

研究実施の概要

本研究では、 ^{15}N と H との共鳴核反応および ^3He 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、ビームラインと計測系の開発、ビーム収束とガス雰囲気下計測、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。

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}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。

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}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。

-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}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}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 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。

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 相から水素化物 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 MgH₂ 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 Si₃N₄(8nm)/SiO₂(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。

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。

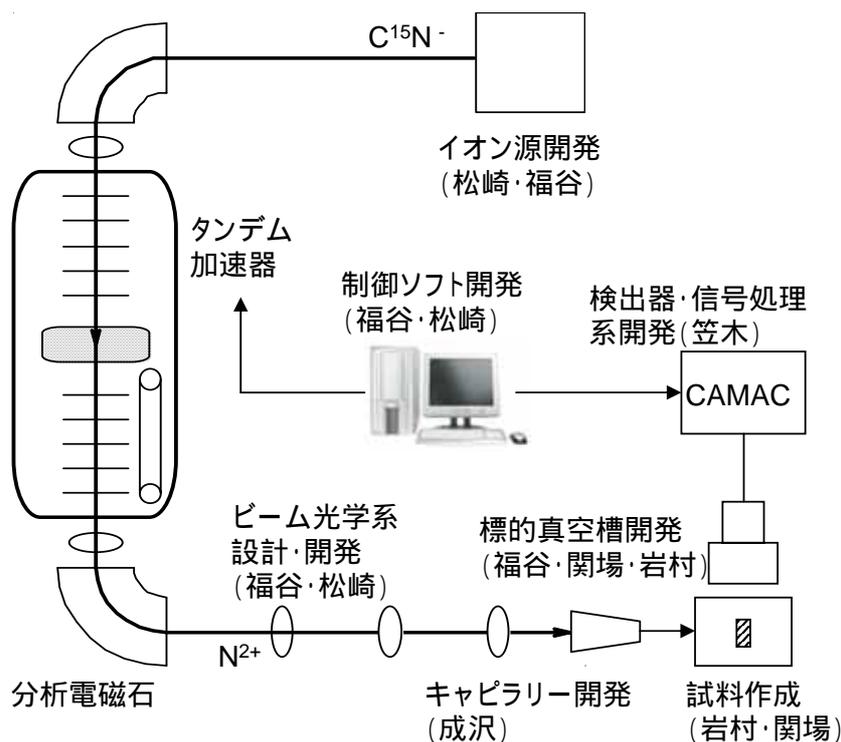
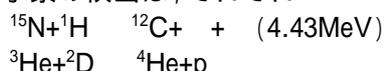


図4-1 装置概略図

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 α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^{15}N -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、ペレット型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、 $^{15}\text{N}^{2+}$ イオンとして反応に必要な $E > 6.4\text{MeV}$ 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。

成果発表等

(1)原著論文発表

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 $^1\text{H} (^{15}\text{N}, \quad)^{12}\text{C}$ 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}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 $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \quad)^{12}\text{C}$ 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 $\text{E}, \text{F}^1\Sigma_g^+ \rightarrow \text{B}^1\Sigma_g^+$ 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)総説

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.