 136-146.
- 5) E. Kikuchi: *Sekiyu Gakkaishi*, Vol. **39** (1996), 301-303.
- 6) Robert E. Buxbaum, Andrew B. Kinney: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996), 530-537.
- 7) T. Takeda: *Hyomen Gijutsu.*, Vol. **48** (1997), 31-35.
- 8) K. Yamamoto: *Hyomen Gijutsu.*, Vol. **48** (1997), 446-453.
- 9) Nissin Electric: *Multi-arc houshiki PVD hou no genri to tokucho.*, Nissin Electric Co., Ltd., Kyoto, (1989), pp. 1-19.
- 10) Rigaku Corporation: *X-sen kaisetu no tebiki.*, Rigaku Co., Ltd., Tokyo, (1989), pp. 75-79.
- 11) Japanese Association for Crystal Growth: *Kettsho seicho hand book.*, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., Tokyo, (1995), pp. 169-177.