

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 水素のナノスケール顕微鏡

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

福谷 克之(東京大学生産技術研究所 教授)

主たる共同研究者

成沢 忠(高知工科大学工学部 教授)

岩村 康弘(三菱重工業(株)技術本部先進技術研究センター 主席研究員)

松崎 浩之(東京大学大学院工学系研究科 准教授)

笠木 治郎太(東北大学電子光理学研究センター 名誉教授)

関場 大一郎(筑波大学数理物質科学研究科 講師)(平成19年10月～)

3. 研究実施概要

物質中に含まれる水素分布の定量分析は、近年の水素需要と関連して、その必要性が、強く望まれている。特に、実環境における3次元分布測定はこれからの水素技術開発において中心的な役割を果たすと思われる。本研究では、マイクロビーム核反応計測装置を開発し、実環境下で試料中水素の3次元分布計測を可能にすることを目的として研究を行った。利用した核反応は ^{15}N と H との共鳴核反応および ^3He と D の核反応である。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。この結果、特に、四重極レンズとSiN隔膜を組み合わせることで、大気圧雰囲気中で、面内分解能 $30\mu\text{m}$ 以下、深さ分解能 10nm を達成し、任意の材料を実環境下で水素分析できる道を拓いた。以下にその詳細を述べる。

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}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}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とSiN隔膜を組み合わせる方法の、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

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、キャピラリーの低いガスコンダクタンスを利用し、 80hPa 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SiN隔膜を組み合わせる方法

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。レンズの下流にAu コートSiN 隔膜(厚さ $50\text{-}100\text{nm}$)を設置し、これを利用してビームラインと試料環境を真真空的に分離した。これにより 1000hPa 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。

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 α 相から水素化合物 β 相へ相転移する様子のその場観測に成

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。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

- ① 原著論文発表(国内誌 3 件、国際誌 21 件)、その他の著作物・総説、書籍 2 件
- ② 学会招待講演(国内会議 12 件、国際会議 7 件)
- ③ 学会口頭発表(国内会議 16 件、国際会議 17 件)、ポスター発表(国内 5 件、国際 4 件)
- ④ 国内特許出願 (4 件)、海外特許出願 (0 件)
- ⑤ 受賞 0 件、新聞報道等 0 件

以上のように、本研究の成果は国内外の学術雑誌に24件公表されるとともに、国内外の学会に19件が招待講演として招かれている。また、33件の口頭発表、9件のポスター発表を行っている。また、特許の出願も国内に限られているが4件ある。

本研究では、固体中の水素の空間分布の検出を1気圧下での気体雰囲気中で行うことを目指している。当初の計画では、大気圧中で、空間分解能は、深さ方向でnmのオーダー、面内分布の分解能をμmのオーダーを達成することであった。その結果、深さ分解能では、当初の分解能10nmを達成している。空間分解能では、面内分布の分解能は当初の1μmには届かないものの、20μmを達成し、ほぼ満足の行くものである。当初目標のキャピラリー収束法による深さ<1nm、面内<20μm分解能での大気圧測定は、重イオンでは期待通りに実現しなかったものの、この経験からレンズと金属キャピラリーを組合せ、Auを被覆したSiN隔膜を設けることにより、高分解能で、大気圧下での水素の挙動の測定を可能にしたことは、本研究での最大の成果である。これによって、実環境下での水素の分布を測定可能とただけではなく、大型の材料の水素検出を可能にする道筋を作ったことは特筆に価する。また、産業界などの関心が高い水素の三次元空間測定に関して、その可能性、有用性を十分にアピールしており、この結果、企業からの共同研究の申し込みも多く、全体的に高く評価できる。

論文・口頭発表等も十分であり、また特許の申請も4件あり、大いに当初の目標を達成し、極めて大きな成果が得られたと判断する。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

本研究で、材料中の水素分布の実環境下での測定を空間分布も含めて可能としたことは、画期的であり、極めて高く評価できる。この成果は、戦略目標に対しても十分貢献しているとともに、今後の材料開発等において、非常に大きな貢献をすると期待できる。また、他の類似研究と比較しても、これだけの成果を上げたものはなく、レベル、重要度ともに非常に高い。従って、本研究成果は、今後も、多くの水素関連技術へ展開できると期待される。また、空間分解能の改善も十分に期待できる。これまで、水素の濃度分布を三次元で測定したいという要請は多いが、なかなか実現が難しかったが、この顕微鏡は水素濃度の三次元測定装置として世界で初めて開発されたものであり、これを実用段階に近づけた功績は大きい。水素は、その応用上非常に重要な物質であり、また注目度も高い。実環境下での三次元測定が可能となったことは、戦略目標にも十分貢献するとともに、その成果の社会的なインパクトは非常に高い。これは既に、企業から多くの共同研究の依頼が来ていることから伺える。

4-3. 総合的評価

当初期待したガラスキャピラリーによるビームの収束が期待した性能を示さず、水平方向 $1\mu\text{m}$ オーダーの空間分解能は実現できなかったが、Si 隔膜を使った大気圧計測法を開発したことで、大気圧での動作を可能とし、 $20\mu\text{m}$ の水平方向空間分解能、さらにビームエネルギーを選択することで 10nm オーダーの深さ分解能を有する水素顕微鏡を世界で初めて開発したことは非常に高く評価できる。固体材料中の水素の定量は今後益々重要となり、水素吸蔵合金などエネルギー的な応用への期待も大きい。それに対する、精度の高い測定法がこれまでは無かったので、本研究の計測法開発は非常に意義のある研究であり、水素の高精度三次元分布測定が持つ社会的インパクトは極めて高く、産業界などからの問い合わせも活発であり、今後の進展も期待できる。

以上のように本研究では、実環境下での水素検出を可能にし、空間分解能も当初の目標にかなり近いところまで達成している。また、この手法を応用して、多くの優れた成果を上げている。従って、本研究領域の趣旨に照らして、極めて優れた成果が得られていると判断した。

なお、本手法は加速器を用いるものであり、そのために、現段階ではマシンタイムなどの制約により、十分にその機能が果たせない状況である。今後、専用の加速器建設への投資が望まれる。