

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい  
計測・分析基盤技術」  
研究課題「水素のナノスケール顕微鏡」

## 研究終了報告書

研究期間 平成17年10月～平成23年3月

研究代表者：福谷克之  
(東京大学生産技術研究所、教授)

## § 1 研究実施の概要

本研究では、 $^{15}\text{N}$  と H との共鳴核反応および  $^3\text{He}$  と D との核反応を利用した、マイクロビーム核反応計測装置を開発した。研究は主に、①ビームラインと計測系の開発、②ビーム収束とガス雰囲気下計測、③実材料等応用計測、の3つのステージからなる。開発した装置により、真空状態から 1 気圧までのガス雰囲気下で、任意形状の試料について、水素の3次元分布計測(深さ分解能 $<10\text{nm}$ , 面内分解能 $=25\mu\text{m}$ )が可能となった。

### ①ビームラインと計測系の開発

H の核反応計測のために、東京大学タンデム加速器施設に新たにマイクロビーム用ビームラインを建設し、排気系およびビーム光学系の開発を行った。さらに核反応計測のための真空槽、検出器開発、信号処理系構築、ソフトウェア開発を行った。核反応の共鳴を利用し、入射  $^{15}\text{N}$  ビームのエネルギーを掃引することで、水素の深さ位置を $<10\text{nm}$  分解能で測定可能にした。D については、新たに加速電圧 500kV のイオン源を導入し、反応に伴って放出される陽子のエネルギー分析をすることで、深さ分解を実現した。

### ②ビーム収束とガス雰囲気下計測

荷電粒子は電磁レンズを用いて収束できるが、タンデム加速器で得られる  $^{15}\text{N}$  ビームはエミッタンスが大きく収束しにくいという問題がある。本研究ではキャピラリーを利用する方法と四重極レンズ系を用いる方法の、2つの方法で、ビーム収束を行った。

#### ②-1 キャピラリーの方法

テーパ形状のガラスキャピラリーは、高エネルギー軽イオンに対して高い収束効果を持つことが知られている。本研究では、このガラスキャピラリー法を 6.4MeV の  $^{15}\text{N}$  イオンに応用し、ビームの収束を行った。ビームに対するキャピラリーの位置・角度を精密に調整することで、ビームの収束因子が5.7となることを明らかにした。収束  $^{15}\text{N}$  イオンビームを用いて固体中に埋め込まれた金属細線中に吸収された水素の核反応計測を行い、試料中水素の3次元空間分布が観測できることを実証した。このときの面内分解能は  $25\mu\text{m}$  である。さらに、キャピラリーの持つ低いガスコンダクタンスを利用し、80 hPa ガス雰囲気下での水素分布計測を実現した。

#### ②-2 四重極レンズと隔膜を用いた方法

##### ・四重極レンズによるビーム収束

ビームラインのエミッタンス解析を行い、角度制限瞳と像倍率 1/11 のトリプレット四重極レンズを導入することでビーム収束を行った。計算どおり $<30\mu\text{m}$ のビームが得られることを明らかにした。

##### ・隔膜によるビームの大気中への取り出し

レンズの下流に Au コート SiN 隔膜(厚さ 50-100nm)を設置し、これを利用してビームラインと試料環境を真空中に分離した。これにより 1000 hPa のガス雰囲気下に置かれた試料について、核反応による水素の深さ分布計測に成功した。さらに水素ガスを利用した絶対量較正法を考案した。

これらの技術開発により、任意の形状の試料について、ガス雰囲気下で、水素の 3 次元分布を定量的に測定する手法を確立した。

### ③応用計測

開発した水素顕微鏡法を、金属や半導体材料に応用し、材料への水素吸収過程や水素吸収が及ぼす物性変化との関係を探った。金属材料として水素吸蔵性のある Pd と MgNi 合金へ水素が吸収される過程のその場観察を行った。Pd 膜試料では、水素量の少ない  $\alpha$  相から水素化物  $\beta$  相へ相転移する過程のその場観測に成功した。さらに、面内位置を分解して測定することで、相転移が場所ごとに異なるタイミングで生じることを明らかにした。Pd ナノクラスターでは、クラスター表面とクラスター内部の水素を分離し、それぞれの熱的安定性を調べることに成功し、ナノクラスター内部が 3 次元バルクに比べて安定になっていることを見出した。MgNi 合金は水素吸蔵合金としての応用が期

待されるが、水素吸放出に伴う劣化が問題となっている。MgNi 薄膜について劣化前後の膜構造と水素吸蔵深さ分布を調べ、劣化がMg析出に伴うMgH<sub>2</sub>層とMgO層形成に起因することを明らかにした。金属ガラスの疲労破壊には水素が関与すると予想されているが直接の証拠はなかった。疲労破壊断面の水素 3次元分布を測定し、破壊開始箇所の極浅表面に水素が蓄積していることを明らかにした。

Si 半導体デバイスでは、Si 中およびゲート絶縁膜中に水素が混入することで電気特性が変化する可能性が指摘されている。メモリーデバイスとして用いられる Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(8nm)/SiO<sub>2</sub>(4nm)試料および積層構造から成るダイオード検出器について、水素の空間分布とデバイス電気特性との関係を明らかにした。

## § 2. 研究構想

### (1) 当初の研究構想

核反応法を利用して、ガス雰囲気中に置かれた試料における、水素の3次元空間分布測定が可能な計測装置を開発することが本研究の目的である。加速器を用いて、核反応に必要な高エネルギーイオンビームを発生させ、反応に伴って放出される放射線を計測することで水素の検出が可能になる。

目標とした空間分解能は、深さ方向10nm以下、面内方向1 $\mu$ m以下であり、測定雰囲気の圧力は1気圧である。入射イオンビームを単色化(<10keV)し、反応の共鳴を利用することで、深さ分解が実現する。またビームを収束することで面内分解測定が可能になる。さらに差動排気を行うことでガス雰囲気下計測が可能になる。ビーム収束には、磁気レンズを用いた収束法が一般的であるが、テーパ形状のガラスキャピラリーを用いると理論限界を超えた収束性があることが報告されており、これを採用することとした。ガラスキャピラリーは幾何学的形状ゆえガスコンダクタンスが小さく、有効な差動排気系としての機能を持つ。そこでこれを利用してガス雰囲気中での測定を実現するのが第2のねらいである。

これらを実現するため、加速器を専門とする松崎、核反応ならびに放射線計測を専門とする笠木、キャピラリーによるイオン収束を発明した成沢、核反応計測を利用した表面分析を専門とする福谷(関場)に、水素の実材料を扱う岩村、によってチームを構成し、協力して研究を進める体制を取った。

研究の進め方として、内容を大きく3つのステージ(第1ステージ:ビームラインと計測系の開発、第2ステージ:ビーム収束とガス雰囲気下計測、第3ステージ:実材料等応用計測)にわけ、それぞれの研究項目を専門とするチームが中心となり、開発・計測を行うこととした。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

上記の研究構想に従い研究を進め、第1ステージはほぼ予定通り終了した。第2ステージにおいて、ガラスキャピラリーを利用したビーム収束とガス雰囲気下計測を進めたところ、ビームを面内方向25 $\mu$ mにまで収束し、さらに80hPaガス雰囲気下の計測を実現することができた。しかし、ガラスキャピラリーの収束特性を詳細に調べたところ、本研究で用いる高速の窒素ビームに対しては、当初期待した $10^3$ - $10^4$ の収束因子は観測されず、小さな収束特性しか持たないことが判明した。さらに、ガス中計測に関しても、圧力が100hPa以上では原因不明のノイズが観測され、当初目指した1気圧でのガス雰囲気下計測が困難であることが判明した。そこで、ビーム収束とガス中計測に関する研究方針を以下のように大きく変更した。

ビームの収束については、短焦点型のレンズを導入しビームを収束することとした。ビームの軌道解析およびエミッタンス解析の結果をもとに、試料から500mmの位置に四重極電磁石を設置し、7300mm上流の細孔の像を倍率1/11で結像することとした。これによりキャピラリーで得られた20 $\mu$ mの分解能は実現すると期待された。ただし、本加速器で発生する窒素は、ビームのエミッタンスが大きいため、これ以上収束するとビーム強度が低下し必要とする感度が得られない。上記ガラスキャピラリーの経験によると、キャピラリーには5程度の収束効果と角度抑制効果が見られた。そこで、細孔位置に金属キャピラリーを設置し、ビーム密度の向上と広がり角抑制効果を持たせ、より高密度のビームを得ることを考案した。

ガス雰囲気下計測は、ビームラインと試料真空槽を厚さ100nm程度の隔膜で仕切り、ビームをガス中に取り出すことで実現することとした。ビームが隔膜を通過することでエネルギー幅が広がるのが懸念される。計算によれば100nmに対して20keV程度であり、深さ分解能には大きな影響は与えないと見積もった。隔膜の耐久性が懸念されたため、Auコートなど新規構造を持つ隔膜を開発することで対応する方針を立てた。

研究の第2ステージで方針の変更を行ったため、当初開発を進めた試料ホルダーや駆動装置にも改良が必要となり、最終年度まで装置の開発を行うこととなった。そのため第3ステージの研究期間が短くなったが、計測装置としては完成型に近づいたと考える。

### § 3 研究実施体制

#### (1)「福谷」グループ

##### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
福谷 克之	東京大学生産技術研究所	教授	H17.10～
岡野 達雄	東京大学生産技術研究所	教授	H17.10～
ビルデ・マーカス	東京大学生産技術研究所	助教	H17.10～
小倉 正平	東京大学生産技術研究所	技術職員	H17.10～
松本 益明	東京大学生産技術研究所	助教	H18.4～
二木 かおり	東京大学生産技術研究所	大学院生	H17.10～H20.3
関場 大一郎	東京大学生産技術研究所	特任助教	H17.10～H19.8
米村 博樹	東京大学生産技術研究所	特任研究員	H20.4～H22.9
劉 紫園	NEC エレクトロニクス	研究員	H20.5～
樫福 亜矢	東京大学生産技術研究所	D2(技術補佐員)	H20.4～H21.3

##### ② 研究項目

- ・水素 3次元分布測定装置の開発
- ・金属・半導体試料における水素分布のその場観測
- ・測定用ソフトウェアの開発
- ・レーザー誘起蛍光法および水素源の開発

#### (2)「成沢」グループ

##### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
成沢 忠	高知工科大学	教授	H17.10～
北岡 勇太	高知工科大学	大学院生	H19.10～H22.3
根引 拓也	高知工科大学	助手	H17.10～H20.3
石川 薫	高知工科大学 博士前期課程	キャピラリ作製	H21.4～
M.Hasnat Kabir	高知工科大学 博士後期課程	キャピラリの試験	H17.10～H19.9
渡部 貴之	高知工科大学 工学部	キャピラリの試作、評価	H19.5～H20.3
田村 佑樹	高知工科大学 博士前期課程	キャピラリの試作、評価	H22.4～
戸梶 修輔	高知工科大学 博士前期課程	キャピラリの試作、評価	H22.4～

##### ② 研究項目

- ・窒素ビーム用キャピラリ-の開発
- ・高エネルギーイオンに対するキャピラリ-の評価
- ・キャピラリ-収束機構の考察

#### (3)「岩村」グループ

##### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
岩村 康弘	三菱重工業株式会社・技術本	主席	H17.10～

	部先進技術研究センター	研究員	
伊藤 岳彦	三菱重工業株式会社・技術本部先進技術研究センター	主席 研究員	H17.10～
坂野 充		主任	H17.10～H18.3

②研究項目

- ・ 試料真空槽・試料ホルダーの設計・製作
- ・ 重水素計測のためのイオン源・加速器の仕様検討と開発
- ・ 水素透過・吸蔵実試料の作製
- ・ 製造現場における水素関連問題の調査

(4)「松崎」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
松崎 浩之	東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻	准教授	H17.10～
中野 忠一郎	東京大学大学院工学系研究科原子力国際専攻	技術専門職員	H17.10～

②研究項目

- ・ 窒素ビーム用イオン源および加速系の開発
- ・ 低エネルギー加速器入射系の設計と開発
- ・ マイクロビームの開発

(5)「笠木」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
笠木 治郎太	東北大学	教授	H17.10～H22.9
結城 秀行	東北大学	助手	H17.10～H19.12
米村 博樹	東北大学	大学院生	H17.10～H20.3
鳥谷部 祐	東北大学	大学院生	H20.3～H22.9

②研究項目

- ・  $\gamma$ 線・ $\alpha$ 線検出器の開発
- ・ 放射線検出系の構築
- ・ 重水素計測反応の検討

(6)「関場」グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
関場 大一郎	筑波大学	講師	H19.10～

②研究項目

- ・ 水素透過・吸蔵試料の作製
- ・ 水素顕微法を利用した実試料中水素の3次元分布計測

## § 4 研究実施内容及び成果

本研究チームでは、東京大学工学系研究科のタンデム加速器施設に新たに核反応計測用ビームラインを建設し、共鳴核反応を利用した水素顕微鏡法の開発を行った。研究グループごとに開発した要素技術を加速器施設のビームラインに集結し、水素顕微鏡装置として完成させた。この装置を用いた研究も、すべて同施設のビームタイムにて各グループの協力のもとで行った。以下では、まず開発した装置全体の概要と実験方法の概要を述べた後、各研究グループの研究実施内容を述べる。

図 4-1 に開発を行った装置の概略図を示す。

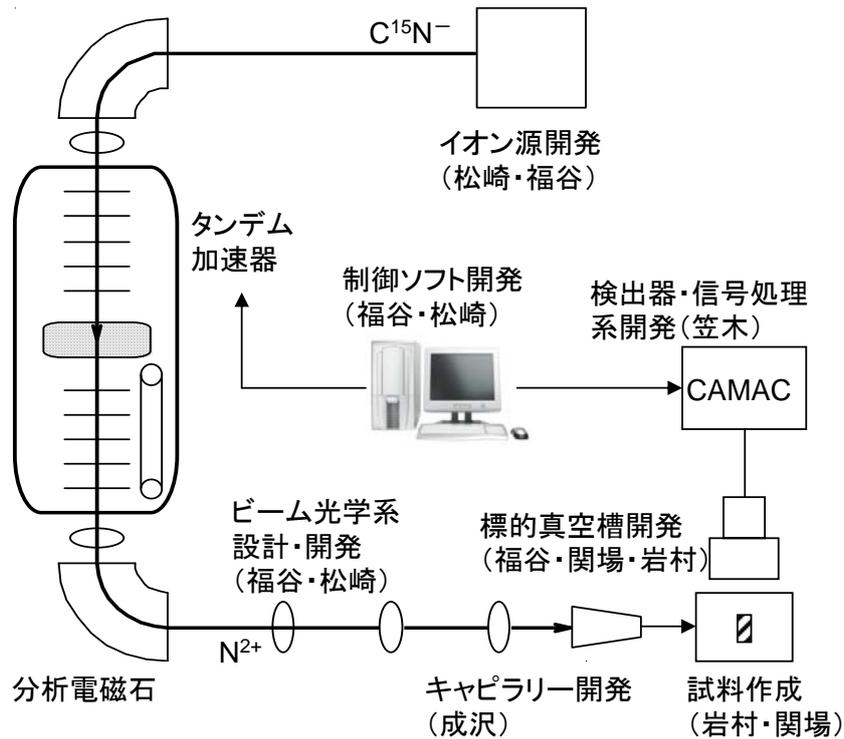
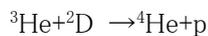
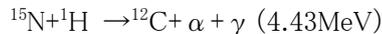


図4-1 装置概略図

水素と重水素の検出は、それぞれ



の原子核反応を利用し、反応に伴って放出される  $\gamma$  線と陽子を検出することで行う。

水素の核反応測定のために、まずイオン源において窒素同位体を含む C<sup>15</sup>N<sup>-</sup>イオンを発生させ、加速器を用いて加速する。使用した加速器は、ペルトロンタイプのタンデム型加速器である。ターミナル電圧は最大5MVであり、本研究では2.7-3.5MVの範囲で使用した。Arガスで荷電変換した後、<sup>15</sup>N<sup>2+</sup>イオンとして反応に必要な E>6.4MeVまで加速し、分析電磁石(半径=1.27m)により質量選別およびエネルギー分析を行い、ビームラインへと導く。このイオンビームを試料に照射し核反応計測を行う。装置全体は、イオン源、加速器、ビームライン、ビーム収束系、核反応計測系、計測・制御プログラム、試料、からなり、それぞれ担当グループが中心となって開発を行った。

#### 4.1 東京大学 福谷グループ

##### (1)研究実施内容及び成果

本研究グループは、他の研究グループが開発する要素技術をビームラインに統合し、水素顕微鏡装置として完成させた。

##### (1)-1 核反応法の開発

松崎 G, 関場 G と協力して、開発した大強度 CN<sup>-</sup>イオンを加速し、6.4-14MeV のエネルギーの <sup>15</sup>N<sup>2+</sup>イオンを標的真空槽に導くビームラインを構築した。新たに四重極電磁石を設置し、ビーム形状を測定するビームプロファイルモニターとビーム電流を測定するファラデーカップを設置してビームの搬送を行った。分析電磁石出口において <sup>15</sup>N<sup>2+</sup>イオンビームとして、サイズ 3x3mm<sup>2</sup>、電流量 200nA が得られた。このビームを像倍率 1.7 で収束し、成沢 G の開発するキャピラリーへと導いた。キャピラリーで期待される収束効果が得られれば、0.1-1 nA @1 μm φ のビームが得られると考えられ、核反応計測に十分な強度が得られたと判断した。

笠木 G の開発したシンチレータおよび信号処理系を用いて、核反応により放出される γ 線の計測を行い、水素の検出に成功した。関場 G と協力して試料処理やガス導入が可能な標的真空槽を開発した。試料位置を調整・掃引する 3 軸ステージ、試料表面観察用のミラーを駆動するステージ、試料表面および試料—キャピラリー間の位置関係を観察可能な顕微システム、を開発した。さらに松崎 G, 笠木 G と協力し Linux と Windows を通信システムで統合することで、加速器のパラメータ(エネルギー、電磁石電流)と核反応計測、および試料周辺部のパラメータを自動調整するソフトウェアを開発し、目的に応じた測定が可能なシステムとして完成させた。

笠木 G, 岩村 G の反応系に関する検討結果に基づき、加速電圧 500kV の加速器を新たに導入し、ビーム光学系と測定用真空槽を開発した。この加速器により D(<sup>3</sup>He, p)<sup>4</sup>He 反応を利用した重水素測定系の開発を行った。重水素には、軽水素のような幅の狭い共鳴反応が存在しないため、反応によって放出されるプロトンのエネルギー分析を行うことで深さ分布の解析を行った。

その他の事項として、キャピラリーにおけるガス分布を計測するため、水素の共鳴を利用したレーザー誘起蛍光法を開発した。さらに、試料に水素原子を照射できるように、マイクロ波放電を利用した原子状水素源を開発した。

##### (1)-2 キャピラリーを利用した水素顕微鏡の開発

成沢 G によって開発されたキャピラリーによるビーム収束システムを、(1)-1 核反応測定系に組み込むことで、収束ビームによる核反応計測を可能にした。イオンエネルギーを掃引することで深さ分布、試料位置を掃引することで面内分布の測定を可能にし、水素顕微鏡として完成させた。岩村 G によって作製された埋め込み Y 細線試料について測定を行った結果を図 4.1-1 に示す。図 4.1-1 (a)は試料の模式図である。Si 基板上に Pd 膜が蒸着され、その中に厚さ 80nm、幅 100 μm の Y 細線が埋め込まれた構造をしている。この試料に水素を吸収させたのち測定した水素の 3 次元分布が 4.1-1 (b)である。横方向の位置およびビームエネルギー(深さ)に対して水素濃度が鳥瞰図として描かれている。膜内部の特定の深さと横方向位置に、水素が存在することが明確に観測された。さらに、表面からの深さ 90nm のところで、試料を水平方向に掃引したときの結果が 4.1-1 (c)である。キャピラリー出口径が 200, 100, 50 μm のキャピラリーを用いた結果である。解析から、ビーム径は最小で 25 μm に絞られていることがわかった。

図 4.1-2 は、一様な Y 膜と Pd 膜を Si 上に蒸着した後水素曝露した試料について測定した核反応プロファイルの結果である。○印は窒素ガスを導入する前に測定した結果であり、γ 線強度は 6.47MeV に極大を示す。これは、Y 膜に水素が吸収されていることを示している。●から▲は試料雰囲気 10hPa の窒素ガスで満たし、キャピラリー先端から試料までの距離を 1-21mm まで変化させて測定した核反応プロファイルの結果である。距離が離れ

るにつれて、プロファイルが高エネルギー側へシフトすることが見られ、これは窒素ガス中のエネルギー損失のためである。解析から窒素ガスの阻止能は  $170 \pm 3.6 \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 / 10^{15} \text{ atoms}$  であることがわかった。また、キャピラリー中へのガス侵入長は約 1mm であると見積もられる。これにより、10hPa のガス雰囲気下で、試料中の水素分布計測が可能であることを実証した。

キャピラリーのコンダクタンスとしては、試料雰囲気を 1 気圧にしてもビームを取り出すことは可能であることを確認した。しかし、試料雰囲気の圧力が 100hPa を越えると、原因不明のノイズの増加が認められ、100hPa 以上での測定は困難であることが判明した。

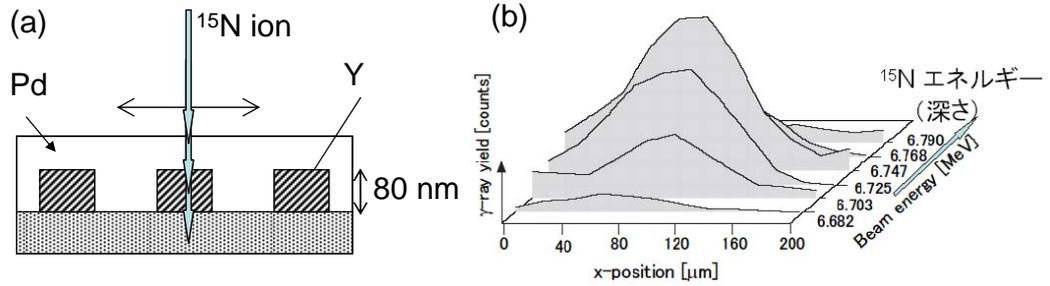


図4.1-1  
埋め込み金属細線の  
模式図と核反応の  
測定結果.

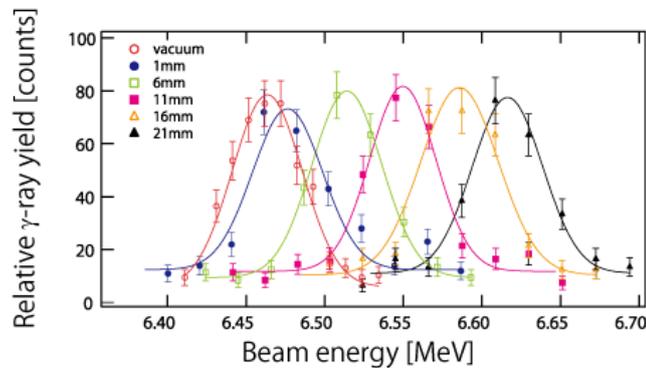
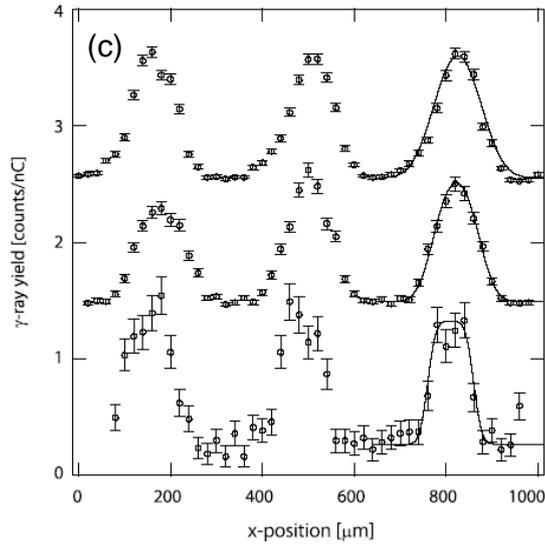


図4.1-2 窒素ガス中(10mbar)でYHx膜について  
行った核反応の測定結果.

(1)-3 隔膜を利用した水素顕微鏡の開発

キャピラリーを用いた核反応計測では、①窒素イオンに対する収束因子が小さく軽イオンのような収束ビームが得られないこと、さらに②ガス雰囲気下計測に圧力上限があること、という問題が(1)-2により明かとなった。そこでこの問題を解決する方法として、短焦点レンズによるビーム収束と SiN 隔膜によるビームの大気中取りだしというアプローチを取ることとした。

図 4.1-3 は、改良した(a)ビームライン光学系の模式図と、(b)-(d)軌道計算により求めたエミッタンス図、(e)ポリスチレン膜を用いて測定したビームサイズである。Q-lens2 で示す短焦点レンズ(この条件での像倍率 1/11)を導入した。分析電磁石の出口で  $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$  のビーム径が、計算では  $28.8 \times 24.2 \mu\text{m}^2$  に収束される。実験結果は  $17 \times 30 \mu\text{m}^2$  となり、ほぼ計算値が再現された。計算値との差は、元のビームサイズを決めるスリットの誤差と考えられる。

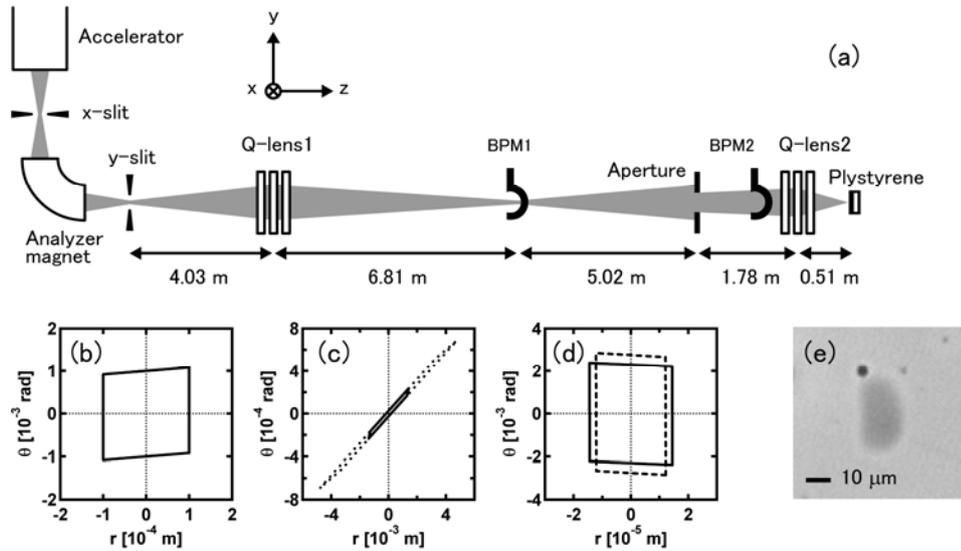


図4.1-3 ビームライン光学系の模式図と軌道計算結果, および収束点でのエミッタンス図とビームサイズ測定結果.

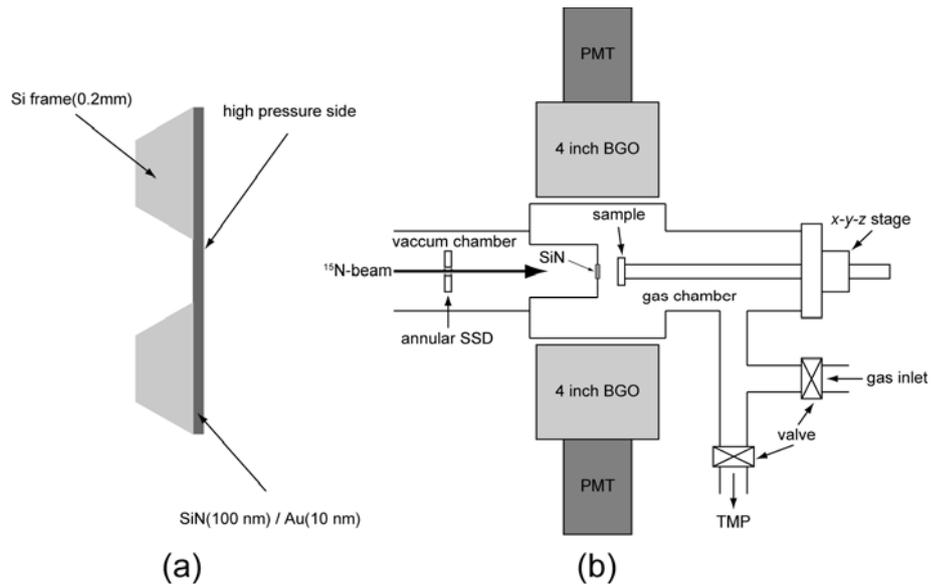


図4.1-4 SiN隔膜とガス雰囲気下測定用実験装置の模式図.

SiN 隔膜は、図 4.1-4 (a)に示すように Si 基板をエッチングにより取り除き、周辺部が Si 基板フレーム、中央部が SiN 隔膜(厚さ 50-100nm, 大きさ 1x1mm<sup>2</sup>)という構造を持つ。SiN 隔膜部分に高エネルギーイオンを照射すると、エネルギー損失を受けるものの、隔膜を透過させてビームを取り出すことができる。図 4.1-4 (b)に隔膜を利用した核反応計測の模式図を示す。試料真空槽は、真空から 1 気圧まで圧力を変化させることができる。このとき、高エネルギービーム照射により隔膜が破損しやすいこと、入射ビーム量の評価が困難になることが問題である。今回新たに隔膜表面に金コート(10nm)を行った。これによりビーム耐久性が格段に向上し、安定して核反応計測ができることを明らかにした。さらに金薄膜からの後方散乱をビーム軸に設置したアニュラー型 SSD で検出することで、ビーム量評価が可能になった。

図 4.1-5 は、YH<sub>2</sub> 膜(厚さ 100nm)を窒素雰囲気中に設置し、窒素の圧力を 0, 100, 300, 700, 1000 hPa と変化させたときに測定した核反応プロファイルの結果である。圧力が増加するにつれて、プロファイルが高エネルギー側にシフトするが、1 気圧においても真空中と同様のプロファイルが観測されることがわかった。ピーク位置がシフトするのは、ガス中をビームが通過するときのエネルギー損失のためである。ピーク位置のシフトから窒素ガスによる阻止能を評価し、 $171.9 \pm 2.2 \text{ eV} \cdot \text{cm}^2 / 10^{15} \text{ atoms}$  であることを明らかにした。この値はキャピラリーを用いて測定した結果と一致している。

図 4.1-6 は、水素ガス中(圧力 p, 試料-隔膜距離 L)での核反応プロファイルの測定結果であり、(a)  $p=1 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,  $L=11 \text{ mm}$ , (b)  $p=5 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,  $L=3 \text{ mm}$ , (c)  $p=1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $L=2 \text{ mm}$  である。いずれも  $\gamma$  線強度はあるエネルギー以上で飽和する。しかし水素の圧力と距離が異なるにもかかわらず、プロファイルの飽和値は等しくなることを見いだした。距離を変えた測定から水素ガスによる阻止能を求めることで、新たに水素絶対量較正法として利用できることを明らかにした。これまで水素の絶対量較正は、水素濃度が既知の試料と比較することで行われてきた。そのとき標準試料の正確さが問題となるが、本手法は標準試料を必要としない方法であり、絶対量測定という観点では重要な進歩と考える。

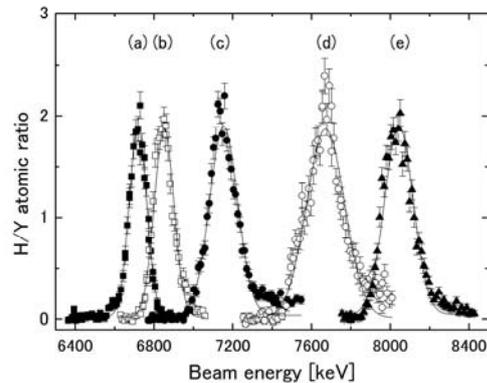


図4.1-5 窒素ガス中(圧力=0-10<sup>5</sup>Pa)でYH<sub>2</sub>膜について行った核反応の測定結果。

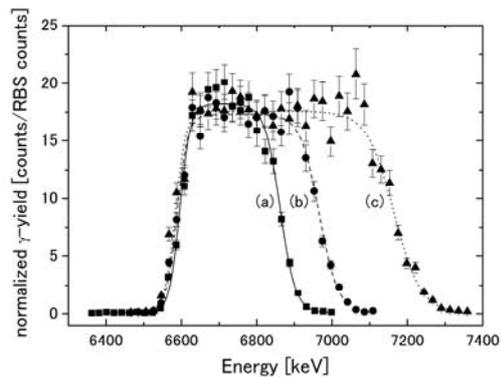


図4.1-6 水素ガス中について行った核反応の測定結果。

#### (1)-4 水素顕微鏡を用いた水素分布計測

##### (1)-4-1 Pd 膜の水素透過

Pd は水素透過膜として利用される一方、水素圧力に対して固溶相 ( $\alpha$  相)と水素化物相 ( $\beta$  相)の間で相転移をすることが知られている。これまで、水素透過過程は、主に X 線回折により Pd の格子定数を測定することで調べられてきた。弾性反跳法を利用して水素量を測定する試みもなされつつあるが、水素透過をその場で直接測定した例はない。今回開発した水素顕微鏡を用いて、岩村 G によって作成された Pd 膜について、関場 G と協力

して水素透過のその場観測を行った。

図4.1-7はPd膜表面の光学顕微鏡像である。表面には100-300 $\mu\text{m}$ の大きさの粒子が見られ、これらは単結晶である。このPd膜の裏面に1気圧の水素を導入し、表面から200nm深さにおける水素量の推移を測定した。初めに $\phi 1\text{mm}$ のマクロビームで測定した結果が図4.1-8(a)である。時間とともに徐々に水素量が増加し、 $3 \times 10^4 \text{ s}$ 程度で飽和する様子が見られた。 $\gamma$ 線強度をH/Pd比に直すと、飽和値は $\beta$ 相に相当することがわかった。さらに水素量の増加する様子を詳しく観察すると、階段状に増大していることがわかった。

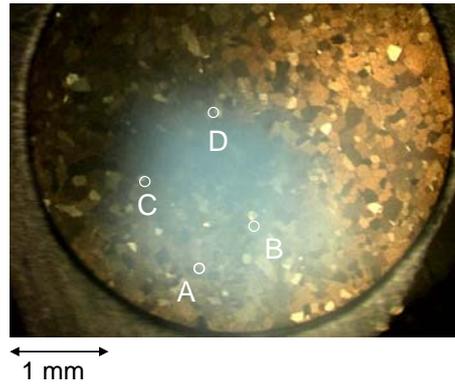


図4.1-7 Pd膜の光学顕微鏡観。

続いて、ビームを100 $\mu\text{m}$ に収束し、図4.1-7中のA-Dで示す点の水素量を測定した結果が図4.1-8(b)である。各点とも、およそ $10^3 \text{ s}$ で同時に水素量が6%に達し、これは $\alpha$ 相に相当する。その後A-Dの順で、ある時間に急激に水素量が増大し、 $\beta$ 相に相転移することがわかった。図4.1-8(a)で見えた階段状の変化は、場所ごとに異なるタイミングで相転移した結果と考えられる。

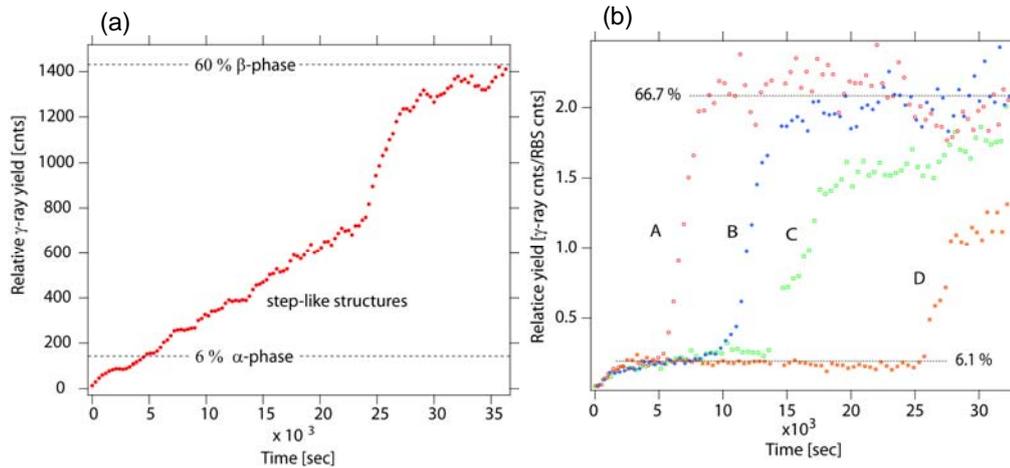


図4.1-8 核反応法で測定したPd膜の深さ200nm地点の水素量の時間変化。

#### (1)-4-2 Pd ナノクラスターの水素吸収

金属をナノクラスターにすると、マクロな結晶とは異なる水素吸蔵特性を示すと期待され研究が行われている。水素吸蔵の評価は、これまでPCT曲線と呼ばれる圧力変化から類推するか、X線回折でPdの格子定数を測定することで類推するか、の方法で行われ、金属中の水素量を直接観測した例はない。今回開発した水素顕微鏡法を用いて、酸化膜上に形成したPdナノクラスターについて、水素の深さ分布を計測した。図4.1-9(a)は水素の分圧を変化させたときの核反応プロファイルである。共鳴エネルギーを中心に非対称な形状をしており、これはPdクラスター表面とクラスター内部とに水素が存在することを示している。水素の圧力を増加させると、表面成分は変化せずクラスター内部の成分が増加する様子が見られる。続いて、プローブする深さを表面および内部に固定し、その場所での水素量の温度依存性を測定した結果が図4.1-9(b)である。表面成分は360Kで、内部の成分は270Kで脱離することがわかった。図4.1-9(c)は、温度依存性をアレニウスプロットした図である。単結晶の結果と比較すると、

クラスターでは内部が相対的に安定になっていることが明らかになった．サイズが小さいため水素吸収に伴う格子の変化を緩和しやすいと考えられる．さらにこのクラスター表面での炭化水素の触媒反応を調べ，異性化反応はPdクラスター表面の水素を，水素化反応はPd内部の水素を媒介として反応が起こることを明らかにした．これまで，異性化反応と水素化反応は同じ反応中間体を経ていると考えられてきたが，この結果はその仮定が成り立たないことを示唆している．

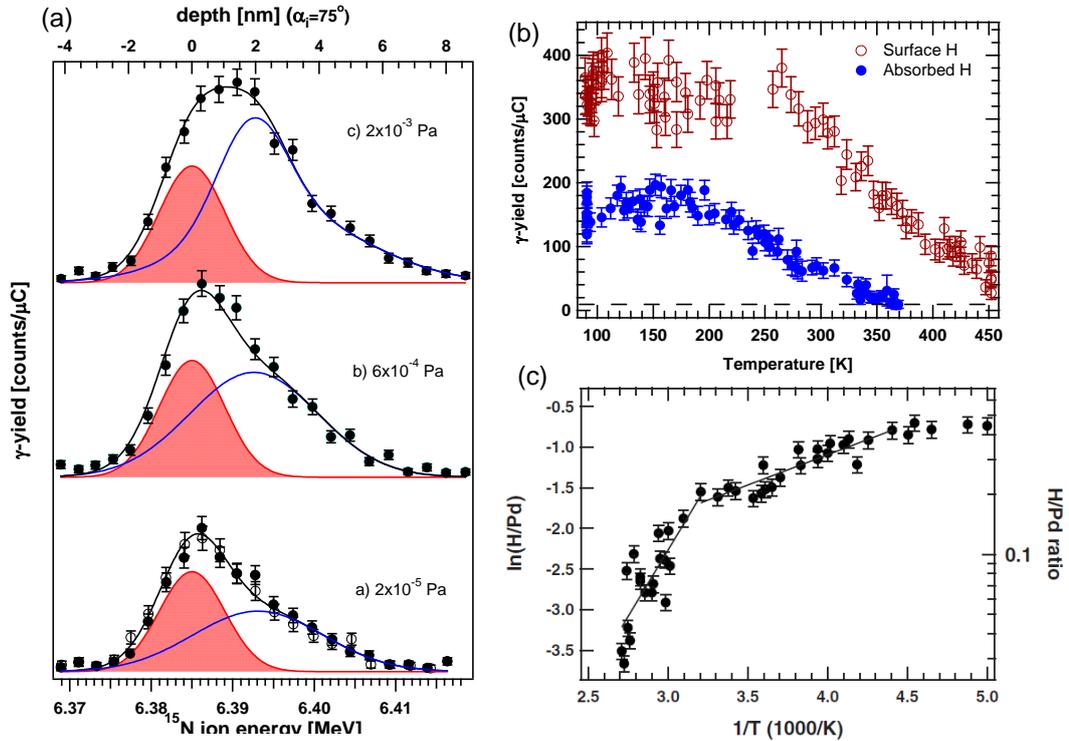


図4.1-9 Pdナノクラスターへの水素吸収に関する核反応の測定結果.

(1)-4-3 Si 半導体デバイス特性への水素の影響

半導体や絶縁体中の水素は，ダングリングボンドを終端する場合と格子間に侵入して不純物準位を形成する場合とがある．前者はデバイス特性を向上させるのに対して，後者は劣化させる傾向がある．デバイス作成プロセスには，水素や水を用いた化学処理や含水素化合物を用いた製膜などが使われるため，水素の影響がさげられない．これまで表面や界面の水素を非破壊定量する有効な方法がなかったため，水素の影響に関する議論は想像の域を出ないものが多かった．今回開発した水素顕微法を 2 種類のシリコンデバイス構造に応用し，水素と電気特性との相関を明らかにした．

図 4.1-10 はメモリーデバイスとして用いられる  $\text{Si}_3\text{N}_4(8\text{nm})/\text{SiO}_2(4\text{nm})$  の試料について測定した核反応プロファイルの結果である．No.1 と 3 は試料作成後一度大気に曝露したもの，No.2 は真空中でアニールしたものである．深さ 0 および 12nm に表面と界面の水素が観測されている．

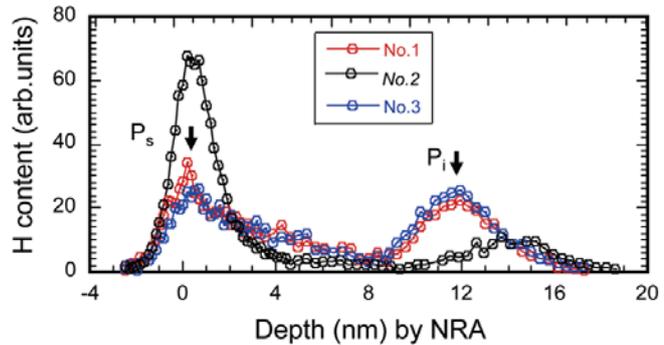


図4.1-10  $\text{Si}_3\text{N}_4(8\text{nm})/\text{SiO}_2(4\text{nm})$  の試料について測定した核反応プロファイルの結果.

さらに大気に曝露することで表面の水素量が減少し、界面の水素量が増加する様子が見られた。表面の組成分析の結果と合わせて考え、表面または酸化膜内部に安定な  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  が形成されると水素が捕獲されデバイス特性の向上につながるのに対して、大気曝露により  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  層が破壊されると、水素が界面に移動し電気特性を悪化させると考察した。

シリコンを利用したデバイスとして、光検出用のフォトダイオードがある。近年、この素子が低エネルギーの電子に対しても感度を持つことが判明し、注目を集めているが、寿命が短い点が問題になっていた。図 4.1-11(a)は、実際のダイオード試料について測定した水素の深さ分布である。挿入図は、実際に用いた検出器の写真であり、検出器は  $\phi 3\text{mm}$  である。試料の一部に電子線照射を行い、照射部(赤丸)と未照射部(青四角)で核反応測定を行った。図 4.1-11(a)の上部の模式図は、表面から順に深さ方向での構造を示したものである。p+ 電極層と空乏層共に電子線照射により水素量が減少することがわかった。p+層での水素濃度を求めると、照射前に  $0.062 \pm 0.006\%$  であったものが  $0.047 \pm 0.005\%$  へ減少していることが判明した。次に電子線照射により劣化した試料をアニール処理したときの結果を図 4.1-11(b)に示す。アニールにより顕著に水素量が回復し、それと同時に検出器特性も元に戻ることを見いだした。上述のように Si 中の水素はダングリングボンドを末端とする。作成直後にはダングリングボンドを末端していた水素が、電子線照射により結合が切断され拡散するため、検出器特性が劣化したものと思われる。一方でアニール処理により水素が再びダングリングボンドを末端し検出器特性も回復させたと結論できる。

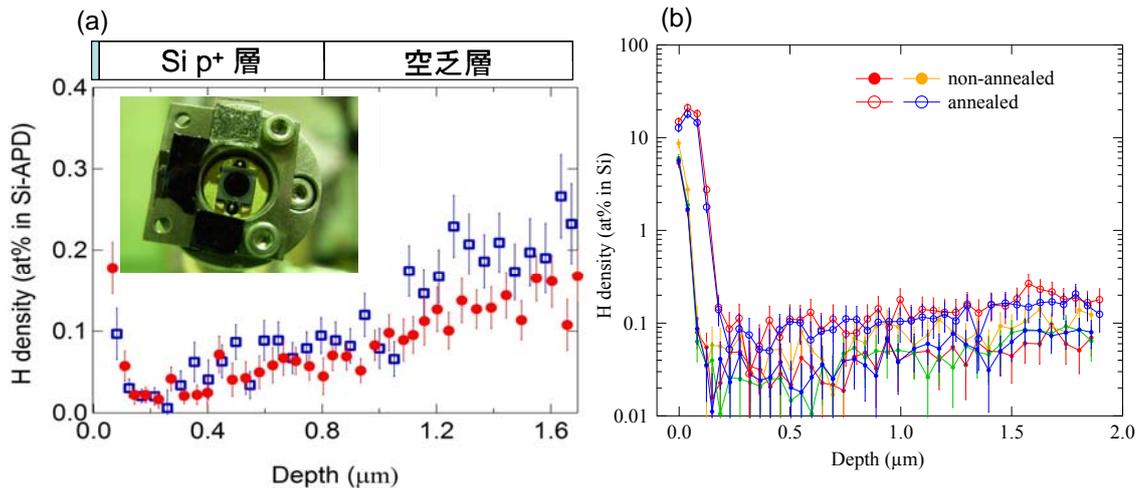


図4.1-11 電子線による劣化前後およびアニールによる回復前後のSi APDについて測定した水素の深さ分布。

#### (1)-5 他の研究手法との比較

マイクロビーム核反応法の面内分解能はビーム径で決まり、約  $30 \mu\text{m}$  である。水素を検出する方法として弾性反跳法がある。透過型弾性反跳粒子検出法(ERCS)では、入射ビームとしてエミッタンスの低いビームが得られるプロトンを用いるため、面内分解能  $1 \mu\text{m}$  が報告されている。しかし深さ分解能を比較すると、本研究で開発した核反応法では  $10\text{nm}$  であるのに対して、ERCS では  $10 \mu\text{m}$  程度となる。以上のような点で、二つの手法は相補的と言えるが、表面近傍の現象をさぐるには核反応法が適している。近年、水素吸蔵合金の材料開発では本報告でも示したように膜厚  $100 \text{nm}$  未満の薄膜試料がよく用いられる。そのような試料に対しても核反応法の高い深さ分解能が本質的に重要となる。

#### (2)研究成果の今後期待される効果

イオンビームの調整や試料周辺のセッティングには、現時点では専門的な知識と技術が必要である。このため、本水素顕微鏡の開発を行ってきた本チームメンバーと共同研究という

形で、さまざまな試料への応用に展開しつつある。将来的には、より汎用性のある測定技術として完成させることで、さらに応用が広がると期待される。

水素はエネルギーや環境問題で中心的な役割を担う。水素吸蔵、燃料電池、光触媒、など水素と材料の関与する問題は数多く、これらの現象における問題点の抽出やマイクロなメカニズム解明に貢献できると考えている。

水素はまた宇宙化学の分野においても中心的な役割を担う元素であり、物質進化と深く関わっている。宇宙化学反応の多くは宇宙塵表面で起こることが知られており、宇宙環境を実験室で再現し、物質の化学進化を解明する研究が行われつつあり、これらの分野にも貢献できると考えている。

#### 4.2 高知工科大学 成沢グループ

##### (1) 研究実施内容及び成果

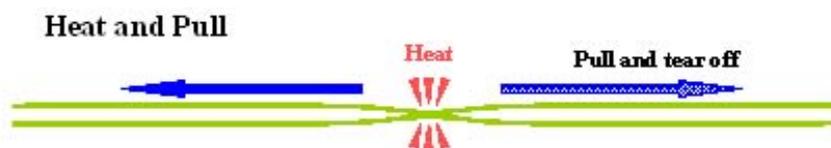
本研究グループの課題は、核反应用の窒素イオンビーム(6.4 MeV の  $^{15}\text{N}$  ビーム)を収束させるためのキャピラリーを開発することである。

##### (1)-1 ガラスキャピラリー開発

ガラスをテーパー状に加工したキャピラリーは、高速のイオンビームに対して収束効果があることが知られている。キャピラリー入口におけるイオンビーム密度(ions/cm<sup>2</sup>)に対する出口での密度の比を収束因子と定義する。当研究グループのこれまでの研究により、2 MeV 程度の He ビームに対しては、収束因子が  $10^3$ - $10^4$  になることがわかっている。本研究では、6.4MeV の  $^{15}\text{N}$  イオンに対するキャピラリーの評価を行い、最適のキャピラリー構造の開発を行った。

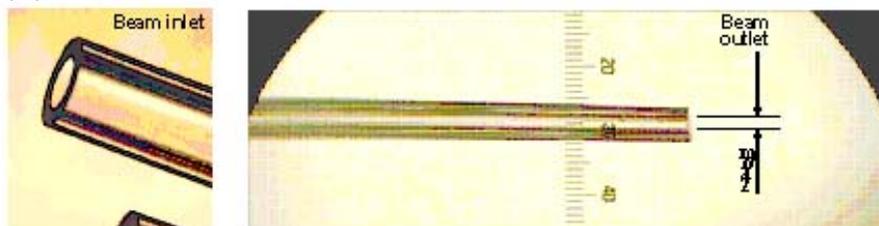
ガラスキャピラリーについては、図 4.2-1(a)に示すように加熱して引っ張る方法で種々の形状のキャピラリーを作製した。加熱ヒータ形状、引っ張り強さ、ガラス材質を変化させ、入口径 0.5-2mm、出口径 1-500 $\mu\text{m}$  のキャピラリーを作成した。典型的な入り口および出口の光学顕微鏡写真を図 4.2-1(b)に示す。キャピラリー材質としては、パイレックスと石英について試作・測定を行った。パイレックスでは種々の形状を成形可能である。図 4.2-2 はテーパー角が 0.4-9.2° のキャピラリーの光学顕微鏡像である。また、石英は融点が高いため、大電流を注入可能であるが、作製できる形状に制約があり、ビーム収束には適さないことがわかった。導電性コート、外部電極による電界効果を調べたが有意な効果は認められなかった。

(a)



Borosilicate glass  
(SiO<sub>2</sub>:80.9 %, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:12.7 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2.3%)

(b)



inner dia.:  $\phi$  0.5-2 mm

outer dia.:  $\phi$  1-500  $\mu\text{m}$

図4.2-1 ガラスキャピラリー作製の模式図と作製したキャピラリーの顕微鏡像。

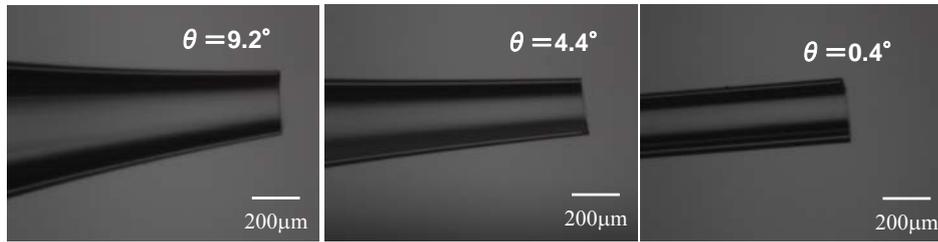


図4.2-2 テーパー角の異なるガラスキャピラリーの顕微鏡像.

キャピラリーの特性を評価するため、ビーム軸に対して位置・角度の4軸調整可能な精密駆動機構を開発し、東京大学タンデム加速器マイクロビームラインに設置した。これを用いて、キャピラリーの収束因子および出力ビームのエネルギー分布の評価を行った。

パイレックス製キャピラリーについて、6.4 MeV 窒素イオンの収束因子を測定したところ 5.7 であることがわかり、軽イオンの場合のような高い値は示さないことがわかった。図 4.2-3 は、ビーム入射角を変化させたときのビーム透過率の変化を測定した結果である。チルト角 $\pm 1.5\text{mrad}$ の幅を持つことがわかった。一方、透過ビームのエネルギースペクトルを測定したところ、上記チルト角の範囲ではエネルギー広がりはないことがわかった。またビームの広がり角を評価したところ、出力ビームの広がり角が小さくなっていることが判明した。

以上により、ガラスキャピラリーは窒素イオンに対してもいくらかのガイド効果を有するものの、目的とする $^{15}\text{N}$ ビームに対する収束因子が低い値しか示さないの核反应用マイクロビームの生成には適さないことがわかった。キャピラリーによるビーム収束は、キャピラリー内壁での帯電による局所場の形成と選択的前方散乱に起因していると考えられており、内壁を重元素でコートするか、または金属キャピラリーが作製できれば可能性があるとの結論に達した。一方で、キャピラリーをスリットとして利用すると、ビーム密度の向上とエミッタンスの抑制機能を持つことになる。

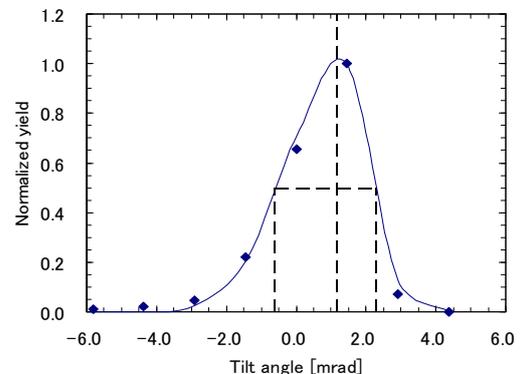


図4.2-3 ガラスキャピラリーの角度を変化させたときの $^{15}\text{N}$ ビームの透過率.

#### (1)-2 金属キャピラリー開発

ガラスキャピラリーの問題点は、ガラスの構成元素である Si と O が入射ビームである N と同程度の質量であること、また大電流ビームを入射するとガラスが融点を超え融解するため、電流量に上限があることである。この問題点を克服するため、金属製のキャピラリー開発を行った。

真空中での金属キャピラリーの成形は、Al, Cu, Au について試みたが、いずれも高温粘性が小さいためにガラスのようには行かずすぐに破断してしまい、成形できなかった。機械的なしぼり成形(スエージング)によって Al, Cu, Au のキャピラリーを試作した。試作したキャピラリーを酸処理と加熱処理により内面の平滑化を行った。図 4.2-4 はダイヤモンドワイヤーソーでキャピラリーを切断しその表面を観察した結果である。6min で最も平坦になることがわか

った。試作したキャピラリーを、まず 150-400keV の H および N イオンで収束因子の評価を行った。その結果、150keV と 400keV の H に対する収束因子はそれぞれ 4 と 9.2、N イオンに対する収束因子は 4.2 と 7.3 であることがわかった。さらに 6.4MeV の N イオンに対して収束因子を評価したところ、いずれも 1 であることがわかった。

金属キャピラリーは内壁の表面平滑化が困難なために十分な収束効果を得るに至っていない。

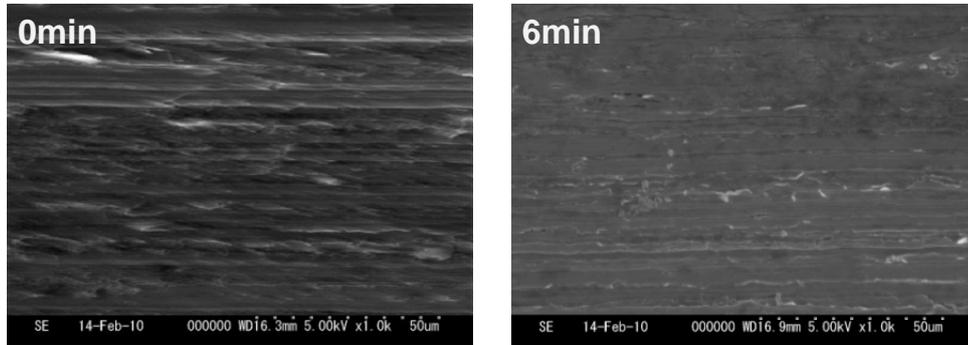


図4.2-4 成型法で作製した金属キャピラリー内面のエッチングによる変化.

## (2)研究成果の今後期待される効果

今後、ガラスキャピラリー外面に金属皮膜をアインツェルレンズ形状に成膜し、収束因子の向上を図る。また、平滑な内面コートによって金属キャピラリーの代替えとすることを検討する予定である。

キャピラリーの応用研究は世界的に拡大しつつあるが、多くは小電流の軽イオンまたは低エネルギーイオンであり、本研究のような大電流で高エネルギーの重イオンは例がない。その意味で本研究は先鞭をつけたと言える。なお、キャピラリーを出たイオンビームは、出口付近のテーパ角( $< 0.1^\circ$ )でしか広がらず、有効的にエミッタンスを低減させる機能を持つ。この点は他のレンズにない特長で、応用によっては重要なコリメータ機能を果たすことになる。

マイクロイオンビームは、材料解析分野だけでなく放射線治療など広い応用範囲を有しているが、一般に装置は巨大で高額の投資が必要となる。本研究のキャピラリー技術が簡易型装置として実用になることが期待される。特に、キャピラリーを使うことによってイオンビームを容易に空気中または液中に取り出せるという特長が有利と思われる。

### 4.3 三菱重工 岩村グループ

#### (1)研究実施内容及び成果

本研究グループでは、スパッタ法を利用した薄膜試料の作製と水素透過その場測定のための試料ホルダーの設計・製作、さらに製造現場での水素関連問題の調査を担当した。

##### (1)-1 試料ホルダー・駆動機構の設計と製作

水素吸蔵合金や化学プラント・原子炉構成材料では、金属が水素を吸収する際の構造変化やそれに伴う脆性が大きな問題となる。水素が金属中に透過する際のその場計測が求められてきた。そこで、本研究で開発される水素顕微鏡法を、実際の金属材料その場計測可能な試料ホルダーの設計・製作を行った。

キャピラリーを使ったタイプの計測には、図 4.3-1 に示す試料槽の設計・製作を行った。この装置は水素透過膜が水素を透過する状態において、水素密度 3 次元分布をその場計測可能な試料ステージである。水素は図 4.3-1 の左から右に水素を透過させる。温度をヒーターにより制御し、実際に利用される実条件と同じ条件を実現させる。試料ステージは、左のキャピラリーに向かって、直線導入器で接近させる。またステージ全体は絶縁管を介して電位フリーにし、pA メータを使って、グラウンドとステージ間に流れる電流を計測できるように設計した。

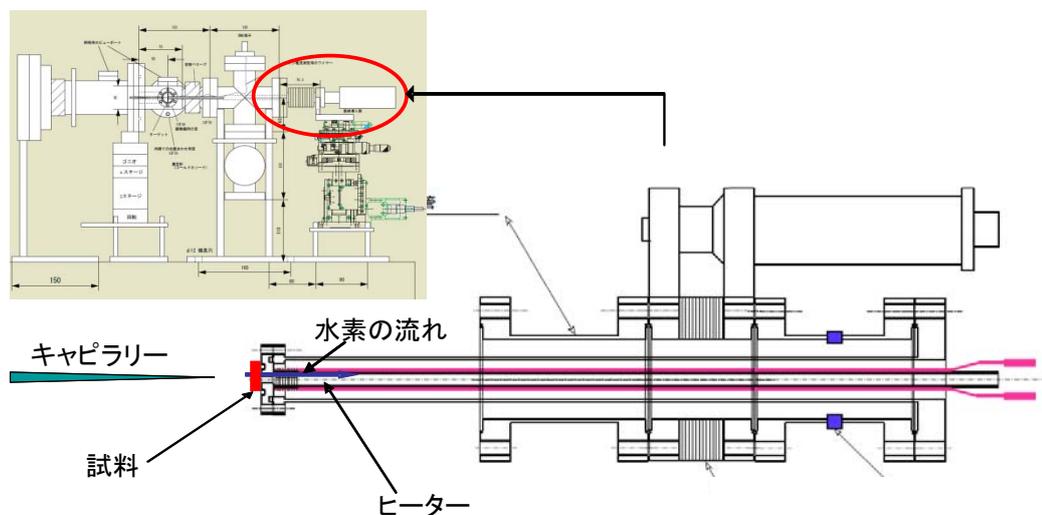


図4.3-1 水素透過その場測定用セットアップの模式図.

キャピラリを用いず、隔壁で大気圧計測を行う場合の試料槽の設計も基本的には同様だが、以下の点に注意を払い設計を行った。①計測精度向上のため、計測試料の水素ガス(大気圧)に曝されている厚さをできるだけ薄くすること、②試料の面分布を計測するためXYステージを動かすためできる限りコンパクトな設計とすること、③Pd 試料は水素吸蔵により格子間距離が広がり膨張するため、試料の押さえ部分に応力が発生するため、この点に充分注意した設計とすること。

#### (1)-2 重水素計測のためのイオン源・加速器の仕様検討

軽水素は窒素を用いた共鳴核反応で計測できる。さらに同位体効果等の研究をめざし、重水素へ拡張するために、適用可能な重水素の共鳴核反応の探索と、それに適合するイオン源・加速器の仕様の検討を行った。反応としては  ${}^2\text{d}({}^7\text{Li}, \gamma){}^9\text{Be}$  が、狭い共鳴反応を持っていることがわかり、核反応検出に適用できる可能性があったが、詳細に検討すると反応断面積が小さく十分な感度が得られないことが判明した。そこで、共鳴幅が 500keV 程度と幅の広い  $\text{D}-{}^3\text{He}$  反応を用いることで対応することとした。このとき、反応に伴って放出される陽子のエネルギーを分析することで深さ分解測定が可能になると見積もった。

#### (1)-3 水素透過試料の作成

本研究を実施する際に用いる深さおよび面内分解能評価用の試料や実試料の作成・提供は本グループで実施した。図 4.3-2 に、作製した埋め込み Y 金属細線および、埋め込み金属パターンの試料の模式図を示す。これらの試料を水素雰囲気中に曝露し、開発した水素顕微鏡法で水素の空間分布を測定したところ、図 4.3-2 で Y の部分にのみ水素が吸蔵されていることが明らかとなった。この試料を利用して、面内分解能評価を行った。これらはすべてマスクを作成し、Ar イオンスパッタ法によって作成した。

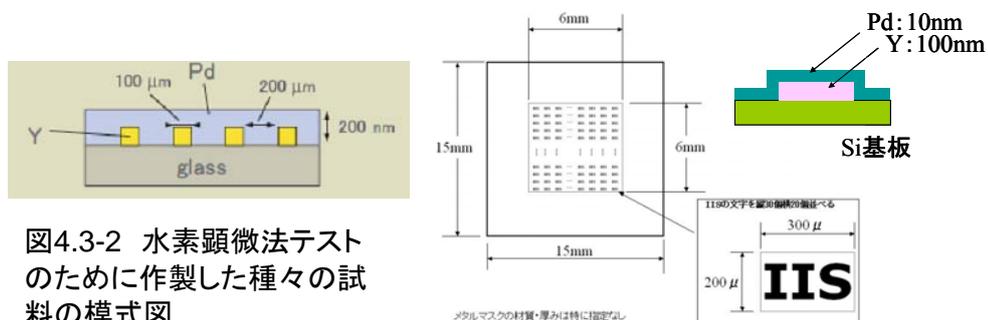


図4.3-2 水素顕微鏡法テストのために作製した種々の試料の模式図。

#### (1)-4 大気圧下での実条件材料の 3 次元水素密度計測

(1)で述べた手法で、水素透過材料の水素密度分布の計測を実施した。Pd 膜は 0.1mm 厚で水素が透過している部分は 3mm φ である。図 4.3-3(a)は、三菱重工で用いている Pd/CaO/Pd の多層膜と Pd 膜との水素透過状態での、水素の深さ分布を比較を示した図である。水素圧力は 0.5 気圧、温度 37°C で 3h 程度透過させた後のデータである。Pd/CaO/Pd 膜の場合、最表面の Pd 層での水素濃度(原子数比 H/Pd で表現)が低く、Pd 単体膜とは異なっていることが判明した。

図 4.3-3(b)は、透過時間が 1h と 19h の時の表面近傍の水素濃度分布を測定した図である。水素圧力は 1 気圧、温度は 37°C である。水素透過 1h 後には、表面付近に水素密度の低下が見られるのに対して、19h 後には均一な水素濃度になることがわかった。Pd 単体膜の実験では 3 時間程度の透過時間で表面付近の分布はほぼ定常になっていたが、Pd/CaO/Pd 膜の場合、定常に達するための時間がより長く必要であることが明らかとなった。

さらに今後、透過時間、圧力、温度等の実験条件を変えた測定を行い、CaO 酸化膜の水素透過に及ぼす影響と、定常状態に至るまでの様子を考察していく必要がある。

#### (1)-5 水素関連問題の調査

水素と材料に関する問題は、エネルギー・環境関連産業に数多く存在する。その中で早急に解決すべき水素関連問題に関する調査を行った。特に材料表面近傍の局所水素密度が鍵を握る現象を念頭に調査を進めた。

①原子炉燃料被覆管の水素脆化評価、②DLC(Diamond Like Carbon)中水素密度分布計測、③半導体デバイス等の薄膜界面水素密度分布、④水素吸蔵金属の水素脆化評価である。③については、すでに本研究チーム内で半導体関連企業と連携して研究が進められている。④については、岩村 G ならびに関場 G が試料の準備を行い、研究が展開されつつある。①については、問題の生じた材料の一部を切り出し、観測する可能性について検討中である。②の DLC は、トライボロジー性能が高く、エンジン部品、建機油圧機器、工具への応用やガスバリア性PETボトルなどにも使われており、含有する水素の密度や分布に機械特性などが大きく変わってしまうという問題がある。水素密度計測の要求は高く、関場 G で予備的な研究を開始した。

#### (2)研究成果の今後期待される効果

現状のマシントime配分という状況は適さず、問題が起こったときに直ちに測定できる専用加速器は必須と考える。さらに実際の製造現場その場で分析する要望は強く、将来的には小型かつ移動可能な加速器システムの開発も有効で、それによりさらに応用先は大きく広がると思われる。近年、イオンビームに限らず中性子やミュオンなど加速器を必要とするビーム解析法が発達し、小型で移動可能な加速への要望は高まりつつある。これらの分野との連携により加速器技術の開発が進み、製造現場でのその場測定が実現することを強く望む。

### 4.4 東京大学 松崎グループ

#### (1)研究実施内容及び成果

本プロジェクトで必要となる、6.4MeVの $^{15}\text{N}$ マイクロビーム及び、500keVの $^3\text{He}$ ビームを可能なかぎり大強度・高輝度で発生させるための加速器システムの構築が、本グループの課題である。

##### (1)-1 6.4MeVの高強度 $^{15}\text{N}$ マイクロビーム発生

[イオン源における、イオン引き出しの高効率化]

イオン引き出しの高効率化は、高輝度ビームの発生に直結する。ここでのポイントは、スパッタープロセスにおけるセシウム(Cs)イオンの集中化とイオン化効率の向上である。

$^{15}\text{N}$ ビームの発生のため、イオン源におけるターゲットとしては $\text{Ti}^{15}\text{N}$ とCを混合した固体カソードを用いた。Csスパッターにより、 $\text{C}^{15}\text{N}$ イオンを発生させ、タンデム加速器の荷電変換装

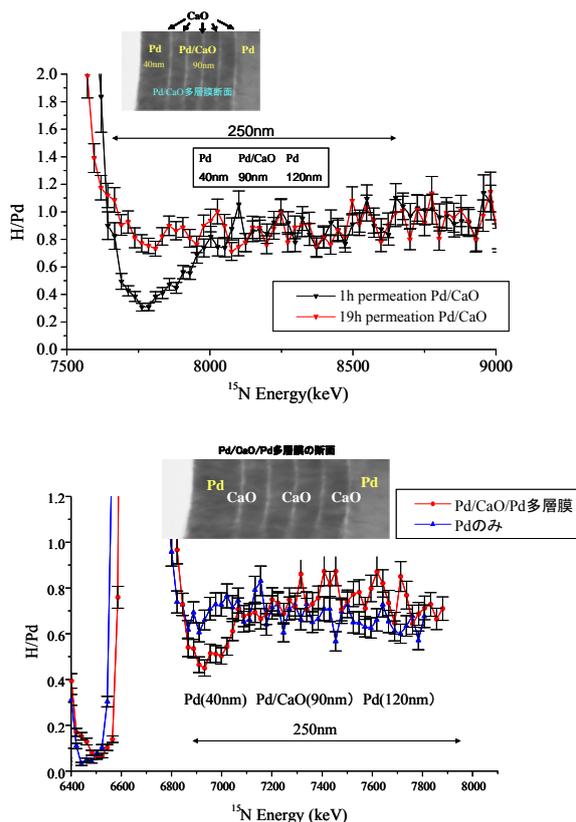


図4.3-3 三菱重工で用いられている多層膜Pdにおける、1気圧下での水素透過その場計測の結果。

置により,  $^{15}\text{N}^{2+}$ を得た. イオン源として, 新たに米国 NEC 社製の MC-SNICS 固体負イオン源を導入した. このシステムでは, 加熱された Cs リザーバーより Cs 蒸気が発生し, 加熱したアイオナイザー表面にてイオン化し  $\text{Cs}^+$ となる. アイオナイザーとターゲット表面には電位差が設けてあり, これにより  $\text{Cs}^+$ イオンが加速され, ターゲット表面に衝突する. 衝突の衝撃を受けたターゲット分子は, ターゲット表面を飛び出し, Cs と相互作用することによって負イオン化する.

Cs 蒸気を均質にアイオナイザーと接触させるための, Cs ディフューザーを備え, Cs のイオン化の効率が向上した. アイオナイザーの形状は, 従来のコーン型から球面型へ変更することによって,  $\text{Cs}^+$ イオンの集中化を高め, ターゲットのイオン化量およびイオン化効率双方を大幅に改善した.  $\text{Cs}^+$ イオンの収束に用いるレンズの幾何学的構造及び, 電位構成を改良した.

カソードポテンシャルとして,  $-6\text{kV}$ を選択した. また, ターゲットは, 内径  $1\text{mm}$  のアルミ円筒内に, 固体粉末をプレスして作成する. 図 4.4-1 にイオンカソードとアイオナイザーの模式図を示す. この図におけるターゲット面のアルミ円筒の縁からの距離(Tube length)を変化させてイオン発生の実験を行ったところ, Tube length を  $1\text{mm}$  以上取る事によって, イオン化効率が大幅に上昇することが観測された. 図 4.4-2 のその結果を示す. この効果は, ターゲット全面の円筒内空洞内に,  $\text{Cs}^+$ イオンが集中し, プラズマを形成することによって, 負イオンの引き出しが劇的に改善するからであると推測されるが, その詳細なメカニズムについては, 今後の研究課題として残された

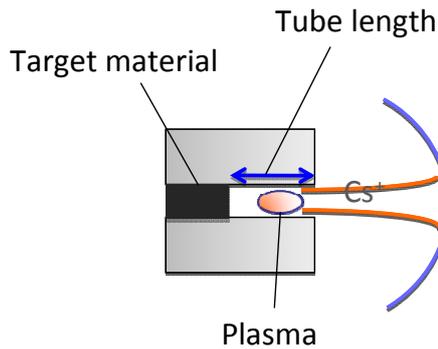


図4.4-1 改良型イオン源用Csアイオナイザーとカソード(ターゲット)の模式図.

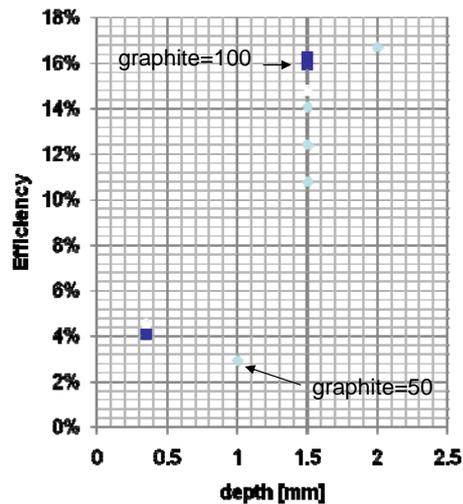


図4.4-2 イオン化効率のTube length依存性.

この負イオンは,  $\text{Cs}^+$ を加速させた電位差により, 逆方向に加速され, さらに下流側のエクストラクターにより, 引き出される. 本研究では, Cs 蒸気の均質化, アイオナイザー電極の形状, ターゲットポテンシャル,  $\text{Cs}^+$ イオンの集束レンズの最適化, さらに高品質なイオンを生成するための, イオン源全体としてのメンテナンスについて検討した. イオン源パフォーマンスの評価として, グラファイトターゲットによる, カーボンビームによる評価を行った.

#### [加速器チャージングの安定化]

東京大学タンデム加速器研究施設(MALT)における加速器は, ペレットチェーンと呼ばれる, 多数のステンレスペレットとアクリル接続部よりなるチェーン状の構造体に電荷を載せ, このチェーンをプーリーによってグラウンドとターミナル間でループ状に繋ぎ, モーターによってまわすことによってチャージングを行う. それぞれのペレットへのチャージングはインダクターとよばれる部分で誘導電荷を生成させて行う. インダクターへの電荷の供給は, 大容量直流電源を用いる. 本研究では, スムーズな回転を得るため, プーリーのアラインメントとペレットへのグリース塗布を行った. インダクターへの電源として, 従来よりもハイパワー(大きなカレントを取れるもの)のものを設置した. また, 耐スパークのために, 加速器タンク

下部のスパーク退避用のロッド位置を最適化した。さらに、スパーク時には、インダクター電源からインダクターへの電源ワイヤを通して電源にサージが流れこみ、電源を破損する事態が起きることがあったため、ワイヤの耐圧を大きくした。最終的には、実際の $^{15}\text{N}^{2+}$ の発生を行いながら、加速電圧の安定性を評価した。

#### [マイクロビームコースの構築]

マイクロビームコースを高エネルギー側の中央ラインに設け、望遠鏡を用いてアラインメントを行った。排気系としては、ビームスルー型イオンポンプ2台を設置し、さらにガス導入に備えてターボ分子ポンプを設置し、 $10^{-7}\text{Pa}$ の圧力を達成した。突発的なガス流入から加速管を守るため、2段の速断バルブを設置した。ビーム搬送用四重極電磁石を2台、ビーム調整用ビームプロファイルモニターを2カ所に設置し、ビームサイズのモニターを行った。ほぼ計算通りのビーム径が得られることを確認した。福谷 G、関場 G と連携を取りながら、実際にビームを通し、最適なレンズ配置、スリット条件を決定した。

#### [加速器システム制御インターフェースの開発]

加速器システム全体を制御する AccelNET システム(制御プログラム)を解析することにより、自動イオン源立ち上げプログラム、イオン源の安定化プログラムを作成した。また、加速器の状態を向上させるための、自動コンディショニングプログラムを作成した。これらのプログラムを、福谷 G および笠木 G の作成するプログラムと統合した。

#### (1)-2 500keV の $^3\text{He}$ ビーム発生

岩村 G、福谷 G と協力して仕様の検討・決定を行い、500kV シングルエンド静電加速器を導入し、ガスイオン源を利用して 500keV の  $^3\text{He}$  ビームの発生を行った。同加速用偏向電磁石、収束電磁石、振り分け電磁石の設計・開発を行った。

## 4.5 東北大学 笠木グループ

### (1)研究実施内容及び成果

本プロジェクトでは、核反応を利用した水素の検出を目的としている。核反応に伴って放出される  $\gamma$  線、 $\alpha$  線、p 粒子を効率よく検出する検出系を構築するのが本グループの役割である。研究項目として、検出器の開発、信号処理系の構築、バックグラウンドの低減がある。

#### (1)-1 検出器の開発

##### [ $\gamma$ 線検出器の開発]

軽水素検出のための核反応では 4.4MeV の  $\gamma$  線が放出される。この  $\gamma$  線を検出する検出器として、当初は大型  $\text{BaF}_2$  シンチレータ検出器の開発を行った。 $\text{BaF}_2$  は  $\gamma$  線の吸収係数や蛍光の時間応答などに優れている。具体的には、10本の  $\text{BaF}_2$  シンチレータを選別し、高速の光電子増倍管を整備し、分解能および時間応答のテストを行った。いずれの検出器も、目的とする 4.4 MeV のガンマ線に対して良好なレスポンスを示すことを確認した。しかしながら、実際のビームを用いて  $\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$  反応からの  $\gamma$  線計測を行い、同時にバックグラウンド強度の評価を行ったところ、予想よりも高いバックグラウンドが存在することが判明した。この原因を調べたところ、 $\text{BaF}_2$  シンチレータに含まれている自然放射能  $^{226}\text{Ra}$  からの放射線であることが判り、 $\text{BaF}_2$  検出器をそのまま適用することは高性能計測には不相当であると判断した。

$\text{BaF}_2$  に替わるシンチレータとして、 $\text{BiGeO}$  シンチレータを検討した。試験的に 3 インチシンチレータを導入し、バックグラウンドおよび信号に対する応答評価を行った。図 4.5-1 に  $\text{BG0}$  検出器の出力スペクトルを示す。(a)が窒素ビームを入射していないとき、(b)が水素を含む試料に窒素ビームを入射したときのスペクトルである。

12000-15000 チャンネルにビーム入射時にのみ観測される信号が見られ、これが核反応に伴って放出される 4.4MeV  $\gamma$  線に対応する。BaF<sub>2</sub> に比較してバックグラウンドは 1/10 程度であり、検出効率も充分と判断した。

さらに、核物理の分野で利用される大型 BGO シンチレータの性能テストを行った。ガンマ線源を使用しての分解能は、662 keV ガンマ線に対して 16.6%、1.33 MeV に対しては 12.9%と、前述の BGO 検出器と同程度の値を示し、バックグラウンドも同程度であることがわかった。

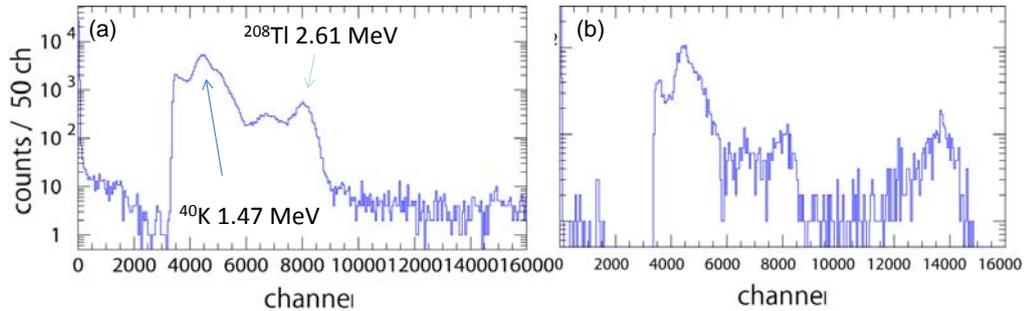


図4.5-1  $\gamma$  線スペクトルの測定結果.

その他の条件も総合的に考慮し、本プロジェクトでは BGO シンチレータを用いることとし、4 インチ 2 台、3 インチ 2 台のシンチレータを導入した。

#### [ $\alpha$ 線検出器の開発]

軽水素の核反応では、 $\alpha$  線が放出される。この  $\alpha$  線を検出する検出器として、特に角度分布を計測すること、さらにガス雰囲気中で利用することを念頭に、アニュラー型位置敏感型  $\alpha$  検出器の開発を行った。まず各種検出器の性能比較を行い、大口径 Si 検出器試験用の真空槽を整備した。多チャンネル検出器用計測回路系の整備を行い、アルファ線源を用いて性能試験を実施した。16 チャンネル中 12 チャンネルは、全く問題のないスペクトルを示しているが、他の 4 チャンネルはピークのテール部分が大きく完全に電荷を集めきれていないことが判った。

続いて、比較的高い温度の水素雰囲気中で  $\alpha$  線検出が可能な検出方法の検討を開始した。その候補として、YAP:Ce (Ce ドープの YAlO<sub>3</sub>) シンチレータを選定し、その荷電粒子に対するレスポンスの性能評価を実施した。<sup>241</sup>Am 線源からの 5.5 MeV  $\alpha$  粒子のスペクトルを、YAP:Ce シンチレータの温度をパラメータとして、光量とシンチレーション光の減衰時間を測定した。予備的観測結果では、YAP:Ce は、温度 20°C から 180°C の広範囲にわたりほとんど変化しない性能を示し、温度の高い領域での  $\alpha$  粒子計測カウンターとして有力な候補となることが判った。

水素雰囲気下での測定を考慮し、表面障壁型 (Au 電極/SiO<sub>2</sub>(P 型)/N 型 Si 基板) と、イオン注入型 (ORTEC U シリーズ) の 2 種類の検出器に関して、水素中での劣化をテストした。検出器に所定のバイアス電圧をかけ、3 週間にわたり 1 気圧の水素ガス中に設置した。表面障壁型検出器に関しては、最初の 1 週間はリーク電流のわずかな増加が見られたが、分解能の大きな劣化は観測されなかった。しかしながら、2 週目に入った頃から、リーク電流の顕著な増大が見られ、それに伴いノイズ起源による背景信号が増大することが判明した。一方、イオン注入型検出器は、3 週間以上にわたり目立った劣化は観測されず、水素雰囲気中でも通常と変わらずに使用可能であると判断した。

#### (1)-2 信号処理系の開発

核反応検出の検出感度は、検出器の立体角と検出効率で決まる。立体角を大きくす

るため、上述の通り複数の検出器を設置することとした。これに対応する信号処理系の開発を行った。

図 4.5-2 は 4 台の BGO シンチレータと RBS 用 SSD を駆動する際の信号処理ダイアグラムである。シンチレータの出力を分割してゲート信号を構成し、ADC のうち MCA でスペクトルを取得するように構築した。CAMAC のシステムを利用しており、スペクトル取得のソフトウェアは Linux 上に構成した。福谷 G と協力して、加速器パラメータを制御するソフトウェアおよび試料のパラメータを制御するソフトウェアと、通信システムを利用して統合し、核反応計測を一元的に遂行できるソフトウェアを完成させた。

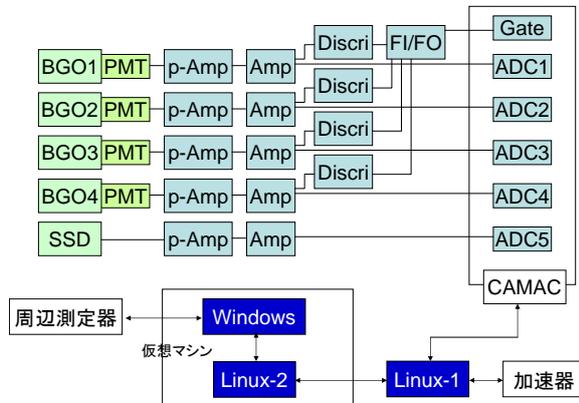


図4.5-2 信号処理系および測定ソフトウェアの概念図。

### (1)-3 バックグラウンドの低減

図 4.5-1(a)に示すように、ビーム off の時にも 4.4MeV に信号が観測される。これはバックグラウンド信号であり、この強度が測定感度を決める。バックグラウンドの起源について検討を行った結果、高エネルギー宇宙線ミュオン、2 次  $\gamma$  線、低エネルギー  $\gamma$  線のパイルアップ、の可能性があったことがわかった。宇宙線ミュオンは検出器を透過して蛍光を発することが知られている。このため、図 4.5-3 に示すようにシンチレータ上部にもう 1 台のプラスチックシンチレータを設置し、同時測定を行うと、核反応起源の信号は同時計測されないのに対して、宇宙線ミュオン起源の信号は同時計測されることになる。同期信号を排除したところ、バックグラウンドがおよそ 30% 低減されることがわかった。

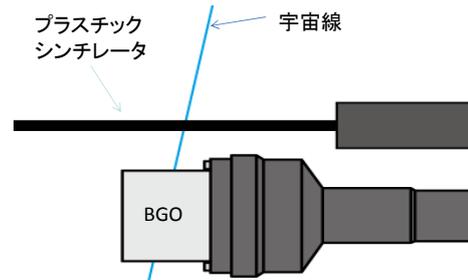


図4.5-3 バックグラウンド低減のためのアンチコインシデンス測定の様式図。

2 次  $\gamma$  線と低エネルギー  $\gamma$  線のパイルアップは、同期計測では取り除くことができない。このため、シンチレータを鉛シールドすることでバックグラウンドの低減をはかった。鉛の  $\gamma$  線に対する吸収係数を考慮し、100mm の鉛で覆ったところ、55% のバックグラウンド低減に成功した。

### (1)-4 角度分布の検討

本研究で用いる核反応は  $^{16}\text{O}$  の複合核を経由し、それぞれの核のスピンとパリティは、



である。スピンの選択性のため、反応生成物である  $\alpha$  粒子は放出角度分を持つことが期待される。H のスピンの偏極している場合に、角度分布から偏極度を観測する可能性について理論的考察を行ったところ、期待した非対称度が得られないことが判明した。福谷 G と協力してスピン偏極水素に関する測定を進めることを考えていたが、この計画では行わないこととした。

#### 4.6 筑波大学 関場グループ

計画当初、福谷 G の CREST 特任助教であった関場が、筑波大に転出することに伴い、新たに関場グループとして研究に参画することとなった。引き続き福谷 G と協力して水素顕微鏡法の開発を行うとともに、金属ガラスや水素吸蔵合金薄膜試料の作製、核反応検出に加えてラザフォード後方散乱計測による薄膜試料の組成分析などを担当した。

##### (1) 研究実施内容及び成果

(1)-1 ビーム収束のための光学系の解析と開発  
 隔膜を利用した水素顕微鏡の開発のため、福谷 G と協力してビームライン光学系の軌道計算およびエミッタンス図解析を行い、四重極電磁石の手前にφ2 mm のアパーチャーを挿入して球面収差を抑制し、約 30 μm のビーム径を達成した。

##### (1)-2 精密試料移動機構の開発

ガス雰囲気下で核反応測定を行う際、入射室水素イオンはガスによるエネルギー損失を受ける。試料中の水素分布を正しく測定するには、ガスの厚みが常に一定になるよう、SiN 隔膜と試料表面の間の距離を短くかつ試料位置に依らずに一定にすることが求められる。試料交換時や、面内分布を調べるために面内方向で試料を動かしたとき、SiN 膜と試料表面の距離が変化しない試料移動機構の開発を行った。図 4.6-1 にその模式図を示す。三角形に配置した 3 つのベアリングボールで試料ホルダーを支持し、SiN 膜ホルダーの平滑な面の上で転がせるようになっている。この機構により SiN 膜と試料表面の距離を再現性よく 0.1 mm に保つことができるようになった。

(1)-3 金属ガラス破断面の 3 次元水素分布測定  
 金属ガラスは高硬度材料として知られ注目されているが、疲労破壊極限が低いという問題がある。疲労破壊には水素が関与していると言われているが、その直接の実験証拠はない。そこで、 $Zr_{50}Cu_{37}Al_{10}Pd_3$  および  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  の 2 種類の金属ガラス試料(それぞれ Pd 有試料および Pd 無試料とよぶ)について、疲労破壊断面の水素分布計測を行った。試料は東北大学金属材料研究所の横山氏から提供されたものである。

図 4.6-2 の(a)(e)は試料表面の光学顕微鏡写真を示しており、それぞれの試料における破

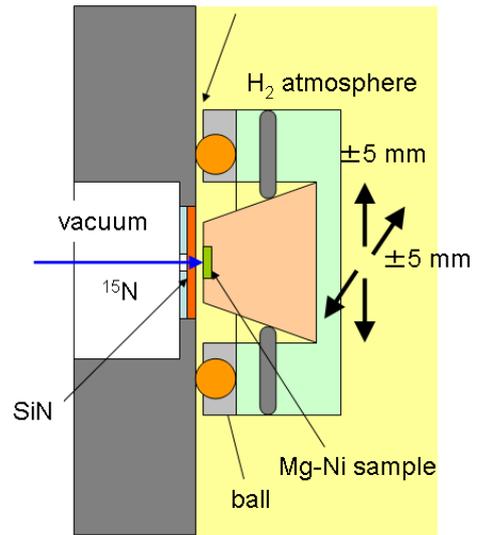


図4.6-1 ガス中雰囲気測定用試料移動機構の模式図。

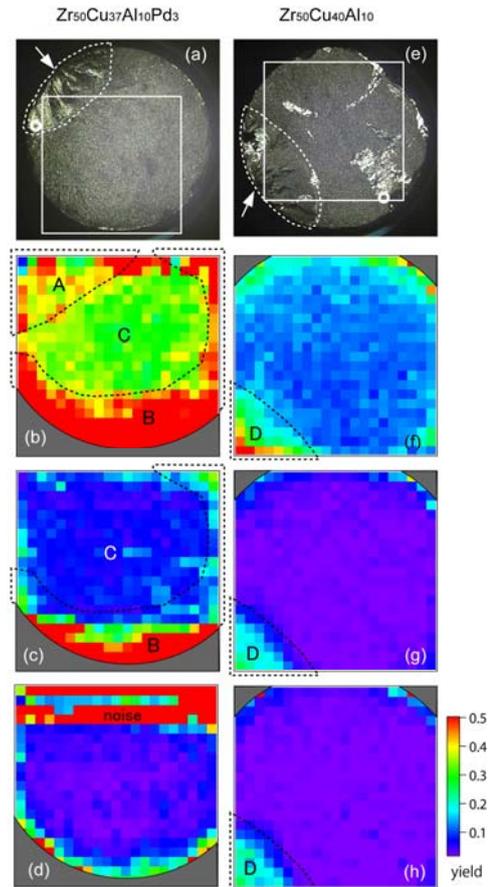


図4.6-2 金属ガラス破断面の核反応による水素濃度測定結果。

断の始まった部分が白い点線で示されている。白い実線は実際に核反応法でマッピングを行った領域である。光学顕微鏡像の下には3つの異なる深さ(～2.5 nm, ～8 nm, ～20 nm)における核反応法による水素濃度の結果を示してある。最表面の結果 4.6-2(b)と(f)を見ると、破断の始まった領域 A と D で他の領域より水素濃度が高いことが分かる。2つの試料間の顕著な違いとして、深さ依存性が挙げられる。Pd 有試料では最表面でのみ破断領域の高水素濃度が観察され、表面下では関係のない B と示された領域で高い水素量が観察されている。一方 Pd 無試料ではどの深さでも一貫して破断領域でのみ高い水素濃度が観察されている。これらの実験結果をどのように説明するかは今後の課題である。しかし水素脆性に関する試料についてナノメートルの深さ分解能で水素分布の有意な違いを示したのは本研究が初めてであり、脆化と金属組成の関係について今後の進展が期待される。

#### (1)-4 水素吸蔵合金薄膜の劣化メカニズムに関する研究

本グループが筑波大学に移転後、東京大学 MALT での NRA 開発と並行して、筑波大学 1 MV タンデントロン加速器を用いたラザフォード後方散乱(RBS)および弾性反跳粒子検出法(ERDA)の開発を進めてきた。これらはクーロンポテンシャルを用いた粒子の散乱および反跳を用いるイオンビーム分析法の一種であり、ERDAは深さ分解能は悪いが NRA と相補的な水素分析手法である。表面科学への応用をにらんで測定槽とロードロックチェンバーを、超高真空仕様の真空槽として開発した。この装置で水素吸蔵合金薄膜に関する予備的な研究を行い、その試料について水素顕微鏡による研究を行った。

Mg-Ni 合金は水素吸蔵合金として知られ、応用上も重要な材料として研究が進められている。また水素化されると透明となり、脱水素化すると金属光沢に戻るという性質から調光ミラーとしての応用が期待される材料である。しかし、水素の出し入れを繰り返すことで材料特性が劣化することが大きな問題となっている。しかし、その劣化メカニズムは未解明であった。そこで、劣化前後の構造と水素吸収特性を測定することで劣化メカニズムの解明を行った。試料はアモルファスカーボン上にスパッタ成膜した  $Mg_4Ni$  ( $t = 40$  nm) に触媒層として Pd ( $t = 5$  nm) を載せたものである。図 4.6-3 にこの試料について測定した RBS と ERDA のスペクトルを示す。劣化前後比較から、水素の吸収・放出を繰り返すことで  $Mg_2Ni$  という金属間化合物が形成され、余剰の Mg が析出して Pd 触媒層の下に安定な MgO 層を形成することが分かった。MgO が水素の拡散を著しく抑制することが劣化の要因と考えられる。

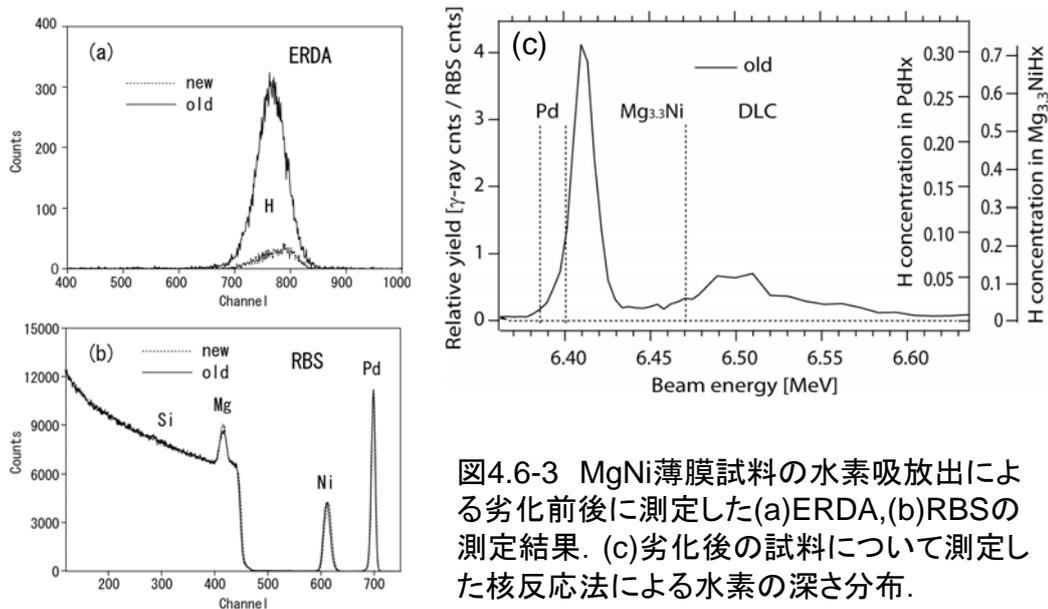


図4.6-3 MgNi薄膜試料の水素吸放出による劣化前後に測定した(a)ERDA,(b)RBSの測定結果. (c)劣化後の試料について測定した核反応法による水素の深さ分布.

一方、図 4.6-3(a)(b)に見られるように、ERDA により劣化後の試料中には大量の水素が含まれていることが分かった。しかし ERDA の典型的な深さ分解能は < 100 nm であるため、膜厚 40 nm の試料中のどこに水素が存在するのかわからない。水素顕微鏡により水素の深さ分布を測定した結果を図 4.6-3(c)に示す。この結果から、Pd 触媒層の直下の薄い領域に水素濃度の極大が存在することが判明した。このことは析出した Mg 層に  $MgH_2$  が形成されていることを意味している。 $MgH_2$  も  $MgO$  と同様に安定な物質であり、水素の拡散を抑制していると考えられる。

#### (1)-5 水素吸蔵材料の水素雰囲気中その場測定

近年、水素吸蔵合金を層状の超格子構造にすることで、水素の吸放出温度や吸蔵量が制御できる可能性が指摘され、注目を集めている。光学的な測定により水素吸収過程をモニターする試みがなされているが、吸収水素量を直接観測していないためメカニズムや解釈には疑問が残されている。また、この考えをさらに発展させ、面内に構造・組成の異なる層状吸蔵合金膜を製膜し、面内の水素吸蔵特性分布を測定すれば、さまざまな構造に対する特性がひとつの試料で観測可能になる。本研究では、近年注目を集める  $MgNi$  および  $MgTi$  系水素吸蔵合金について、層状超格子構造を作製し、その水素吸収過程のその場観測を行った。

図 4.6-4 に今回作製した試料の模式図を示す。10 mm の長さの短冊状の基板において、片側が Mg : 100 %、もう片側が Ni : 100 % の組成となっており、その間は連続的に Mg と Ni の比が変化する。膜厚に傾斜をつけながら Mg と Ni を交互に 125 回成膜した多層膜となっている。各層のもっとも厚い部分は 0.6 nm である。図 4.6-5 にこの試料を 100 hPa の水素圧、室温中で測定した結果を示す。

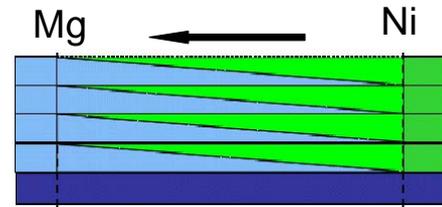


図4.6-4 MgNi積層膜試料の模式図。

同時に測定したRBSも示す。短冊状の試料上で 6 点、等間隔で水素濃度を観察した。測定位置をずらしていくと Mg:Ni の組成比は直線的に変化する一方、合金中の Mg の比率がある閾値を超えると水素濃度は急激に増加している。合金の水素吸蔵特性は組成に対して非線形に振舞うことが明らかになった。

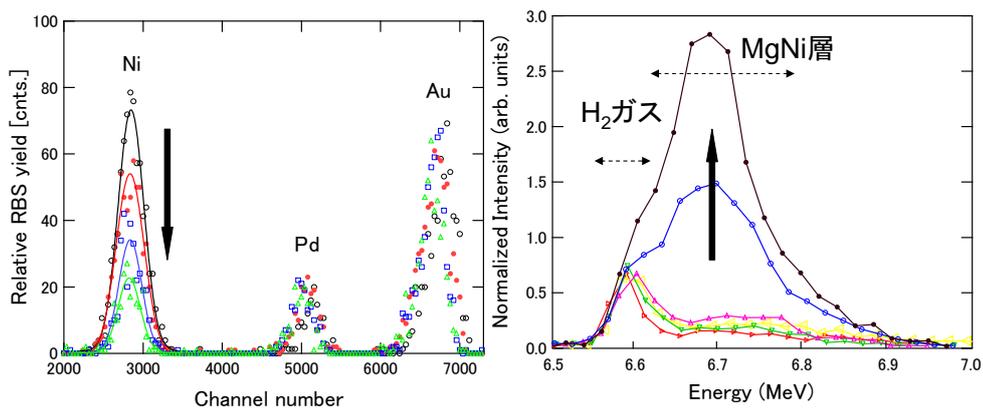


図4.6-5 MgNi積層膜について、水素ガス雰囲気中で位置を変化させながら測定した、RBSスペクトルと水素顕微法による水素深さ分布測定結果。

(2)研究成果の今後期待される効果

固体試料の表面極近傍で水素の 3 次元マッピングができるようになったことで、鉄鋼材料の水素脆性の研究において高い定量性与えることができ、今後の需要が期待される。また、水素吸蔵材料探索においては本開発によりはじめてコンビナトリアル手法が可能となったため、その方面でも需要が期待される。

## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 3 件、国際(欧文)誌 21 件)

1. D. Sekiba, H. Yonemura, T. Nebiki, S. Ogura, M. Wilde, M. Matsumoto, T. Okano, J. Kasagi, T. Narusawa, S. Kuribayashi, Y. Iwamura, T. Ito, H. Matsuzaki, K. Fukutani, Development and Application of Micro-beam Nuclear Reaction Analysis for Observation of Hydrogen Distribution, *J. Vac. Soc. Jpn.* 50 (2007) 574-578.
2. M. Fukuoka, M. Okada, M. Matsumoto, S. Ogura, K. Fukutani, T. Kasai, Location of Hydrogen Adsorbed on Rh(111) Studied by Low-Energy Electron Diffraction and Nuclear Reaction Analysis, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 235434.
3. K. Fukutani, S. Ogura, M. Wilde, M. Matsumoto, Doppler analysis of hydrogen motion on Pt(111)-Sn surface alloys using the  $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \alpha \gamma)^{12}\text{C}$  nuclear reaction, *Nucl. Instrum. Meth. B* 261 (2007) 494.
4. S. Iwata, Y. Sato, K. Nakai, S. Ogura, T. Okano, M. Namura, A. Kasuya, K. Tohji, K. Fukutani, Novel method to evaluate the carbon network of single-walled carbon nanotubes by hydrogen physisorption, *J. Phys. Chem. C Lett.* 111 (2007) 14937-14941.
5. S. Fujieda, M. Terai, M. Saitoh, A. Toda, Y. Miura, Z. Liu, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, M. Wilde, K. Fukutani, Bias Temperature Instability Characterization of Advanced Gate Stacks in: *Silicon Nitride, Silicon Dioxide, and Emerging Dielectrics 9*, R. E. Sah et al., Editors, ECS Transactions, Volume 6, Issue 3 (2007) 185-202, The Electrochemical Society, Pennington, NJ.
6. Z. Liu, S. Fujieda, F. Hayashi, M. Shimizu, M. Nakata, H. Ishigaki, M. Wilde, K. Fukutani, Influence of hydrogen permeability of liner nitride film on program/erase endurance of split-gate type FLASH EEPROMS, *IEEE Proceedings of IRPS 2007*, 190-196.
7. D. Sekiba, H. Yonemura, T. Nebiki, M. Wilde, S. Ogura, H. Yamashita, M. Matsumoto, J. Kasagi, Y. Iwamura, T. Itoh, H. Matsuzaki, T. Narusawa, K. Fukutani, Development of micro beam NRA for 3D-mapping of hydrogen distribution in solids; application of tapered glass capillary to 6 MeV  $^{15}\text{N}$  ion, *Nucl. Instrum. Meth. B* 266 (2008) 4027.
8. T. Nebiki, D. Sekiba, H. Yonemura, M. Wilde, S. Ogura, H. Yamashita, M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano, J. Kasagi, Y. Iwamura, T. Itoh, S. Kuribayashi, H. Matsuzaki and T. Narusawa, Taper angle dependence of the focusing effect of high energy heavy ion beams by glass capillaries, *Nucl. Instrum. Methods B* 266 (2008) 1324.
9. M. Wilde, K. Fukutani, M. Naschitzki, H.-J. Freund,

- Hydrogen absorption in oxide-supported palladium nanocrystals, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 113412.
10. M. Wilde, K. Fukutani,  
Penetration mechanism of surface adsorbed hydrogen atoms into bulk metals: Experiment and model, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 115411.
  11. Z. Liu, S. Ito, M. Wilde, K. Fukutani, I. Hirozawa, T. Koganezawa,  
A hydrogen storage layer on the surface of silicon nitride film, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 192115.
  12. Z. Liu, T. Saito, T. Matsuda, K. Ando, S. Ito, M. Wilde, K. Fukutani,  
Hydrogen distribution in oxide-nitride-oxide stacks and correlation with data retention of MONOS memories, *IEEE Proceedings of IRPS 2008*, 705-706.
  13. H. Yonemura, D. Sekiba, Y. Kitaoka, S. Ogura, M. Wilde, T. Narusawa, T. Nebiki, Y. Iwamura, T. Ito, H. Matsuzaki, K. Fukutani,  
Development of  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha \gamma)^{12}\text{C}$  Nuclear Reaction Analysis Method at Atmosphere with Glass Capillary, *J. Vac. Soc. Jpn.* 52 (2009) 145.
  14. Y. Toriyabe, E. Yoshida and J. Kasagi,  
Temperature dependence of  $\text{YAlO}_3(\text{Ce})$  scintillation response for alpha-ray excitation, *Nucl. Instrum. and Meth. A* 611 (2009) 69 -75.
  15. T. Sugimoto, T. Okano, K. Fukutani,  
Problem of Gas Dose with Micro-Capillary Array, *J. Vac. Soc. Jpn.* 52 (2009) 141.
  16. D. Sekiba, M. Horikoshi, S. Abe, S. Ishii,  
Mg segregation in Mg-rich Mg-Ni switchable mirror studied by Rutherford backscattering, elastic recoil detection analysis, and nuclear reaction analysis, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 114912.
  17. Z. Liu, S. Ito, T. Ide, M. Nakata, H. Ishigaki, M. Makabe, M. Wilde, K. Fukutani, H. Mitoh, Y. Kamigaki,  
Indications for an ideal interface structure of oxynitride tunnel dielectrics, *Proceedings of IEEE 47th Annual International Reliability Physics Symposium 2009*, 902-906.
  18. Z. Liu, H. Ishigaki, S. Ito, T. Ide, M. Makabe, M. Wilde, K. Fukutani, M. Kimura, V. A. Miha, H. Yoshikawa,  
Correlation of electrical properties with interface structures of CVD oxide-based oxynitride tunnel dielectrics, *IEEE Proceedings of IIRW 2009*, 145-147.
  19. Y. Toriyabe and J. Kasagi,  
Development of New Detector System for Charged Particle Emission, *Proceedings of 14th International Conference on Condensed Matter Nuclear Science ICCF14 Vol. 1* (2009) 310.
  20. Y. Yokoyama, M. Koizumi, H. Matsuzaki, Y. Miyairi, N. Ohkouchi,  
Developing ultra small-scale radiocarbon sample measurement at the University of Tokyo, *Radiocarbon* 52 (2010) 310-318.
  21. Z. Liu, S. Ito, S. Hiroshima, S. Koyama, M. Makabe, M. Wilde, K. Fukutani,  
Mobile and stable hydrogen species in the interface layer between poly silicon and gate oxynitride, *IEEE Proceedings of IRPS 2010*, 417-423.

22. D. Sekiba, H. Yonemura, S. Ogura, Y. Kitaoka, Y. Yokoyama, H. Matsuzaki, T. Narusawa, K. Fukutani, Development of site-specific NRA for hydrogen mapping: observation of fatigue-fractured surface, of glassy alloys, Nucl. Instr. Meth. B 269, 627-631 (2011).
23. K. Niki, M. Fujiwara, Y. Motoshima, T. Kawauchi, K. Fukutani, Laser-induced fluorescence of hydrogen via the  $E, F^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_g^+$  transition: rotational-state-dependent collisional quenching, Chem. Phys. Lett. 504 (2011) 136-141.
24. H. Yonemura, Y. Kitaoka, D. Sekiba, H. Matsuzaki, S. Ogura, M. Matsumoto, Y. Iwamura, T. Ito, T. Narusawa, K. Fukutani, Hydrogen depth profiling in an atmospheric pressure, Nucl. Instr. Meth. B 632-635 (2011).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 福谷克之,  
表面水素とサブサーフェイス水素:バルクへの吸収と表面反応における役割, J. Vac. Soc. Jpn. 53 (2010) 271-279.
2. 福谷克之,  
材料と水素—核反応を利用した水素の深さ分布計測法, 真空ジャーナル 128 (2010) 6.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

①招待講演 (国内会議 12 件、国際会議 7 件)

1. K. Fukutani,  
Hydrogen-surface interaction –experimental approach, Plenary lecture of the 7th DLSU-OU Science Research Workshop, Manila, 2006.08.09.
2. K. Fukutani,  
Near-surface dynamics of hydrogen investigated by the  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha \gamma)^{12}\text{C}$  nuclear reaction, 19th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, Fort Worth, USA, 2006.08.23.
3. 福谷克之,  
核反応を用いた水素の顕微法—固体における3次元分布と量子状態を探る,  
応用物理学学会シンポジウム, 立命館大学, 2006.08.29.
4. 関場大一郎, 福谷克之,  
マイクロイオンビーム核反応法による材料中の水素分布解析, 日本真空協会 四国研究例会マイクロ/ナノイオンビームの生成と応用, 高知会館, 2006.11.24.
5. 関場大一郎, 米村博樹, 根引拓也, Markus Wilde, 小倉正平, 山下博, 松本益明, 福谷克之, 岡野達雄, 笠木治郎太, 成沢忠, 岩村康弘, 伊藤岳彦, 栗林志頭真, 松崎浩之,  
キャピラリーを用いた  $^{15}\text{N}$  イオンのマイクロビーム化と固体中水素分布の 3 次元計測, 応用物理学会 薄膜表面物理分科会 イオンビームによる表面・界面解析, 岡山理科大学, 2006.12.8.
6. 福谷克之,  
材料中の水素を測る, 真空協会産業部会定例会, 東京, 2007.1.18.
7. 福谷克之,  
核反応法で見る水素の表面ダイナミクス, 東京工業大学理学研究流動機構シンポジウム「元素の個性—どう見るか, どうつくるか, どう使うか」, 東京, 2007.11.29.

8. M. Wilde,  
High-resolution depth profiling of absorbed hydrogen in palladium nanocrystals, 20th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry (CAARI 2008), Fort Worth, Texas, USA, 2008.8.10-15.
9. 成沢忠,  
ガラスキャピラリーによる高速イオンビームの細束化, 原子力学会年会 秋の企画セッション, 高知工科大学, 2008.9.5.
10. 福谷克之,  
核反応法による水素の“その場”観測, イオンビーム科学が拓く学際研究, つくば, 2009.3.16.
11. 福谷克之,  
表面・サブサーフェスにおける水素の電子状態とダイナミクスー超低速ミュオンへの期待, 日本物理学会シンポジウム, 立教大学, 2009.3.27.
12. K. Fukutani,  
Hydrogen molecules on solid surfaces: ortho-para conversion in static and dynamic schemes, The 11th ISSP International Symposium (ISSP-11) on Hydrogen and Water in Condensed Matter Physics, Chiba, Japan, 2009.10.16.
13. 福谷克之,  
Pd 膜, Pd クラスタ, Pd 単結晶への水素吸収と水素化過程, 金属ー水素系核現象に関するワークショップ, 東北大, 2009.12.17.
14. 福谷克之,  
核反応による水素のナノスケール3次元分布計測, 日本真空協会ー表面科学会合同講演会, 名古屋, 2010.02.05.
15. 福谷克之,  
水素の核反応検出: 超高真空から大気圧まで, 第 23 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 東京大学, 2010.7.3.
16. M. Wilde,  
Surface/subsurface transitions of hydrogen on metallic single crystals and nanoparticles, 6th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2010), Paris, France, 2010.7.5.
17. K. Fukutani,  
Application of glass and metal capillaries to an N ion beam at 6 MeV, The third international workshop on Interaction of Ions with Insulators (WIII2010), Narita, Japan, 2010.09.05.
18. Markus Wilde  
Elucidating Hydrogen Absorption at Metal Surfaces and Nanocrystals by  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha \gamma)^{12}\text{C}$  Nuclear Reaction Analysis, 第 1 1 回「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会, 2010.12.03.
19. K. Fukutani  
Spin conversion and catalytic reaction of hydrogen at surfaces, IMSS symposium '10 -Prospects of quantum beam sciences at IMSS, Tsukuba, 2010.12.08.

②口頭発表 (国内会議 16 件、国際会議 17 件)

1. 関場大一郎, Markus Wilde, 小倉正平, 山下博, 松本益明, 福谷克之, 岡野達雄, 米村博樹, 笠木治郎太, 根引拓也, 成沢忠, 岩村康弘, 伊藤岳彦, 栗林志頭真, 松崎浩之,  
共鳴核反応法を用いた水素顕微鏡の開発, 日本物理学会秋季大会, 千葉大学西千葉キャンパス, 2006.9.25.
2. 根引拓也, 関場大一郎, 米村博樹, 小倉正平, マーカスヴィルデ, 松本益明, 岡野達雄, 笠木治郎太, 成沢忠, 栗林志頭真, 岩村康弘, 伊藤岳彦, 松崎浩之, 福谷克之,  
ガラスキャピラリー収束イオンビームによる3次元水素分析法の開発, 第54回応用物理学会, 2007.3.28.
3. Z. Liu, S. Fujieda, F. Hayashi, M. Shimizu, M. Nakata, H. Ishigaki, M. Wilde, K. Fukutani,  
Influence of Hydrogen Permeability of Liner Nitride Film on P/E Endurance of Split-gate Type FLASH EEPROMs, IRPS 2007 IEEE 07CH37867 45th Annual International Reliability Physics Symposium, Phoenix, USA, 2007.4.15.
4. S. Fujieda, M. Terai, M. Saitoh, A. Toda, Y. Miura, Z. Liu, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, M. Wilde, K. Fukutani,  
Bias Temperature Instability Characterization of Advanced Gate Stacks, 211th ECS Meeting, Chicago, Illinois, USA, 2007.5.8.
5. M. Wilde, K. Fukutani, M. Naschitzki, H.-J. Freund,  
Quantitative coverage and thermal stability of OH groups on ultra-thin aluminum oxide on NiAl(110) after hydroxylation with aluminium, 17th International Vacuum Congress & 13th International Conference on Surface Science & ICN+T 2007, Stockholm, 2007.7.
6. 鍛先秀三, 石田孝司, 石川貴嗣, 岡田康友紀, 小野寺義人, 笠木治郎太, 清水肇, 鈴木耕拓, 縄健一, 橋本亮, 宮原房史, 望月恵一, 山崎寛仁,  
電子ビームによる大型 BSO 単結晶のエネルギー応答性の測定, 日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学, 2007.9.22.
7. T. Nebiki, D. Sekiba, H. Yonemura, M. Wilde, S. Ogura, H. Yamashita, M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okanob, J. Kasagi, Y. Iwamura, T. Itoh, S. Kuribayashi, H. Matsuzaki, T. Narusawa,  
Taper angle dependence of the focusing effect of high energy heavy ion beams by glass capillaries, 18th International Conference on Ion Beam Analysis, Hyderabad, India, 2007.9.23.
8. D. Sekiba, H. Yonemura, T. Nebiki, S. Ogura, M. Wilde, M. Matsumoto, T. Okano, J. Kasagi, T. Narusawa, S. Kuribayashi, Y. Iwamura, T. Ito, H. Matsuzaki, K. Fukutani,  
Micro-beam NRA for 3D mapping of hydrogen distribution in solids, 18th International Conference on Ion Beam Analysis, Hyderabad, India, 2007.9.23.
9. M. Wilde, K. Fukutani,  
Hydrogen Absorption in Well-Defined Palladium Nanocrystals Studied by Grazing-Incidence  $^1\text{H}$  ( $^{15}\text{N}, \alpha\gamma$ )  $^{12}\text{C}$  Nuclear Reaction Analysis, 応用物理学会 薄膜表面物理分科会 第 8 回イオンビームによる表面・界面解析特別研究会仙台, 2007.12.7.
10. T. Narusawa,  
On the use of glass capillary optics for micro ion beam formation and its application, China-Korea Seminar on Thin Films.

11. 関場大一郎, 米村博樹, 根引拓也, マーカス・ヴィルデ, 小倉正平, 松本益明, 岡野達雄, 笠木治郎太, 成沢忠, 岩村康弘, 伊藤岳彦, 松崎浩之, 福谷克之, 共鳴核反応法を用いた水素顕微鏡の開発 II, 日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 2008.3.23.
12. 関場大一郎, 米村博樹, 根引拓也, 小倉正平, マーカスヴィルデ, 松本益明, 岡野達雄, 笠木治郎太, 成沢忠, 栗林志頭真, 岩村康弘, 伊藤岳彦, 松崎浩之, 福谷克之, ガラスキャピラリーによるビーム収束と水素分析用共鳴核反応法の開発, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学理工学部, 2008.3.29.
13. Z. Liu, T. Saito, T. Matsuda, K. Ando, S. Ito, M. Wilde, K. Fukutani, Hydrogen Distribution in Oxide-Nitride-Oxide Stacks and Correlation with Data Retention of MONOS Memories, IRPS 2008, IEEE 46th Annual International Reliability Physics Symposium, Phoenix, Arizona, USA, 2008.4.27-5.1.
14. T. Narusawa, On the use of glass capillary optics in PIXE measurements, BioPIXE-6, Richland, WA, USA, 2008.6.17.
15. H. Yonemura, D. Sekiba, Y. Kitaoka, S. Ogura, M. Wilde, K. Fukutani, T. Narusawa, T. Nebiki, Y. Iwamura, T. Itoh, H. Matsuzaki, Transmission of  $^{15}\text{N}$  at 6 MeV through glass capillaries, Work shop of Ion - Insulator Interaction: WII08, Nagano, 2008.9.7.
16. H. Matsuzaki, C. Nakano, Y. Miyairi, Y.S. Tsuchiya, S. Ito, A. Moita, Y. Matsushia, T. Aze, K. Horiuchi, Status report on MALT AMS facility, The 11th international conference on Accelerator Mass Spectrometry, Rome, Italy, 2008.9.14.
17. 北岡勇太, 成沢忠, 関場大一郎, 福谷克之, 核反応法を用いたPd/Y箔の水素分布解析, 応物春の年会, 2009.3.
18. Z. Liu, S. Ito, T. Ide, M. Nakata, H. Ishigaki, M. Makabe, M. Wilde, K. Fukutani, H. Mitoh, Y. Kamigaki, Indications for an Ideal Interface Structure of Oxynitride Tunnel Dielectrics IRPS 2009, IEEE 47th Annual International Reliability Physics Symposium, Montreal, Quebec, Canada, 2009.4.26-30.
19. 堀越真人, 阿部知, 関場大一郎, 劣化  $\text{Mg}_{3.5}\text{Ni}$  系調光ミラーの RBS 及び NRA 測定, 日本金属学会秋季大会, 京都大学, 2009.9.15.
20. M. Wilde, K. Fukutani, Evidence for hydrogen absorption in oxide-supported Pt nanoclusters, 日本物理学会, 熊本大学, 2009.9.28.
21. 北岡勇太, 成沢忠, 関場大一郎, 福谷克之, 核反応法を用いた金属中の水素分布解析, 材料科学会 四国支部講演会, 愛媛大学, 2009.10.
22. Y. Iwamura, T. Itoh, N. Yamazaki, N. Watari, D. Sekiba, H. Yonemura, K. Fukutani, J. Kasagi, Y. Terada, T. Ishikawa,

Analysis of Permeation Induced Transmutation from the Aspects of Deuterium Density and Electronic Structure in Pd Multilayer film (Pd/CaO/Pd), 15th International Conference on Condensed Matter Nuclear Science, Rome, Italy, 2009.10.5-9.

23. M. Wilde, S. Ohno, K. Fukutani,  
Hydrogen absorption in alumina-supported Pd and Pt nanocrystals, The 11th ISSP International Symposium (ISSP-11) on Hydrogen and Water in Condensed Matter Physics, Chiba, Japan, 2009.10.16.
24. Z. Liu, H. Ishigaki, S. Ito, T. Ide, M. Makabe, M. Wilde, K. Fukutani, M. Kimura, V. A. Miha, H. Yoshikawa,  
Comparison of interface structures of CVD oxide-based oxynitride tunnel films, IIRW 2009 (IEEE International Integrated Reliability Workshop), Stanford Sierra Conference Center, Lake Tahoe, California, USA, 2009.10.18-22.
25. H. Yonemura, D. Sekiba, Y. Kitaoka, T. Narusawa, T. Ito, Y. Iwamura, K. Fukutani,  
Application of SiN membrane to hydrogen depth profiling in atmosphere by NRA via  ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma){}^{12}\text{C}$   
5th international workshop on high-resolution depth profiling (HRDP-5), Kyoto, Japan, 2009.11.17.
26. M. Wilde, S. Ohno, K. Fukutani,  
High resolution depth profiling of absorbed hydrogen in platinum group metal nanocrystals on alumina, 5th international workshop on high-resolution depth profiling (HRDP-5), Kyoto, Japan, 2009.11.17.
27. 武安光太郎, 小倉正平, 河内泰三, 福谷克之,  
スピンの偏極原子状水素源の開発:ビーム広がり角と流量の解析, 表面科学会北海道東北支部講演会, 東北大学, 2010.3.10.
28. 武安光太郎, 小倉正平, 福谷克之,  
スピンの偏極原子状水素散乱装置の開発, 第57回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010.3.19.
29. Z. Liu, S. Ito, S. Hiroshima, S. Koyama, M. Makabe, M. Wilde, K. Fukutani,  
Mobile and stable hydrogen species in the interface layer between poly silicon and gate oxynitride, IRPS 2010, IEEE 48th Annual International Reliability Physics Symposium, Anaheim, California, USA, 2010.5.2-6.
30. 米村博樹,  
ガス雰囲気下で行う水素の深さ分布測定, 第23回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 東京大学, 2010.7.3.
31. 関場大一郎,  
金属による水素吸蔵のリアルタイム観測, 第23回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 東京大学, 2010.7.3.
32. 武安光太郎, 小倉正平, 福谷克之,  
スピンの偏極水素原子散乱装置の開発, 第71回応用物理学学会学術講演会, 長崎大学, 2010.9.14.
33. 大野哲, Markus Wilde, 福谷克之,  
核反応法によるPd(110)サブサーフェス水素深さ分布の暴露条件依存性に関する研究

日本物理学会, 大阪府立大, 2010.9.24.

③ポスター発表 (国内 5 件、国際 4 件)

1. D. Sekiba, Y. Kitaoka, H. Yonemura, S. Ogura, T. Narusawa, T. Ito, Y. Iwamura, K. Fukutani,  
Site-Specific 3D Hydrogen Mapping by Micro-Beam NRA, 19th International Conference on Ion Beam Analysis, Cambridge, UK, 2009.9.7.
2. H. Yonemura, D. Sekiba, Y. Kitaoka, T. Narusawa, T. Ito, Y. Iwamura, K. Fukutani,  
Shallow -Depth Profiling of Hydrogen at Gas-Surface Interfaces, 19th International Conference on Ion Beam Analysis, Cambridge, UK, 2009.9.7.
3. M. Horikoshi, S. Abe, D. Sekiba,  
Degradation Mechanism of Mg<sub>4</sub>Ni-H Switchable Mirror Revealed by RBS-ERDA, 19th International Conference on Ion Beam Analysis, Cambridge, UK, 2009.9.7.
4. Y. Kitaoka, K. Ishikawa, T. Narusawa, K. Fukutani,  
Fabrication and assessment of metal capillaries for ion beam focusing, 5th International Workshop on High-Resolution Depth Profiling (HRDP-5) Kyoto, 2009.11.17.
5. 小倉正平,  
6.4MeV <sup>15</sup>N イオンビームのマイクロビーム化, 第 23 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 東京大学, 2010.7.2.
6. 河内泰三,  
半導体デバイス特性に与える水素の影響, 第 23 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会, 東京大学, 2010.7.2.
7. 小倉正平, 武安光太郎, 福谷克之,  
スピン偏極原子状水素源の開発, 日本物理学会秋季大会, 大阪府立大学 2010.9.24.
8. 小倉正平, 武安光太郎, 福谷克之  
スピン偏極原子状水素源のための六極磁石の設計, 真空・表面科学会合同講演会, 大阪大学, 2010.11.5.
9. 武安光太郎, 小倉正平, 福谷克之,  
スピン偏極水素原子源における水素原子ビームの S/N 比向上, 真空・表面科学会合同講演会, 大阪大学, 2010.11.5.

(4)知財出願

国内出願 (4 件)

1. 金属キャピラリー製造装置、金属キャピラリー製造方法及び金属キャピラリー(特願 2009-228589 号) 伊藤 岳彦、岩村 康弘、山崎 紀子、福谷 克之、成沢 忠
2. イオンビーム分析装置(特願 2009-250539 号) 岩村 康弘、伊藤 岳彦、山崎 紀子、亘 紀子、福谷 克之、米村 博樹、関場 大一郎
3. イオンビーム照射装置(特願 2007-096138 号) 伊藤 岳彦、岩村 康弘、栗林志頭 真、福谷 克之、関場 大一郎、成沢 忠

4. 膜の評価方法(特開 2008-157805 号) 張紫園, ビルデマークス, 福谷克之  
(5)受賞・報道等  
受賞

日本真空協会 第33回真空技術賞 成沢忠, 根引拓也

- (6)成果展開事例

**実用化に向けての展開**

本研究で開発した水素顕微鏡は, 分析展や CREST 報告会にて報告し, すでにいくつかの企業から利用したいとの申し出を受けている.

## § 6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2005. 11. 24-25	物性研究所短期研究会 「固体における水素の科学」	東京大学 物性研究所	180 人	固体における水素の問題全般に関する研究会を開催.
2007.12.13-15	凝縮系における水素の化学と物性	北海道大学	60 人	金属・半導体およびその表面での水素に関する研究会を開催.
2008. 12. 5-6	第9回イオンビームによる表面・界面解析特別研究会	高知工科大学	50 人	イオンビーム技術のサーベイと新規技術に関する報告と討論. 招待講演者として、I. Vickridge, H. Winterら.

## §7 結び

本研究は、松崎(加速器)、笠木(核物理)、成沢(イオンビーム)、岩村(水素材料)、福谷・関場(ビームによる表面分析)によってチームを構成し、福谷が全体をまとめる形で研究を推進した。研究開始以前から、松崎と福谷、岩村と笠木はそれぞれ協力関係にあり、そのためスムーズにプロジェクトを開始させられたと考えている。また、専門の異なる研究者がチームを組んだことで、種々の問題にも適切に対応でき、プロジェクト全体としても極めて円滑に遂行できたと考える。

研究開始当初福谷Gの研究者であった関場が、筑波大学に講師として昇任した。喜ばしいことではあったが、プロジェクトに専念する研究者が一時不在になり、その間研究の進捗が予定より遅れ気味となったことは否めない。装置開発というプロジェクトの性格上、大学院生のテーマとしづらく、この点は運営上難しい点であった。

窒素ビームはエミッタンスが悪いため、収束するためには通常のレンズを用いたのでは理論限界がある。本研究ではそれを克服すべくガラスキャピラリーの利用を提案した。しかし研究構想として考えたガラスキャピラリーが当初期待したような性能を持たないことが判明し、研究期間中に研究方針を大きく変更することとなった。このため、面内分解能としては当初掲げた目標を下回ることとなり、やや不本意な結果となった。一方、もう一つの課題であったガス雰囲気中の計測は、Au コートSiN 隔膜を開発することで、大気圧の水素雰囲気で測定が可能になり、世界的にも初めてのユニークな測定法になったと自負している。

本測定法は、比較的大型の加速器を利用するため、施設のスケジュールに大きく依存する。今回は施設担当の松崎がメンバーに加わることで、最大限に便宜をはかり開発を円滑に進めることができたと考える。しかし、上述のように企業からの利用希望も多く、現状はマシンタイムとビーム調整人員が不足しつつある。専用加速器と専用の職員がいることが望ましいと感じている。

人材については、定員が削減されつつある大学で、専用職員を手当てするのは現実として難しい。一方で短期の博士研究員には、機器を維持しつつ開発・研究をするという業務は明らかにそぐわない。現在の大学院生全てが自力で論文を書く研究者に向いているとは思わない。人材育成という観点から考えると、大学院を卒業する学生が、独立研究者というより研究サポートを主とし、10-15年と比較的長期的に仕事に取り組むことができるキャリアパスがあることは、重要かと思う。JSTにはぜひサポートするシステムをお考えいただければ、と思う。

一方で研究者の養成という観点からも、2-3年の短期間では本当の意味で地力のある人材一特に新たな装置を開発し新たな分野を開こうとする人材一が育てにくく、長期的に見れば日本の科学・技術の基盤が衰退するのではないかと危惧する。