アーカイオンプレティング法による Nb-Mo 合金膜の作製および水素脆化

左右木公嗣^{1,*} 湯本久美¹ 明石和夫²
伊藤 滋² 関 務³ 太田洋州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. 8 (2000), pp. 604-608

© 2000 The Japan Institute of Metals

Hydrogen Embrittlement in Nb-Mo Alloy Films Prepared by Arc-Ion Plating

Kimitsugu Soki^{1,*}, Hisami Yumoto¹, Kazuo Akashi²,
Shigeru Ito², Tsutomu Seki³ and Yoshu Ohta³

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 the case of H₂ production via steam reforming of CH₄, it is necessary to prepare a hydrogen-permselective membrane without pin-holes and cracks. The formation of metal hydride causes cracks in the membrane, resulting in hydrogen embrittlement. Hydrogen embrittlement was prevented by alloying the membrane with a metal such as Mo which does not form a hydride. Moreover, high H₂ permeation is expected by the alloying. In general, a hydrogen permeable metal has a high melting point. As the alloying of high melting point metals is difficult, there have been few papers on an alloy membrane of high melting point.

In this study, a Nb hydrogen-permselective membrane was alloyed with Mo at 1.3 Pa of Ar gas pressure by Physical Vapor Deposition (PVD) method such as arc-ion plating (AIP). Two targets of Nb and Mo were used. Vegard's law was observed in the Nb-Mo alloys.

After the cyclic H₂ absorption/desorption test in 1×10⁵ Pa H₂, the formation of Nb hydride was confirmed in the Nb membrane, but metal hydride was not observed in the Nb-Mo alloy membrane. It was estimated from the lattice strain that the Nb-10 at%Mo alloy showed the highest H₂ permeation.

(Received March 28, 2000; Accepted June 20, 2000)

Keywords: hydrogen permeable membrane, arc-ion plating, niobium-molybdenum alloy film, physical vapor deposition, hydrogen embrittlement

1. 緒 言

都市ガス等の炭化水素と水蒸気は高温(550°C)において、水蒸気改質反応により水素と二酸化炭素の混合気体となる¹⁾。この系から純水素のみを精製分離する水素分離透過膜(一般には多孔質基板に水素吸蔵金属薄膜を成膜したもの)としては、貴金属であるPd膜を用いたものが多く研究されている^{2,3)}。Pdよりも高い水素透過性能をもつ卑金属にNb, Ta, Vがある⁴⁾。これらは水素の透過を妨げる表面酸化膜を容易に形成するため、単層で水素分離透過膜に使用することはできない。しかしNb, Ta, Vなどの膜の両表面を、酸化膜を形成しないPdで薄くコーティングした多層構造にすれば、これら卑金属を水素分離透過膜に利用することが可能になる⁴⁾。このような水素分離透過膜としては、まず第一に精製水素の純度を低下させるピンホールやクラックのないことが要求される^{2,3)}。実際の使用環境下で膜にクラックを発生させる要因としては、脆い金属水素化物の形成による水素脆化が挙げられる²⁾。金属中の水素は、高温ないし低水素濃度では無秩序な固溶体(α 相)を形成し、逆に低温で水素濃度が高くなると規則的な結晶構造をもつ金属水素化物(β 相)を形成する^{2,5)}。 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の相転移は結晶格子の膨張・収縮をとまなう。一般に α 相は柔軟であるが β 相は脆性である。従って $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の相転移がおこる条件(例えば温度昇降による水素吸蔵・放出)で膜を繰り返し使用すると、 β 相中での塑性変形がひずみとして残存する⁵⁾。それが蓄積されると膜は形状変化し、最後には破壊をおこす^{2,5)}。

水素化物を形成しにくい金属との合金化により、金属水素

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

化物形成は抑制されるだけでなく、純金属よりも高い水素固容量(水素透過性能)を示すことが知られている^{2,5)}。例えば 23%の銀を添加した Pd-Ag 合金膜は金属水素化物を形成せず、また Pd 膜と比較して約 2 倍の水素透過性能をもつ²⁾。一般に水素透過性能の高い金属材料には融点の高いものが多く、熱蒸着法によるこれらの合金膜の作製は難しい⁶⁾。よって本研究では、水素透過性の高い Nb に、金属水素化物を形成しにくい Mo⁷⁾を添加した Nb-Mo 合金膜を、プラズマプロセスの一種であるアークイオンプレーティング法(以下 AIP 法と表記)により作製し、合金の成膜特性や水素雰囲気中における金属水素化物形成の有無等について調べることを目的とした。

2. 実験方法

Fig. 1 に本研究で用いた AIP 装置概略図を示す。アーク放電によりターゲットから蒸発した金属原子が基板上に堆積する。AIP の特徴としてはターゲット材の高イオン化率(約 80%)とそれによる膜の付き周りの良さが挙げられる⁸⁾。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⁸⁾。本実験では Nb ターゲット(純度 99.9%, 大同特殊鋼(株)製の放電電流値を 80 A とし、Mo ターゲット(純度 99.9%, 大同特殊鋼(株)製の)場合は 100 A とした。合金膜を作製するためにチャンバ内にこれら 2 種類の金属ターゲットを用いた。基板には RF バイアス(-100 V)を印加した。また、基板位置を図中 Nb ターゲット直下から水平方向(x 方向)に 15 cm(二極ターゲット中間位置)まで変化させることにより組成比の異なる膜の作製が行えるようにした。

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 1.3 Pa で一定とした。基板には 1 cm $\times$ 1 cm のアルミナ多孔質体、SUS316 多孔質体、さらに評価時の便宜($2\theta=20\sim 80^\circ$ で回折ピークが出現

Fig. 1 Schematic drawing of AIP apparatus.

しない等)を考え Si ウェハを用いた。アルミナ基板は粒径約 0.5 μm の Al_2O_3 粒子を焼結したもので、空孔率は約 34%、平均細孔径は約 1 μm であった。また SUS316 基板は粒径約 5 μm の粒子を焼結したもので、空孔率は 20~30%、平均細孔径は約 1 μm であった。

得られた膜組成は EPMA(electron probe microanalyser)による定量分析結果より求めた。膜厚の測定は SEM(scanning electron microscope)による断面観察により行い、膜の結晶構造解析には XRD(X-ray diffraction)を用いた。

膜の水素脆化は、繰返し水素吸蔵・放出試験⁶⁾により評価した。Fig. 2 に繰返し水素吸蔵・放出試験における温度と時間の関係を示す。まず石英管(体積約 50 cm^3)内に試料を挿入し、真空排気(到達圧力 1.3×10^{-3} Pa)後、電気炉により昇温速度 $55^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 550°C 、1 時間の真空脱ガスを行う。次に 1 時間かけて室温まで徐冷後、石英管内に 0.4 気圧の水素を導入し、再度 550°C まで加熱する。さらに 1 時間保持(温度上昇のためこのとき水素は 1 気圧)した後、系を徐冷(1 時間)する。このサイクルを繰返す。これは 550°C 、1 気圧の水素雰囲気中における繰返し水素吸蔵・放出試験操作を模擬的行ったものであり、従って実際の運転環境に近い状態である。

3. 結果および考察

3.1 Nb-Mo 合金膜の作製

Fig. 3 に基板位置 x と膜中の Mo 組成比、膜厚との関係を示す。基板位置が $x=0$ cm から 15 cm になるにつれ、膜中の Mo 含有量は約 10%~70% の範囲で単調に増加した。従って 1 cm $\times$ 1 cm の基板上の膜において、 x 方向に組成勾配が生じた。その値は Mo 組成比に対して $x=0$ cm のとき

Table 1 Preparation conditions of Nb-Mo alloy films.

Background pressure	1.3×10^{-3} Pa
Ar gas pressure	1.3 Pa
Arc current	Nb : 80 A Mo : 100 A
RF	-100 V
Deposition time	15 min
Substrate	
porous	Al_2O_3 , SUS316
non-porous	Si wafer
Substrate position (x)	0~15 cm

Fig. 2 Diagram of the cyclic H_2 absorption/desorption test.

1.6%, $x=7.5$ cm で3.5%, $x=15$ cm で4.7%であった. なお, x が一定であるとき, x と垂直な方向に関しては, ± 2.5 cm の範囲で均一な組成が得られた.

基板位置により組成が著しく変わったが, 膜厚はほとんど変化がなく, 15分間の蒸着で約 $1 \mu\text{m}$ であった. これより, 同じ膜厚をもつ種々の組成膜を同時に作製できることが分かった.

Fig. 4 に(a) Mo 膜, (b) Nb-Mo 膜(48%Mo), (c) Nb 膜の X 線回折パターンを示す. Nb-Mo 膜は $x=11.3$ cm で作

Fig. 3 Substrate position dependence of film composition and film thickness.

Fig. 4 XRD patterns of the films prepared on Si wafer by AIP method: (a) Mo, (b) Nb-Mo alloy ($x=11.3$ cm, 48%Mo) and (c) Nb films.

製した. (b) Nb-Mo 膜の3本のピークはそれぞれ(a) Mo および(c) Nb の回折ピークの間に出現した. Nb, Mo はともに bcc 構造であり, 合金は全率固溶体を形成する. 従って Vegard の法則が成立するならば, Nb と Mo ピークの間に Nb-Mo 合金の回折ピークが出現する^{9,10}. よって本研究の Nb-Mo 膜は合金化していると言える.

Fig. 5 に格子定数と Mo 組成比の関係を示す. 回折パターンから組成の異なる Nb-Mo 合金膜の格子定数を算出した. Nb-Mo 合金膜の格子定数は, Mo の増加にともない Vegard の法則に従って直線的に減少した. 以上の結果より, 高融点材料の合金膜を AIP 法により作製できることが分かった.

Fig. 6 に AIP 法により作製した Nb および Mo 膜の表面 SEM 写真を示す. (a) Nb 膜表面には, 最大で約 $5 \mu\text{m}$ の大きさのドロップレットが多数観察された. (b) Mo 膜表面にはドロップレットが観察されず, 平滑であった. 合金膜中において溶融状態で膜に取り込まれたドロップレットは Nb の単体であると考えられる. 従って Fig. 4(b) の X 線回折パターンにおいて観察された低強度の Nb ピーク ($2\theta=38.4^\circ$) は, Nb のドロップレットによるものであると結論された. なお, 一般に AIP 法においてはターゲット材料が高融点であるほどドロップレットが発生し難いと言われている⁸). しかし, Mo の融点は Nb より 150°C ほど高い(融点 Nb: 2470°C ,

Fig. 5 Relationship between lattice constant and the composition of Nb-Mo alloy films.

Fig. 6 SEM images of (a) Nb and (b) Mo film surfaces prepared on Si wafer.

Mo: 2620°C) だけである. またこれらより融点の高い (3000°C) Ta 膜においてドロップレットが観察されたことから, 融点のみでは決まらないと考えられる. 各金属材料の熱伝導度は, Nb が $0.523 \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$, Ta が $0.544 \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ と同程度であるのに対し, Mo は $1.38 \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ と約 2 倍である. 従ってドロップレットの発生しやすさには熱伝導度も関係していると思われる.

3.2 繰返し水素吸蔵・放出試験

13, 23, 33, 48% の Mo 組成比をもつ合金膜, および Nb 膜に対し, 10 サイクルの繰返し水素吸蔵・放出試験を行った.

Table 2 に繰返し水素吸蔵・放出試験による基板の種類と膜の剥離の有無を示す. 基板がアルミナ多孔体および Si ウェハである場合, 膜の剥離が観察された. 剥離形態より, 圧縮応力が働いていることが分かった. これは水素吸蔵による体積膨張に対して, 基板からの拘束力(圧縮力)が働いたためである¹¹⁾. 特にアルミナ多孔体を基板に用いた場合, 膜の組成によらず 1 回目の水素吸蔵操作が終了した時点で, 膜は粉々に破壊し基板から剥離した. 表面研磨なしのラフなアルミナ基板ではアンカー効果により若干膜が残存したが, 基板表面を研磨すると膜は完全に剥離した. 吸蔵前の 550°C における真空脱ガスの際に膜が剥離しなかったことより, アルミナ基板と膜の熱膨張差に加え, 水素吸蔵による膜の体積膨張が破壊・剥離を招いたと考えられる.

Si 基板上の膜の場合, 膜の剥離の割合は組成比によって異なり, 13% の Mo 組成膜で最も著しく, 48% のものでは

剥離は観察されなかった.

SUS316 焼結体基板を用いた場合, 基板表面形状によらず全ての Nb-Mo 合金膜において, 膜の剥離は観察されなかった. 以上の結果より, 使用する基板としては膜との熱膨張差が少ないものを用いることが望ましいと考えられる.

Fig. 7 に繰返し水素吸蔵・放出試験後における Si 基板上の膜の破壊面の SEM 像を示す. (a) Nb 膜の破壊面は直線的な脆性破壊面であった. これに対し (b) 合金膜の破壊面は全てぎざぎざ形の延性破壊面となった.

Fig. 8 に繰返し水素吸蔵・放出試験前後における X 線回折パターンを示す. この場合, 基板には Si を用いた. (a) Nb 膜では, 試験後の Nb(110) ピークがブロード化し, 若干低角側へシフトしていることが分かる. また試験前の回折パターンには Nb ピークのみ観察されたが, 試験後は金属水素化物である NbH のピークが出現した. (b) Nb-33%Mo の合金膜では試験後, ピークのブロード化および低角側へのシフトが確認された. しかし Nb 膜と異なり, 金属水素化物と思われるピークは出現しなかった. この傾向は他の組成比をもつ合金膜全てにおいて同じであった. 以上の結果より, Nb 中への Mo 添加は, 膜の水素脆化の原因である金属水素化物の形成防止に効果があると言える.

なお, 試験後の Nb 膜の X 線回折パターンには, 酸化物である NbO_2 のピークが観察されたが, これは Nb 膜の酸素含有量が多いためであると考えられる. EPMA による定量分析の結果, 成膜直後の Nb 膜は約 8% の酸素を含んでいた. これに対し合金膜の酸素含有量は約 2% で, Mo 単層膜の酸素含有量とほぼ同程度であった.

3.3 格子ひずみと水素固溶量の関係

金属中の水素濃度が低い場合, 水素(分子)透過量 N は以下の式で表される^{2,4)}.

$$N = \frac{Q}{d} (\sqrt{P_H} - \sqrt{P_L}) \quad (1)$$

P_H は反応系側における水素分圧, P_L は精製系側における水素分圧, d は膜厚である. Q は水素透過係数と呼ばれ, 金属の水素透過性能を示し, 次式で表される⁴⁾.

Table 2 Peeling of Nb-Mo alloy films after cyclic H_2 absorption/desorption test.

Substrate	Concentration of Mo (at%)				
	0	13	23	33	48
Al_2O_3	×	×	×	×	×
Si	△	×	△	△	○
SUS316	○	○	○	○	○

○ : non-peeling △ : part peeling × : peeling

Fig. 7 Typical SEM images of fracture surface of films after cyclic H_2 absorption/desorption test (10 cycle): (a) Nb and (b) Nb-Mo alloy films (23% Mo).

Fig. 8 Typical XRD patterns of the films before and after cyclic H_2 absorption/desorption test (10 cycle): (a) Nb and (b) Nb-Mo alloy films (33%Mo).

$$Q = \frac{D_M \cdot K_S}{2} \quad (2)$$

ここで D_M は金属中における水素の拡散係数であり、 K_S は金属中の水素の溶解度を示す Sieverts 定数である⁴⁾。両者の値は材料の種類により異なる。式(2)より金属の水素透過性能と水素固溶量には密接な関係があることが分かる。また膜を合金化することにより、拡散係数および溶解度(固溶量)はともに大きくなる場合がある²⁾。

Fig. 8 で観察された繰返し水素吸蔵・放出試験後における回折ピークの低角側へのシフトは、水素の固溶により膜の結晶格子が膨張したためにおきたと考えられる。従って格子ひずみが水素固溶量に単純に比例すると仮定すると、格子ひずみは水素固溶量を相対的に示すことになる¹²⁾。

Fig. 9 に繰返し水素吸蔵・放出試験による試料の格子ひずみ変化を示す。このグラフより、Nb 膜と比較して最も大きいひずみを示すものは、13%の Mo 合金膜であることが分かる。また Table 1 に示した繰返し試験後の Si 基板上的膜の

Fig. 9 Dependence of strain on the concentration of Mo: (a) 5 cycle and (b) 10 cycle of cyclic H_2 absorption/desorption test.

剥離状態も、この組成における膜の体積膨張が最も著しかったことを裏付けている。よって膜の脆化原因である金属水素化物を形成せず、かつ Nb 膜と比較して最も高い水素透過性能が期待できる Mo 組成比は、約10%であると考えられる。

4. ま と め

- (1) Mo 組成比 0~70% の水素分離透過用 Nb-Mo 合金膜を AIP 法により作製できた。
- (2) 合金化により膜の水素脆化原因である金属水素化物の形成を抑制できた。
- (3) Nb 単体と比較して最も高い水素透過性能が期待できる Mo 添加量は約10%であることが分かった。

文 献

- 1) K. Onishi: *The Latest Technologies of Hydrogen-Absorbing Alloys*, CMC Co., Ltd., Tokyo, (1994), pp. 176-183.
- 2) N. Itoh: *Sekiyu Gakkaishi*, Vol. **33**(1990), 136-146.
- 3) E. Kikuchi: *Sekiyu Gakkaishi*, Vol. **39**(1996), 301-303.
- 4) Robert E. Buxbaum and Andrew B. Kinney: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(1996), 530-537.
- 5) T. Ohta: *Suiso-energy saisen tan gijyutsu*, NTS, Inc., Tokyo, (1995), pp. 155-157.
- 6) H. Murata: *Hydrogen Storage Alloys*, NTS, Inc., Tokyo, (1998), pp. 213-285.
- 7) H. A. Garaktnohoba: *Kinzoku nai no suisu*, Nittso tsuushinsha, Ltd., (1972), pp. 163-165.
- 8) Nissin Electric: *Multi-arc houshiki PVD hou no genri to tokucho*, Nissin Electric Co., Ltd., Kyoto, (1989), pp. 1-19.
- 9) J. Ohara: *Kinzoku-zairyou gairon*, Asakurashoten, Tokyo, (1993), pp. 44-50.
- 10) Rigaku Corporation: *X-sen kaisetu no tebiki*, Rigaku Co., Ltd., Tokyo, (1989), pp. 75-79.
- 11) O. Milton: *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, Inc., San Diego, (1992), pp. 413-417.
- 12) T. Gamou and Y. Morita: *Materia*, Japan, **36**(1997), 113-116.