

# ミスト CVD 法による Pd 膜の作製

システム工学群

材料革新サステイナブルテクノロジー研究室 1200129 福江 雅

## 1. 背景・目的

現在利用されている機能薄膜の作製方法には様々なものがあるが多くは真空を用いるため、成膜において大きなエネルギーを必要とし、巨大な装置が必要となる。また非真空法の薄膜作製方法として、化学反応や、電気分解を用いて作製する手法などがあるが、膜中への不純物の取り込みや、均質膜形成のため、厳格な原料の取り扱いを心がける必要があるといった問題がある。ミスト CVD 法 (chemical vapor deposition) は、非真空下で行う薄膜作製方法で、原料溶液の管理も容易に行えるという特徴があり、省エネルギーで均一かつ高品質な薄膜が作製可能であることが、過去に報告されている<sup>[1]</sup>。我々の研究室では、ミスト CVD 法を用いて酸化膜を中心に炭化膜、硫化物膜などの作製を行っており、また、Ni, Cu, Ag などの金属膜の作製も過去に行っている。そこで私は、主に燃料電池に用いられ、水素透過膜として知られている Pd<sup>[2]</sup>に着目し、本研究では、ミスト CVD 法を用いて Pd 薄膜が作製可能かどうかを検証することを目的とした。

## 2. フайнチャネル(FC)式反応炉

反応炉にはいくつかモデルがあるが、本研究ではその中でファインチャネル式の形状のものを用いた。本実験で用いたミスト CVD 装置の概略図を図 1 に示す。原料溶液を超音波振動により噴霧し、ミスト化した原料を Carrier gas(c.g.)及び Dilution gas(d.g.)により搬送し、高温の反応炉内に設置した基板に熱化学反応によって薄膜を作製する。

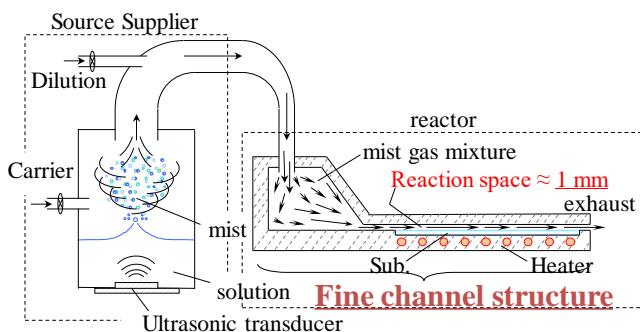


Fig 1 Fine Channel type mist CVD system

## 3. 研究内容

これまでに行った研究内容を以下に示す。

### (1) 原料溶液調製および成膜実験

Pd 源としてアセチルアセトナト(Pd(acac)<sub>2</sub>)粉末、酢酸パラジウム(Pd(ac)<sub>2</sub>)粉末が挙げられるが、Pd(acac)<sub>2</sub>を用いた場合、メタノール(MeOH)と少量のエチレンジアミンで溶液を調製し成膜を行った結果、基板上に膜が得られなかった。よって本研究では Pd(ac)<sub>2</sub>を原料として、ミスト CVD 法により Pd 薄膜作製を試みた。また操作変数として、溶媒種、成膜温度を変化させ、Pd 薄膜成膜条件の最適化を行った。

### (2) 作製した膜の評価

成膜した基板は、膜厚測定装置(段差計)にて膜厚を、X 線回折測定(XRD, GIXD)にて構造解析および結晶配向性評価を行った。さらに、X 線光電子分光法(XPS)にて薄膜表面の化学結合状態分析およびフェルミ準位と価電子帯のエネルギー準位差を測定した。

### (3) Pd(ac)<sub>2</sub>粉末の熱力学的変化

Pd(ac)<sub>2</sub>粉末の熱による状態変化を調べるため、示差熱-熱重量分析装置(TG-DTA)を用いて測定・解析を行った。

## 4. Pd 膜作製条件

本研究で調製および成膜を行った Pd 溶液を表 1 に示す。Pd 源として、溶質には酢酸パラジウム(II) (Pd(ac)<sub>2</sub>) を用いた。はじめ、No.①では Pd(ac)<sub>2</sub>はメタノールに難溶であると考えたため、溶解の支援剤としてアンモニアメタノール溶液(AMS)を少量添加した。次に No.②では、酸素原子を含まないアセトニトリル(AN)を溶媒として溶液調製を試みたが、溶解しなかつたため、AMS, MeOH を追加し溶解させ、成膜実験を行った。また、No.①, ②において溶液調整中に Pd(ac)<sub>2</sub>はメタノールのみでも溶解可能であることがわかったため、No.③ではメタノールのみを用いて溶液を調整したところ、ほとんど溶解したのでこれを用いて実験を行った。本稿では表 1 の No.1 の溶液を用いた実験内容のみ述べ、その他については本文にて述べる。

表 1 の No.1 の溶液を用いた場合の実験条件を表 2 に示す。成膜温度を 200~300°C と変化させ、良好な成膜温度条件を調査した。成膜時間は 5 分とし、良好な薄膜の得られた温度条件では成膜レートなどの評価に用いるため厚膜を作製するため 15 分の成膜を行った。

Table 1 Pd Solutions

No.	Solute	Solvent	Conc. [mol/L]
① :		MeOH <sup>*2</sup> [198ml]+AMS <sup>*3</sup> [4ml]	0.020
② :	Pd(ac) <sub>2</sub> <sup>*1</sup>	AN <sup>*4</sup> [190ml] + AMS[100ml] + MeOH[50ml]	0.030
③ :		MeOH[120ml]	0.017

<sup>\*1</sup>Pd(ac)<sub>2</sub> : palladium(II)acetate Pd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
<sup>\*2</sup>MeOH: methanol CH<sub>3</sub>OH  
<sup>\*3</sup>AMS: ammonia methanol solution NH<sub>3</sub>, 2 mol/L  
<sup>\*4</sup>AN: acetonitrile CH<sub>3</sub>CN

Table 2 Pd growth condition

Solute	:	Pd(ac) <sub>2</sub> [0.900g]
Solvent	:	MeOH[198ml] + AMS[4ml](1.98%)
Concentration	:	0.020 mol/L
Carrier gas	:	N <sub>2</sub> , 2.5 L/min
Dilution gas	:	N <sub>2</sub> , 4.5 L/min
Growth Time	:	5 min, 15 min
Growth temp	:	200~300 °C
Substrate	:	Quartz(30×30mm, t=0.5 mm)

## 5. 実験結果

5分間成膜したサンプルを図2(a)に示す。目視では、成膜したすべての温度域で膜が得られ、中でも225~275°Cのとき透明ではなく、金属特有と見られる反射が見られた。つまり溶質にPd(ac)<sub>2</sub>、溶媒にMeOH・AMSを用いたときにおいて225~275°Cが良好な成膜温度と考えられる。さらに成膜温度225°C、250°Cにおける15分の成膜結果を図2(b)に示す。いずれも透過はしておらず、鏡のような反射が見られた。またこの2つのサンプルを膜厚測定装置で測定したところ、成膜温度225°Cのサンプルの膜厚はおよそ35 nm、250°Cのサンプルはおよそ50 nmという結果が得られた。また、成膜時間5分の膜について、X線測定(XRD)の結果を図3に示す。40°付近にPdに由来するピークが見られた。また、成膜温度275°Cにおけるサンプルが最もピークが大きく、結晶性が最も良いことがわかる。さらに、XPSにおける価電子帯(VB)の測定・解析結果を図4に示す。各青い接線と横線との交点が物質の価電子帯-フェルミ準位間のエネルギー差( $E_f - E_v$ )を表している。225~300°Cでは $E_f - E_v$ がゼロとなっていることから、金属の膜であることがわかる。以上のことから、成膜してできた薄膜はPdであり、この実験条件における成膜時の最適温度は275°C程度であることがわかった。

次に、Pd(ac)<sub>2</sub>のN<sub>2</sub>およびAir雰囲気中におけるTG-DTA測定結果を図5に示す。このときの昇温速度は1°C/minとした。DTA測定結果より、220°C付近で上に凸のグラフになっており、発熱反応が起こっていることがわかる。また、Pd(ac)<sub>2</sub>の分子量(224.51 g/mol)を100%とすると、Pd(106.42 g/mol)は47.4%，PdO(122.42 g/mol)は54.5%であり、TG測定結果より220°C付近でPd(ac)<sub>2</sub>からPdに変化していると考えられる。これらの結果から、Pd(ac)<sub>2</sub>粉末は220°C付近で発熱反応を起こし、酢酸塩部分のほとんどは分解され、外部へ排出されたと考えられる。

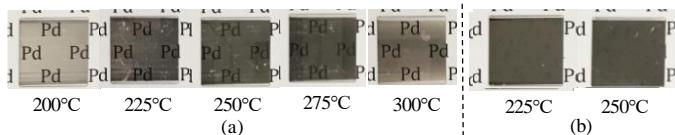


Fig 2 Pd thin films (growth time (a) : 5min, (b) : 15min)

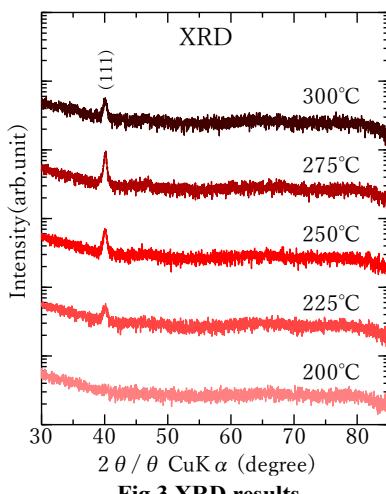


Fig 3 XRD results

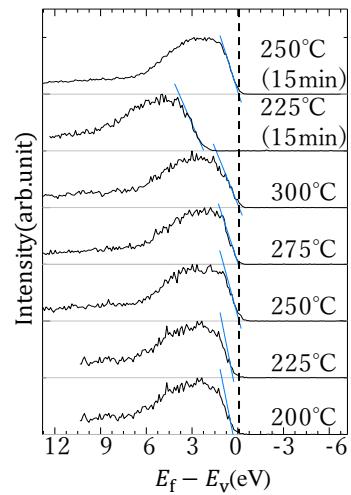


Fig 4 XPS results (VB)

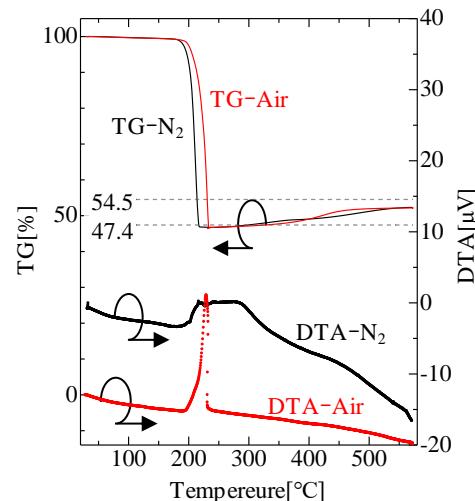


Fig 5 TG-DTA results

## 5. 結言

本研究では、ミストCVD法でまだ研究報告のないPdに着目し、成膜実験を行った。実験では溶媒を変えていくつか溶液を調製し、各溶液において成膜時の反応炉の温度を変えて、より良好なPd膜の成膜条件を模索した。成膜の結果、XRD測定から結晶性の良いPdのピークが見られ、XPS測定より金属膜が得られていることがわかった。またTG-DTA測定結果から、Pd(ac)<sub>2</sub>粉末は220°C付近でPdへと分解されており、これは成膜実験の結果を支持していた。本研究ではミストCVD法によってPd膜が作製可能であることを示すことができた。

## 6. 参考文献

- [1] T. Kawaharamura: Ph. D. Thesis, Kyoto University, Kyoto(2008)
- [2] 上宮成之, 水素分離金属膜, 岐阜大学(2005)