

「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 基礎系部門 ・ 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。また、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。

本年度は、 SiN 隔膜を利用してビームを1気圧雰囲気に取り出し、1気圧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。同時に、水素ガスを利用した絶対量較正法を考案した。さらに同位体である重水素について、 ^3He との核反応を利用してその測定に成功した。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、金属ガラス破断面の水素計測、Pt クラスタ触媒中の水素計測を行った。

§ 2. 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)岩村研究グループ

- 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

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

昨年度後期にはじまった施設の耐震工事のため、本年度マシンタイムとしては、6月以降5回(各5日)の配分を受けた。収束光学系を見直すとともに、ガス雰囲気中計測を目的として装置開発を行った。実試料の測定として、Pd 膜水素透過のその場観測、Si デバイス中の水素計測、金属ガラス破断面の水素計測、Pt クラスタ触媒中の水素計測を行った。また、同位体である重水素計測の検出器および測定系を開発し、核反応計測を行った。

1. 収束光学系の改良と金属キャピラリーの開発

昨年度設計した光学系に基づき、角度広がり抑制絞りとレンズ系の改良を行い、実際に試料位置で設計通り(20 μm)のビーム径となることを確認した。

加熱溶融引っ張り法と金型成形法を利用して、新たな光学系第2収束点に設置する金属キャピラリーの開発を進めた。加熱溶融引っ張り法は放熱対策が不十分のためキャピラリーを作製するに至らなかった。新たに、金属パイプの成形を行うスエーディングマシンを導入し、これを利用してアルミニウムキャピラリーの開発を行った。成型時にワイヤーを挿入し、さらに成形後に酸処理・加熱処理を施すことで内面の平滑化をはかった。150keV及び400keVのプロトンおよび窒素ビームを用いて、透過率の測定を行い、収束因子が3-9となることを見いだした。

2. ガス雰囲気計測

昨年度までに、キャピラリーを利用したガス雰囲気下計測には、測定圧力に限界があることが判明したため、SiN 隔膜(厚さ 50-100nm)を利用した測定法の開発を行った。この際の課題は、ビーム照射に対する耐久性と、入射ビーム量の評価である。今回新たに隔膜表面に金コート(10nm)を行うことで、ビーム耐久性が2倍以上向上することを明らかにした。さらに金からの後方散乱をアニュラー型SSDで検出することで、ビーム量評価を行えるようにした。

図1は、 YH_2 膜(厚さ 100nm)を窒素雰囲気中に設置し、窒素の圧力を0-1気圧で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た。

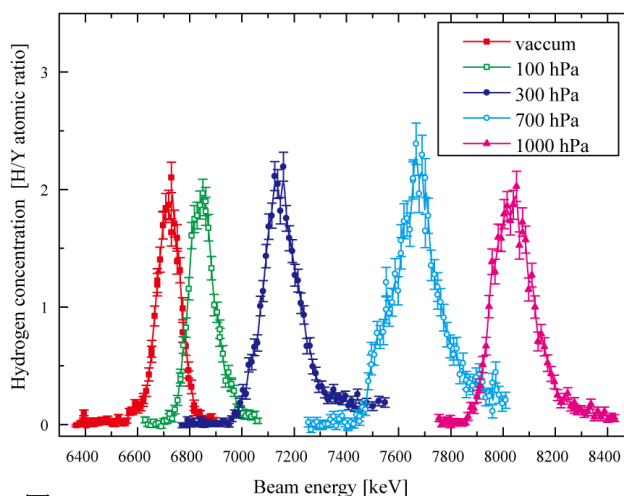


図 1

図2は、水素ガス中での測定結果である。赤線で示した飽和値は水素ガスからの信号を示しており、圧力に依らないことがわかった。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。

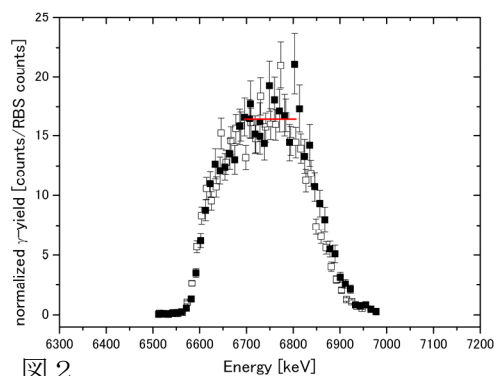


図 2

3. 重水素計測法の開発

昨年度導入した加速器下流に、ビーム光学系と測定用真空槽を新たに設置し、 $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$ 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解析を行う。

水素雰囲気下での測定を考慮し、表面障壁型(Au 電極/SiO₂(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。

図3は、YD 膜(厚さ 1000nm)について測定した放出プロトンのエネルギー分布である。7200-9200 チャンネルに見られる信号が核反応に由来し、低エネルギー側が表面に、高エネルギー側が膜界面に対応し、エネルギー分析により深さ分布が解析できることがわかった。

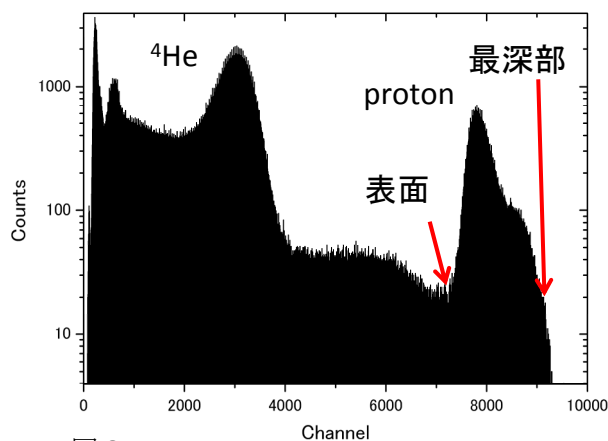


図 3

4. 応用測定

4.1 金属ガラスの破断面水素分布

図4は、2種類の組成の金属ガラスを疲労破壊した破断面について、水素の分布を測定した結果である。(a),(e)で示す光学顕微鏡像の四角の部分測定した。(b),(c),(d)および(f),(g),(h)はそれぞれ深さが2, 8, 19nmの地点での面内分布である。どちらの試料も表面付近の水素濃度

が高く、特に Pd を含む試料では破断の始まった左上の水素濃度が高いことが判明した。

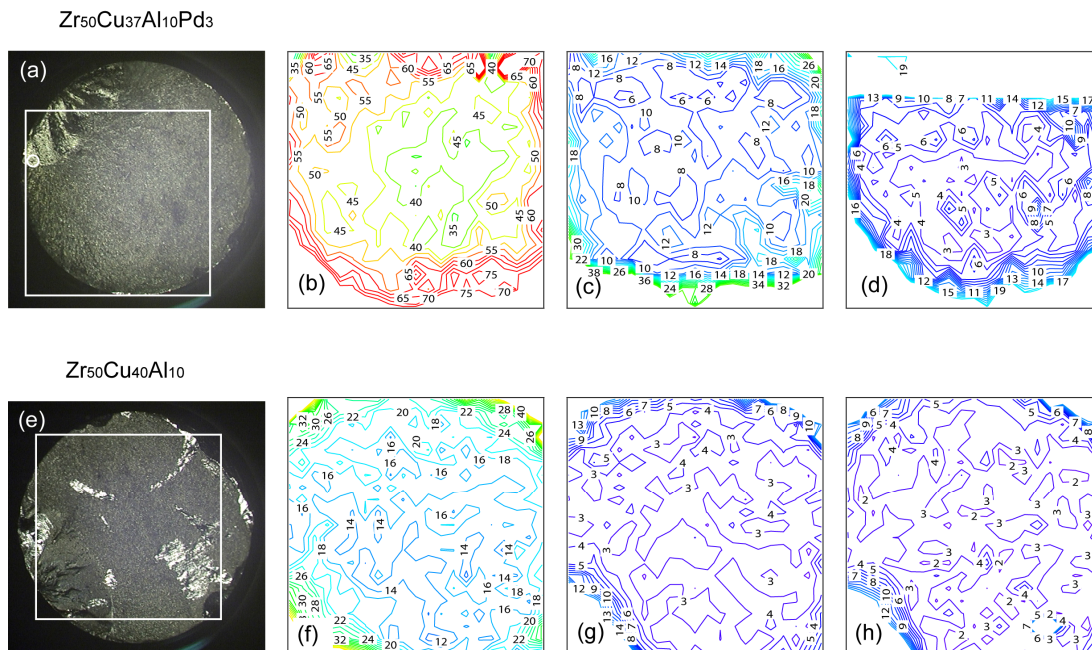


図 4

4. 2 Pd 膜水素透過のその場観測

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おり、昨年度の実験で、Pd 膜を水素に暴露した際、 α 相から β 相に相転移する様子をその場観測することに成功した。本年度は、試料温度、水素圧力を変化させて相転移の観測を行った。水素圧力を上昇させると、相転移速度が大きく変化することを見いだした。また、温度や圧力変化に対する応答には大きなヒステリシスが存在することが判明した。

4. 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。昨年度の実験により、酸窒化膜と電極材料として用いられる多結晶シリコンとの界面が重要であるとの知見を得たため、シリコン上に酸化膜・窒化膜を堆積し、さらに多結晶シリコン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った。

4. 4 MgNi 系水素吸蔵合金のコンビナトリアル吸蔵特性評価

水素貯蔵材料として、Mg 系の吸蔵合金が注目を集めている。Mg と Ni の二元系のコンビナトリアル試料 (Mg_xNi_{1-x} の組成で、空間的に x が 0-1 で連続的に変化している薄膜) を作製し、水素吸蔵特性を調べた。試料温度は室温、水素の圧力を 100mbar で、水素の深さ分布を測定したところ、MgNi 膜中に水素が吸蔵されることがわかった。MgNi 層に深さを固定し、面内分布を測定したとこ

る顕著な分布が観測され、 x が0.6近傍で水素吸蔵量が急激に増大することがわかった。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. 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.

2. Y. Toriyabe, E. Yoshida and J. Kasagi, Temperature dependence of $\text{YAlO}_3(\text{Ce})$ scintillation response for alpha-ray excitation, Nucl. Instr. and Meth. A611 (2009) 69 -75

3. T. Sugimoto, T. Okano, K. Fukutani:

Problem of Gas Dose with Micro-Capillary Array, J. Vac. Soc. Jpn. 52 (2009) 141.

4. 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, 114912 (2009).

5. 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, Montreal, pp.902-906, 2009.

6. 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, 2009 in press

(4-2) 知財出願

① 平成21年度特許出願件数(国内 2件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 2件)