

「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」
平成17年度採択研究代表者

福谷 克之

東京大学生産技術研究所・教授

水素のナノスケール顕微鏡

1. 研究実施の概要

水素は容易に固体中に侵入し、固体の電気的・力学的性質を大きく変えることがある。しかし多くの実験プローブは水素に対して小さな散乱能しか持たない。本研究の目的は、マイクロビーム核反応計測装置を開発し、実環境下での水素の3次元分布計測を可能にすることである。これまでに、東京大学の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、 ^{15}N とHとの共鳴核反応を利用した水素顕微装置の開発を行った。核反応の共鳴を利用することで $\sim 10\text{nm}$ の深さ分解能を実現し、さらにレンズ系とキャピラリーを用いてビームを絞ることで、 $\sim 10\mu\text{m}$ 径で水素の空間分布を計測することに成功した。

本年度は、ガス雰囲気下での測定として、キャピラリーの低ガスコンダクタンスを利用することで、80mbarのガス雰囲気下で水素の空間分布計測に成功した。また、SiN 隔膜を利用してビームを1気圧雰囲気に取り出し、核反応計測に成功した。さらに同位体計測を実現するため、重水素と ^3He との核反応に注目し、反応に必要な加速器の設計と開発を行った。実試料における水素分布計測として、Pd膜水素透過のその場観測、Siデバイス中の水素計測、Pdクラスター触媒中の水素計測を行った。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は4.(1)に対応する)

本年度は、マシンの故障(高圧リークによる加速電圧不安定)発生に伴い、その修理を行うとともに、イオン源の改良を進め、ビームの増強と安定性向上をはかった。年度後期は、施設の耐震工事のためビーム利用はできず、マシンタイムとしては、前期に3回(各5日)の配分を受け、ガス雰囲気中の計測と空間分解能の向上を目的として装置開発を行った。同時に、実試料の測定として、Pd膜水素透過、SiO₂/Si デバイス、Pd クラスター触媒に関する試料準備と計測を行った。また、同位体である重水素計測のための加速器・イオン源の仕様を決定した。

1. イオン源と収束系の改良

新たな高効率イオン源を導入し、ビーム強度の増強と安定性の向上をはかった。これにより加

速器容量として加速可能な最大ビーム量を安定的に発生可能となった。

ガラスキャピラリーが、高速窒素ビームに対して収束因子が小さいことと、角度広がりを抑制する効果があること、をふまえて、ビーム収束系の再検討を行った。質量・エネルギー分析後の集束レンズ系を改良し、キャピラリーを利用して低エミッタンスビームを発生させ、これを短焦点レンズ系で試料上に収束する光学系を設計した。

2. ガス雰囲気計測

キャピラリーの低ガスコンダクタンスを利用して、ガス雰囲気下での核反応計測を行った[2]。

図1は、出口径100 μ mのガラスキャピラリーの後方にYH薄膜試料を設置し、試料空間を様々な圧力の窒素ガスで満たし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0-80mbarの条件で、試料中水素に由来する信号を計測することに成功した。圧力が高くなるに従って、ピーク位置が高エネルギー側にシフトするのは、キャピラリー中に侵入したガスによるエネルギー損失があるためである。しかし、試料雰囲気の圧力が100mbarを越える

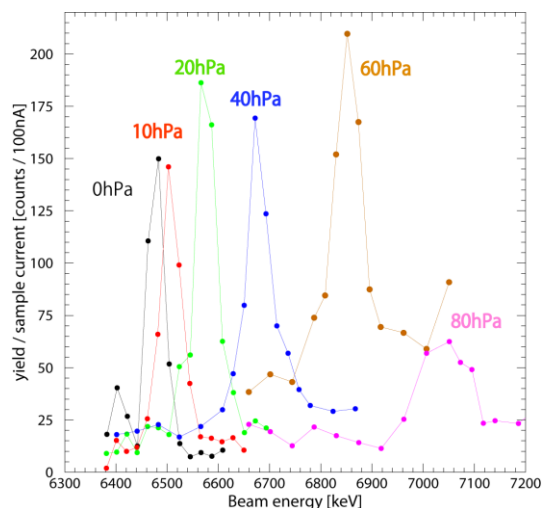


図1

と、キャピラリー内壁に吸着する水分子の影響と思われるノイズの増加が認められた。この問題を解決するため、50nm厚のSiN隔膜を利用してガスの流入を抑えビームをガス雰囲気に取り出すことを検討した。試験的な測定により、1気圧条件で計測可能なことを明らかにしたが、耐久性や隔膜の汚染などの問題があり、引き続き検討を進める。

3. 同期計測による背景信号の低減

核反応 γ 線(4.4MeV)計測におけるバックグラウンドは、主に高エネルギーの宇宙線ミュオンと考えられている。ミュオンはシンチレータを貫通し、その際スペクトルとしては一様なバックグラウンドを生じる。そこで、シンチレータ上部にプラスチックシンチレータを設置し、両者の同期計測を行うことで、信号が核反応由来かミュオン由来かを判別し、宇宙線背景信号の低減をはかった。これにより約30%の背景信号を除去することに成功した。

4. 重水素計測用加速器とビームラインの設計

水素の研究には、同位体である重水素検出が有効である。前年度までに、重水素検出として本研究では、 ${}^3\text{He} + {}^2\text{D} \rightarrow {}^4\text{He} + \text{p}$ の反応を利用することとした。 ${}^3\text{He}$ イオン源として、ECRタイプとPIGタイプを検討し、安定性等を考慮しPIGタイプとすることとした。将来的にはHとDを同一真空槽で計測する可能性も視野にいれつつ、当面は別個のビームラインとして建設を行い、核反応計測の確立を行う。このための加速器、ビームラインの設計を行い、500keVで ${}^4\text{He}$ のビーム発生を行った。

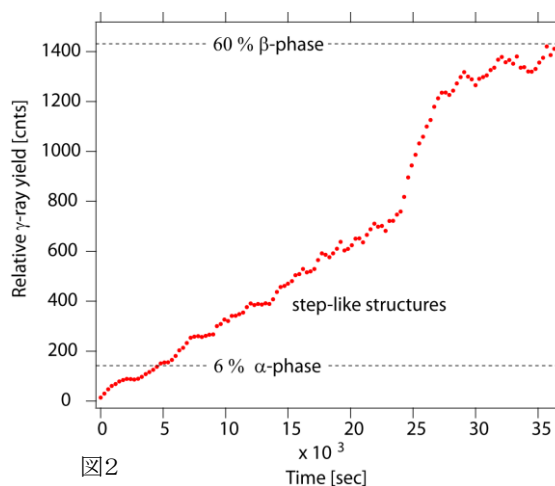
5. 金属キャピラリーの製作

ガラスキャピラリーがビームの低エミッタンス化に利用できるというこれまでの経験を踏まえ、より大電流ビームを導入できる金属キャピラリーの試作を行った。作成方法として、パイプ成形法と放電加工法を試した。いずれも入口系 1.8mm、出口径100 μ m のテーパ状(材質はそれぞれCu およびSUS)に加工することに成功した。加速器が建物の耐震工事中のためビームテストは今後の課題である。

6. 応用測定

6. 1 Pd 膜水素透過のその場観察

PdH_x は、 $x=0.06$ の α 相と $x=0.6$ の β 相が存在することが知られている。Pd 膜を水素に暴露すると、水素の拡散とともに Pd は α 相に変化し、その後 β 相に転移すると期待される。図2は、Pd 膜裏面を 1 気圧の水素に曝露した時、表面より 200nm の位置での水素量の時間変化を示したものである。測定は $\sim \phi 1$ mm のマクロビームで測定し、水素量の絶対値は、



スピコートしたポリスチレン膜を用いて校正した。時間経過と共に、徐々に水素量が増加し、ところどころにステップ上の急峻な増加が見られ、最終的に β 相へ転移する様子が観測された。

続いて、 $\phi 150 \mu$ m のマイクロビームで面内位置分解をすると、図2でほぼ連続的に見えた相転移が、場所ごとに異なるタイミングで相転移していることを発見した。今後、温度依存性、応力との関連、などの実験を行う。

6. 2 Pd ナノクラスターの水素化

Pd をナノサイズのクラスターにすると、水素の吸収特性が変化する可能性が指摘されている。アルミナ薄膜表面に作製した Pd ナノクラスターについて、本核反応法を用いて、クラスター表面およびクラスター内部の水素濃度の温度依存性を測定した。その結果、表面水素は 350K で、内部に吸収された水素は 250K で消失する様子が観測され、Pd 内部に比べて表面の方がエネルギー的に安定であることがわかった[3]。さらに単結晶試料の測定結果と比較すると[4]、クラスターの場合、内部の水素が単結晶に比べてより安定になっていることがわかった。Pd は水素を吸収すると格子が伸張する。単結晶表面に比べて、クラスターは格子変形がしやすいため、水素が安定化したものと考えられる。また、水素の触媒活性との関連を調べ、炭化水素の水素化反応には、Pd 内部に吸収された水素が活性であることを明らかにした[6]。

6. 3 シリコン酸窒化膜中の水素挙動

シリコントランジスタやメモリーなどのデバイスは、半導体であるシリコンと絶縁体である酸窒化膜との積層構造からなり、界面や酸窒化膜中の水素がデバイス特性に大きく

影響すると考えられている。シリコン上に酸化膜・窒化膜を堆積した試料を準備し、共鳴核反応法を用いて試料中の水素濃度深さ分布計測を行い、加熱処理法の違いにより膜中に含まれる水素量やその拡散特性が変化することを見いだした[5]。

3. 研究実施体制

(1)「福谷」グループ

①研究分担グループ長:福谷 克之(東京大学、教授)

②研究項目

- (1) 水素 3 次元分布測定装置の開発と応用
- (2) 波動関数観測装置の開発
- (3) 測定用ソフトウェアの開発
- (4) 重水素測定系の設計と開発

(2)「成沢」グループ

①研究分担グループ長:成沢 忠(高知工科大学、教授)

②研究項目

- (1) ガラスおよび金属キャピラリーの開発
- (2) キャピラリーの評価と収束機構の考察

(3)「岩村」グループ

①研究分担グループ長:岩村 康弘(三菱重工業株式会社、主席研究員)

②研究項目

- (1) 試料真空槽・駆動機構に関する設計
- (2) 重水素計測のためのイオン源・加速器の仕様検討と開発
- (3) 水素透過・吸蔵実試料の作製と水素分布計測

(4)「松崎」グループ

①研究分担グループ長:松崎 浩之(東京大学大学院、准教授)

②研究項目

- (1) 重水素測定系の設計と開発
- (2) マイクロビームの開発

(5)「笠木」グループ

①研究分担グループ長:笠木 治郎太(東北大学、教授)

②研究項目

- (1) γ 線・ α 線検出器の開発
- (2) 重水素計測反応の検討
- (3) 同期計測による背景信号の低減

(6)「関場」グループ

①研究分担グループ長:関場大一郎(筑波大学、講師)

②研究項目

(1) 水素透過・吸蔵試料の作製

(2) マイクロビーム核反応を利用した実試料中水素の3次元分布計測

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1. 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. Instr. Methods B 266 (2008) 1324.
2. 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}N ion, Nucl. Instr. Meth. B 266 (2008) 4027
3. M. Wilde, K. Fukutani, M. Naschitzki, H.-J. Freund: Hydrogen absorption in oxide-supported palladium nanocrystals, Phys. Rev. B 77 (2008) 113412.
4. M. Wilde, K. Fukutani: Penetration mechanism of surface adsorbed hydrogen atoms into bulk metals: Experiment and model, Phys. Rev. B 78 (2008) 115411.
5. 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.
6. M. Wilde, K. Fukutani, W. Ludwig, B. Brandt, J.-H. Fischer, S. Schauer mann, H.-J. Freund: Influence of carbon deposition on the hydrogen distribution in Pd nanoparticles and their reactivity in olefin hydrogenation, Ang. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 1

(2) 特許出願

平成20年度 国内特許出願件数: 0件 (CREST研究期間累積件数: 1件)