

〔研究〕

入射エネルギー可変陽電子寿命測定法による表面近傍の微視的構造評価

Microstructure Characterization of Near Surface Regions Using Variable Energy Positron Lifetime Spectroscopy

鈴木良一 大平俊行 三角智久
R. SUZUKI T. OHDAIRA T. MIKADO

A positron lifetime spectroscopy apparatus with a variable energy positron beam has been developed for the characterization of near surface microstructures. The apparatus uses an intense pulsed slow positron beam generated by a high-energy electron beam of the ETL electron linear accelerator. It enables us to perform lifetime spectroscopy in near surface regions with variable-energy, high count-rate, wide measurable time range, and sufficient time resolution. Using the apparatus, we have investigated microstructures of various materials.

§1 はじめに

電子の反粒子である陽電子は、電子構造・格子欠陥・表面状態など材料の物性評価するプローブとして有用であり、陽電子を利用した様々な材料評価手法が開発されている¹⁾。そのなかでも、物質中の陽電子の寿命を測定する陽電子寿命測定法は、各種物質の格子欠陥などの微視的構造を調べることのできる方法として広く利用されている。近年、半導体や高分子などの材料分野では、それらを用いた機能素子をより高性能化するため、表面近傍の微視的構造評価の重要性が高まってきている。しかし、従来の陽電子寿命測定法は、放射性同位元素から放出するエネルギーの高い陽電子をそのまま用いていたことから侵入深さを制御することができず、表面近傍の評価を行うことは困難であった。そこで表面近傍の陽電子寿命測定を行うために、単色の陽電子ビームの入射エネルギーを変化させることによって、侵入深さを変えることができる陽電子寿命測定装置（入射

エネルギー可変陽電子寿命測定装置)の開発^{2,3)}が行われたが、これらの方法は、市販の放射性同位元素で発生した低速陽電子ビームを用いていたために、時間分解能・計数率・測定可能時間幅などが不十分であった。当所では、電子リニアックによって発生した高強度低速陽電子ビームを用いた入射エネルギー可変陽電子寿命測定装置の開発に成功し、それを利用した各種材料の表面近傍の微視的構造の評価に関する研究を行ってきた。本稿では、この入射エネルギー可変陽電子寿命測定法について紹介するとともに、各種材料の表面近傍の微視的構造評価への応用について報告する。

§2 入射エネルギー可変陽電子寿命測定法

2.1 空孔型欠陥と陽電子寿命の関係

陽電子は、物質中に入射するとすぐに熱平衡エネルギー程度に減速し、その後物質中を拡散する。拡散している陽電子は、完全結晶中ではその物質に固

KEY WORDS : 陽電子寿命測定, 表面近傍, 格子欠陥, 空孔, 深さ分布

有の消滅速度 τ_f (あるいは寿命 $\tau_f = 1/\lambda_f$) で電子と対消滅する。この時の陽電子消滅の時間依存性 $L(t)$ は、以下のように表わされる。

$$L(t) = \exp(-\lambda_f t) = \exp(-t/\tau_f) \quad (1)$$

観測される陽電子の寿命スペクトルはこれが測定器の時間分解能関数で畳み込みされた形である。

拡散の途中に欠陥が存在するとそこに捕獲される場合がある。陽電子は、正の電荷を持っていることから、原子核から反発を受ける。原子が欠損した空孔型欠陥では原子核からの反発を受けず陽電子にとって居心地が良い。そのため拡散の途中に原子が欠損した欠陥(空孔型欠陥)があると、そこに局在する(捕獲される)。荷電状態が中性の欠陥では一般に原子数比で $10^{-7} \sim 10^{-6}$ (負の荷電状態なら $10^{-8} \sim 10^{-9}$) 程度以上の濃度の欠陥が存在すると陽電子寿命測定で検出可能になる。

陽電子は正の電荷を持った軽い量子力学的粒子であり、拡散途中で消滅する前に、広い範囲を動き回ることが高感度の空孔型欠陥の検出を可能にしている。陽電子が電子と対消滅するまでの寿命は、電子密度が低いほど長くなる。空孔型欠陥では、原子核が無いことから電子の密度も低く、欠陥に捕獲されないフリーな状態より陽電子の寿命が長い。欠陥のサイズと陽電子寿命値の関係は理論計算によって予測できることから、陽電子寿命測定によって欠陥のサイズの同定を行うことができる。特に、単一原子空孔や複原子空孔など小さな欠陥では欠陥の大きさによる変化が大きく、他の測定法では観測が難しい原子レベルの構造を調べることができる。

一種類の空孔型欠陥が関与する場合の陽電子寿命スペクトルは、単純な速度方程式を用いた捕獲模型(Trapping Model)⁴⁾で記述できる。今、ある原子空孔が C_d の濃度存在する結晶中に陽電子を入射したとする。完全結晶の陽電子の消滅速度を λ_f 、原子空孔の消滅速度を λ_d 、この原子空孔への捕獲速度を μ とすると、拡散途中で消滅する場合と欠陥に捕獲される場合は競合過程となり、欠陥に捕獲されないで消滅する陽電子の消滅時間依存性は $L_f(t) = \exp(-(\lambda_f + \mu C_d)t)$ となつて、見かけ上陽電子の寿命は短くなる。一方、欠陥に捕獲された陽電子の消滅時間依存性は、捕獲され

た後欠陥から離脱することはないとすると、 $L_d(t) = \exp(-\lambda_d t)$ となる。上記のそれぞれの成分の割合は、 $(\lambda_f - \lambda_d)/(\lambda_f - \lambda_d + \mu C_d)$ と $\mu C_d/(\lambda_f - \lambda_d + \mu C_d)$ となる。実際に観測される陽電子の寿命スペクトルでは平均寿命 $\bar{\tau}$ が精度良く求めることができ、 $\bar{\tau}$ と C_d の関係は以下ようになる。

$$\kappa = \lambda_f \frac{\bar{\tau} - \tau_f}{\tau_d - \bar{\tau}} = \mu C_d \quad (2)$$

ここで、 μ は単位空孔あたりの捕獲速度である。上式から、あらかじめ完全結晶の陽電子寿命 $\tau_f (=1/\lambda_f)$ 、欠陥の陽電子寿命 τ_d 、単位空孔あたりの捕獲速度 μ が既知なら、測定した陽電子の平均寿命から欠陥の濃度を見積もることができる。シリコン単結晶の場合、完全結晶の寿命は 220ps, 複原子空孔の寿命は約300 ps (単原子空孔は室温では不安定)、単位複空孔あたりの捕獲速度は $0.3 - 1.0 \times 10^{15} / s$ (室温) と知られている⁵⁾。図1にこの条件における陽電子の平均寿命と複空孔濃度の関係を示す。一般に、平均寿命は ± 2 ピコ秒以下の精度で測定することができることから、図1からシリコンの場合は原子数比で 3×10^{-7} から 3×10^{-4} の範囲の濃度を見積もることができる。 μ は温度や荷電状態によって変化し、低温で負の荷電欠陥の場合は 10^{-9} の極微量の空孔濃度が陽電子寿命に変化が現われる。

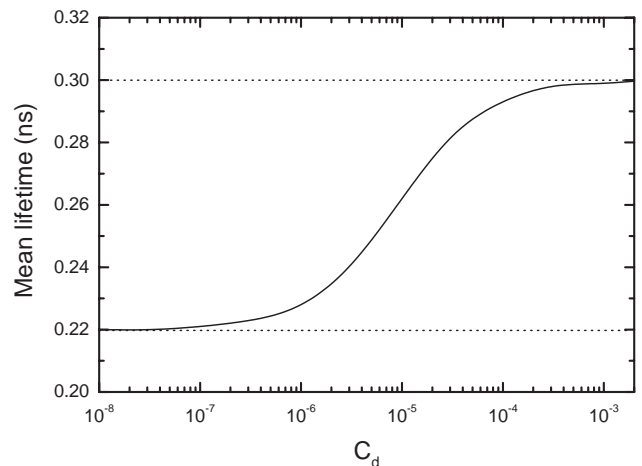


図1 シリコン単結晶の陽電子の平均寿命と複空孔濃度(Cd)の関係。完全結晶中の陽電子寿命を220 ps, 複空孔の陽電子寿命を300 ps, 単位複空孔あたりの捕獲速度を $5 \times 10^{14} / s$ とした。

以上は欠陥が1種類の単純な系であるが、欠陥が複数ある場合も同様に扱うことが可能である。また、イオン注入などによって生成される欠陥は一般に高濃度存在し陽電子は欠陥にほとんど捕獲されることから、欠陥の濃度よりも欠陥のサイズに関する情報を我々に与えてくれる。

2.2 ポジトロニウムの寿命と空孔サイズ

空孔クラスターや表面などの電子密度の低いところでは電子と陽電子が水素原子に似た束縛状態であるポジトロニウムを形成する場合があります、この消滅過程は束縛されない陽電子の消滅過程と異なる。ポジトロニウムはスピンの向きによってパラポジトロニウムとオルソ(あるいはオルト)ポジトロニウムが存在する。真空中ではパラポジトロニウムとオルソポジトロニウムの寿命は大きく異なり、それぞれ125 ps と 142 ns である。固体の空隙中では、ポジトロニウムを構成する陽電子と、空隙表面の電子とのピックオフ (pick-off) 消滅や、ポジトロニウムを構成する電子と、空隙表面のスピンの異なる電子との交換反応 (スピン交換反応) などのポジトロニウムと空隙表面の電子との相互作用により、対消滅の寿命が変化する。スピン交換反応は、スピン交換する電子を提供するもの、たとえば共有結合性物質では空隙表面にダングリングボンドなどがある場合に起こる。空隙表面にそのようなものが無い場合、ピックオフ消滅が主となる。オルソポジトロニウムのピックオフ消滅の寿命は空隙の大きさに依存し、陽電子寿命 τ_{o-ps} と空隙の半径 R とは以下のような半経験的な関係が知られている⁶⁾。

$$\frac{1}{\tau_{o-ps}} = \lambda_{o-ps} = \begin{cases} \lambda_{2\gamma}^R \left[2 \left[1 - \frac{R}{R + \delta R} \right] + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \delta R} \right) \right] & (f(R) \leq 0) \\ \lambda_{3\gamma} f(R) + \lambda_{2\gamma}^R (1 - f(R)) & (f(R) > 0) \end{cases} \quad (3)$$

ここで、 $\lambda_{3\gamma}$ はオルソポジトロニウムの真空中の寿命 (142 ns) の逆数。 δR は空隙表面から浸出した電子層の厚さ (固体では 0.166 nm)、 $R_a = R_{o-ps} - R$ 、 $f(R) = ((R - R_a)/(R + R_a))^b$ 、 R_{o-ps} はオルソポジトロニウムの量子半径 (1.03 nm)、 $b \sim 0.6$ である。この関係式は、室温において、半径が 0.3 ~ 0.4 nm 程度から 10 nm を超え

る範囲の空隙に対して適用可能である。

2.3 入射エネルギーと侵入深さ

入射エネルギー E (keV) の陽電子の平均侵入深さ (nm) は均質な固体の場合、以下の式で近似される。

$$\bar{z} = AE^n / \rho \quad (4)$$

ここで、 ρ は試料の密度 (g/cm^3) である。 A と n は定数で、一般に $A = 4.0 \mu g \text{ cm}^{-2} \text{ keV}^{-n}$ 、 $n = 1.6$ とすることが多い⁷⁾。陽電子の侵入深さ分布 $P(z)$ は、経験的に以下の式のようになることが知られている⁸⁾。

$$P(z) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp \left[- \left(\frac{z}{z_0} \right)^m \right] \quad (5)$$

ここで、 $m \sim 2.0$ 、 $z_0 = \bar{z} / \Gamma(1/m + 1)$ である。

図2にシリコン単結晶への陽電子の入射エネルギーが 1 keV、5 keV、25 keV の侵入深さ分布を示す。平均侵入深さの $\pm 50\%$ の範囲に約7割の陽電子が入射される。したがって、入射エネルギーを変えることによって、特定の深さの微視的構造を調べたり、欠陥の深依存性を調べることができる。

2.4 陽電子入射エネルギー依存性と欠陥分布

入射エネルギー依存性を細かく測定し、(5) 式の入射分布を考慮したフィッティングを行うことによって、欠陥分布を再構成することができる。しかし、

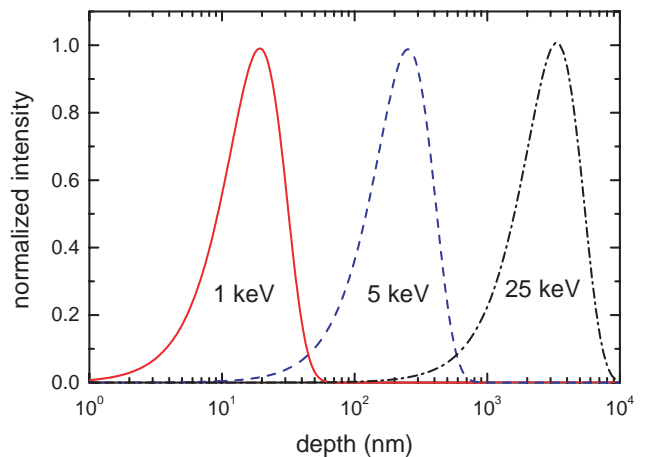


図2 シリコン単結晶へ1 keV、5 keV、25 keVのエネルギーの陽電子を入射した時の侵入深さ分布。分布はピークで正規化している。

陽電子寿命測定の場合、前述のように欠陥にトラップされない陽電子の見かけの寿命は欠陥濃度によって変化することから数学的取り扱いが若干難しい。欠陥分布を調べる場合、通常、陽電子消滅ガンマ線ドップラー拡がり測定（消滅ガンマ線のエネルギーのドップラーシフトを測定する方法）を陽電子寿命測定とを組み合わせ、陽電子寿命測定によって欠陥のサイズを測定し、ドップラー拡がり測定の各入射エネルギーの形状パラメータ（ S パラメータ）の解析から欠陥の深さ分布を得る。 S パラメータは消滅ガンマ線エネルギー分布のピーク前後のある範囲の面積を全体の面積で割った値で、消滅相手の電子の運動量が小さくドップラー効果によるエネルギーシフトが小さいほど大きな値になる⁹⁾。 S パラメータの解析において、表面、欠陥、フリーの状態の S パラメータをそれぞれ S_s, S_d, S_f とすると、観測される S パラメータは、

$$S(E) = F_s(E)S_s + F_d(E)S_d + F_f(E)S_f \quad (6)$$

ここで、 $F_s(E), F_d(E), F_f(E)$ はそれぞれの状態の割合であり、 $F_s(E) + F_d(E) + F_f(E) = 1$ である。侵入深さ分布を考慮に入れた拡散方程式は以下のように記述される。

$$D_+ \frac{d^2}{dz^2} n(z, E) - \frac{d}{dz} [v(z)n(z, E)] - \kappa_{\text{eff}}(z)n(z, E) + P(z, E) = 0 \quad (7)$$

ここで、 D_+ はその物質中の陽電子の拡散定数、 $n(z)$ は位置 z での陽電子の存在確率、 $v(z)$ は物質中に電場がある場合のドリフト速度である。 $\kappa_{\text{eff}}(z)$ は消滅速度と捕獲速度の和

$$\kappa_{\text{eff}}(z) = \lambda_r + \mu C_d(z) \quad (8)$$

である。ここで、 $C_d(z)$ は欠陥濃度の深さ依存性である。 $F_d(E)$ と $F_s(E)$ は、以下のように表される。

$$\begin{cases} F_d(E) = \int_0^{\infty} \mu C_d(z) n(z, E) dz \\ F_s(E) = \left| D_+ \frac{d}{dz} n(0, E) \right| \end{cases} \quad (9)$$

測定によって得られたエネルギー依存性 $S(E)$ について、式 (6) ~ (9) をフィッティングによって解けば、欠陥濃度の深さ分布 $C_d(z)$ が得られる⁹⁾。また、上式のドリフト速度の深さ依存性 $v(z)$ から半導体や絶縁体では電界の深さ依存性を推定することもできる。

2.5 入射エネルギー可変陽電子寿命測定装置

当所では、電子リニアックによって発生した高強度低速陽電子ビームを用いて、入射エネルギー可変陽電子寿命測定を行っている。この高強度低速陽電子ビームは、陽電子の寿命を測定するために短パルス化装置によって、100 ピコ秒程度の非常に短いパルスにして、試料に入射する。陽電子が入射した時刻は、パルス化装置のタイミング信号から得られ、この信号と陽電子の消滅時に放出されるガンマ線のタイミング信号の時間差を、時間・波高変換器によってアナログ信号に変換する。この波高分布をデジタル・アナログ変換器とコンピュータからなる波高分布測定器に蓄積し、陽電子寿命スペクトルを得る。陽電子の入射エネルギーは、試料に印加する電圧によって変える。この装置の詳細は、文献 10,11 に報告している。

この測定装置は、従来の陽電子寿命測定装置と同程度の分解能で測定が可能である。また、入射エネルギーを 0.3 keV 程度から最大 30 keV 程度まで変えることができ、シリコン単結晶の場合平均侵入深さを、3 ナノメートルから 4 マイクロメートルと広範囲に変えることができる。

この装置の最大の特徴は、電子リニアックによって発生した高強度陽電子ビームを利用するために、計数率が高い（最大 6×10^4 cps、通常 2000 ~ 4000 cps）ということと、パルス間隔を自在に制御できる陽電子チョッパー¹²⁾を用いているために、測定可能な時間幅を試料によって適した範囲に可変できるということである。これによって、従来の短パルス陽電子ビームによる寿命測定³⁾では難しかった長寿命成分の測定も可能になった。図 3 に、p型 6H-SiC、ポリイミド、熱酸化非晶質 SiO_2 の陽電子寿命スペクトルを示す。この図のように陽電子寿命スペクトルは物質や欠陥状態によって大きく変化する。

§3 各種材料の研究

前章に述べた入射エネルギー可変陽電子寿命測定法を用いて、当所の他のグループ、大学、国研、企業の研究所の研究者らと協力してさまざまな材料の格子欠陥や微視的構造の研究を行ってきた。表1に、これまで入射エネルギー可変陽電子寿命測定法によって評価を行った材料を示す。

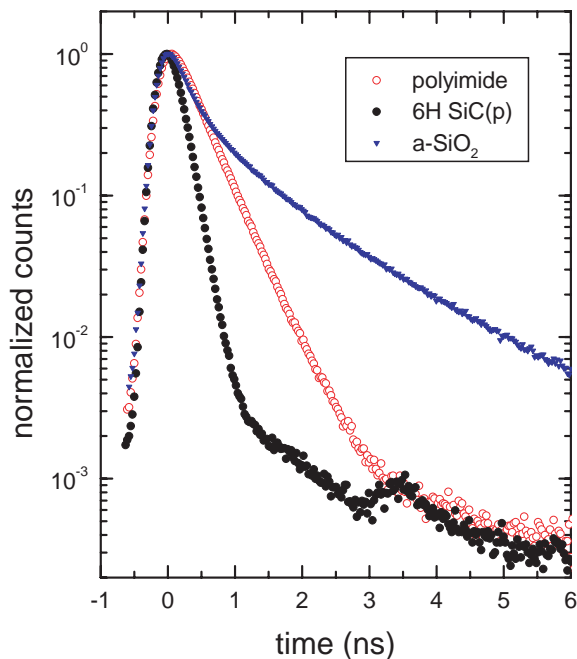


図3 入射エネルギーが10 keVのp型6H-SiC, ポリイミド, 熱酸化非晶質SiO₂の陽電子寿命スペクトル。3-4 ns付近のピークは後方散乱陽電子によるもの

3.1 金属系材料

金属系材料では、イオン注入によって特定の領域のみに生じる欠陥や薄膜・箔中の欠陥など、従来の陽電子寿命測定法では不可能であった表面近傍の特定の深さの微視的構造を、入射エネルギー可変陽電子寿命測定によって調べている。

ステンレス鋼は多方面に使用されるが、原子力用の構造材料としても重要であり、この場合、高エネルギーイオンによって生成される照射損傷が問題となっている。そこで入射エネルギー可変陽電子寿命測定によって、XeやArイオン注入ステンレス鋼の照射損傷を調べ^{10,13)}、これらの欠陥のサイズや深さに関する情報を測定できることがわかった。また、陽電子の減速材として用いられる、タングステン箔の高エネルギー電子ビームによる照射損傷についても調べ、高エネルギー電子の入射時に生ずる中性子によってタングステン箔中に空孔クラスターができており、これが陽電子減速効率の劣化の一因であることを解明した¹⁴⁾。さらに、準結晶や金属多層膜などの金属薄膜についても測定を行い、アルミベース正20面体準結晶ではその構造が空孔によって安定化されているらしいということが明らかになってきた¹⁵⁾。

3.2 半導体材料

大規模集積回路などの半導体デバイスは、種々の表面処理・薄膜形成によって製造され、デバイスの動作も主に表面近傍でなされることから、薄膜や表面

表1 入射エネルギー可変陽電子寿命測定によって測定した試料

金属	イオン注入ステンレス(イオン種:Xe, Ar), タングステン, 準結晶, 金属多層膜
シリコン系半導体	イオン注入シリコン(イオン種:B, P, As, Si, Ar, BF ₂ , F, O, H), エピタキシャル成長シリコン, MOS, SIMOX, アモルファスシリコン(CVD,イオン注入, 電子ビーム蒸着), ポーラスシリコン, 微結晶シリコン
非シリコン系	GaAs, Ti/GaAsショットキー, SiC(イオン注入), GaN, ダイヤモンド(イオン注入), CuInSe ₂ , InGaAs, ZnSe
酸化物・保護膜	非晶質SiO ₂ (イオン注入, 成長方法) 自由電子レーザー用ミラー(光照射) Al ₂ O ₃ (成長方法), TiN, ダイヤモンドライクカーボン
高分子・分子性結晶	ポリスチレン, ポリエチレンテレフタレート(イオン注入), PTFE, エポキシ, ポリウレタン(光照射), ポリイミド, ポリアニリン C ₆₀ , BETTF, TTF-TCNQ, HOPG

近傍の欠陥などを知ることは重要である。そこで、筆者らは、入射エネルギー可変陽電子寿命測定単独あるいは寿命測定とドップラー広がり測定の組み合わせによって、各種半導体の薄膜や表面近傍の格子欠陥等の研究を行っている。

3.2.1 シリコン系

現在の半導体デバイスの大部分はシリコン系半導体を材料としており、筆者らが行った測定もシリコン系半導体が最も多い。特に、シリコン単結晶へのイオン注入は、原理上原子レベルの欠陥の形成が避けられず、欠陥の回復には適切な熱処理が重要である。そこで、表1に示したように様々なイオン種を注入したシリコン単結晶中の欠陥について測定を行った¹⁶⁻²²⁾。室温でのイオン注入の場合、複空孔程度のサイズの欠陥(300ピコ秒前後)が観測され、イオン種による違いはあまりない。しかし、熱処理による欠陥の回復は、イオン種によって異なっていることが観測された。特にBF₂やフッ素イオン注入^{16,17)}では、900°C ~ 1000°C程度の熱処理でフッ素と空孔クラスターの複合体が形成されていることが明らかになった。また、酸素の高濃度注入では、ある条件で注入領域の付近にアモルファスSiO₂に特有な陽電子寿命が現れ、この結果はSIMOXの酸化膜を非破壊で分析できることを示している¹⁸⁾。

また、イオンビーム誘起及び熱的結晶成長膜^{21,22)}やエピタキシャル成長膜^{23,24)}など従来のバルクの測定では難しかった薄膜の測定を行い、これらの膜中で形成される空孔型格子欠陥の同定を行った。

さらに、シリコン中の陽電子の電界に対する効果を調べるため、MOS (metal-oxide-semiconductor) 構造の試料の測定を行い、シリコン中で陽電子が電界によるドリフトによって界面に到達し、陽電子の寿命スペクトルが大きく変化することが確かめられた^{25,26)}。この結果は、図2のようなある程度広がった陽電子の侵入深さ分布でも陽電子を界面に集めることができ、界面を調べるプローブとしても有用であることを示唆している。

アモルファスシリコン²⁶⁻³¹⁾、ポーラスシリコン³²⁾、微結晶シリコン³³⁾は、成長条件や熱処理によって大きく構造が変わることが知られている。希ガス希釈プラズマCVDで作成した水素化アモルファスシリコン

の寿命測定を行ったところ、ある成長条件で約10ナノ秒のオルソポジトロニウムの長寿命成分が観測されることを発見し、この寿命からナノメートルサイズの空隙が存在することを明らかにした²⁷⁾。この材料は、その成長条件でX線小角散乱などの結果からナノメートルの空隙構造があることが予測されていたが、この実験でその存在を実証した。また、アモルファスシリコンの熱処理後の構造変化は、成膜方法によって大きく異なることも明らかにした²⁸⁻³¹⁾。ポーラスシリコンの測定では、アモルファスシリコンで観測されたナノメートル空隙の長寿命成分よりさらに長い寿命の成分が観測され、この寿命成分の温度依存性から、細孔の表面状態や表面近傍の欠陥について評価できることが確かめられた³²⁾。

3.2.2 非シリコン系

GaAs, InGaAs, ZnSe, GaN, SiC, ダイヤモンド, CuInSe₂などの非シリコン系半導体は、シリコンには無い特徴を有していることから、高周波素子、発光素子、低損失パワー素子、高効率太陽電池など、シリコン素子の限界を超えるような種々の特徴的な用途への利用が期待されている。しかし、これらの半導体はシリコンに比べて欠陥などの構造が良く理解されていないものが多い。そこで、それぞれの材料について、陽電子寿命法とドップラー広がり測定法の結果を比較・分析して格子欠陥などの評価を行っている³⁴⁻⁴¹⁾。

この中で、シリコン上に成長させた気相成長ダイヤモンド薄膜³⁴⁾は、成長条件によって陽電子の寿命スペクトルが大きく変化し、膜の質を容易に評価できることがわかった。また、ダイヤモンド³⁵⁾やSiC^{36,37)}は熱拡散によるドーピングが難しく、イオン注入によるドーピング法が模索されていることから、これらの試料についてイオン注入と熱処理の条件を変えた試料について測定を行い、熱処理温度と欠陥の回復過程との関係を明らかにした。

また、CuInSe₂⁴⁰⁾やHgCdTe⁴¹⁾では、成長時の組成比によって空孔の大きさが変化することが明らかになり、CuInSe₂では複空孔が存在する薄膜を大気中で熱処理すると、陽電子の寿命が減少して空気中の酸素が複空孔のセレンの原子位置に取り込まれ、空孔が小さくなっているらしいという結果が得られた。

3.3 酸化物・表面保護膜

酸化物の多くは絶縁体で、保護膜や光学材料などに使われる。この中で、非晶質 SiO_2 は半導体素子の絶縁膜や保護膜として非常に重要であることから、幾つかの成長条件の異なる SiO_2 膜の測定を行った^{26,24,42-46}。非晶質 SiO_2 膜ではポジトロニウムの長寿命成分が観測される。このポジトロニウムは、イオン注入などによる欠陥によって形成が抑制されることがわかってきた⁴³。これは、ポジトロニウムの形成には、電子と陽電子の対が必要であるが、イオン注入などによって荷電欠陥が生成し、これによってできる局所的な電界によって本来ポジトロニウムを形成するはずの電子と陽電子が引き離されるために、形成が抑制されるものと考えられる。

同様なポジトロニウム形成の抑制が、高反射率自由電子レーザー用ミラーの SiO_2 膜でも観測された。当所で行っている自由電子レーザーの研究では、 SiO_2 と他の酸化物 (Ta_2O_5 や HfO_2 など) の多層膜が高反射率ミラーとして使用されているが、このミラーの第1層 SiO_2 のポジトロニウム形成割合とミラーの劣化や回復に相関があり、第1層 SiO_2 中に不純物による荷電欠陥と推測される欠陥が存在し、これがミラーの劣化の一因であることがわかった⁴⁶。

Al_2O_3 は SiO_2 とともに保護膜として広く用いられている物質である。また、ダイヤモンドライクカーボンや TiN も表面の保護膜として使われる。これらの成長条件の異なる試料の陽電子寿命測定を行い、どのような条件が保護膜として適しているかの評価を行った。特に、 Al_2O_3 膜では、熱酸化膜と蒸着法では陽電子寿命が大きく異なり、熱酸化膜には空孔集合体の少ない膜ができることを明らかにした⁴⁷。

3.4 高分子・分子性結晶

従来の陽電子寿命測定では、多くの高分子においてポジトロニウム成分が観測されている。このポジトロニウムの長寿命成分は、高分子の構造、特に非晶質領域の構造を反映しており、高分子中の自由体積の測定や、ガラス転移温度 T_g の測定に利用されている。高分子は様々な分野で利用されており、バルク内部だけでなく、薄膜や表面近傍の構造を知ることにも必要になってきている。たとえば、橋などの構造物や航空機・船などに使われる塗料は高分子から

できており、現在紫外線等による劣化が問題となっている。構造物をより長く使おうとする場合、塗料の塗り替えが必要であるが、古い塗料をはがす工程では労力が必要なだけでなく環境や人体に悪影響を及ぼすことがあり、莫大な費用を要する。そこで、安定性、安全性、経済性に優れた塗料を開発するため、表面近傍の劣化の進み具合や劣化の機構を調べることができる評価法が望まれている。入射エネルギー可変陽電子寿命測定法とドップラー拡がり測定法を用いて塗料などに使用される高分子を測定し、表面近傍と内部との構造の違いやイオン注入や照射による欠陥について調べ、陽電子がこれらの微視的構造に敏感であることを実証した⁴⁹⁻⁵²。

また、BETTF, TTF-TCNQ, C_{60} などの分子性結晶は、超伝導体材料として興味深い。しかし、これらは薄膜あるいは薄片であることから、従来の陽電子寿命測定法は難しかった。そこで、入射エネルギー可変陽電子寿命法で陽電子寿命を測定し、理論計算との比較を行った^{53,54}。

§4 おわりに

多くの高機能材料では、その機能を具現するために数ナノメートルから数マイクロメートルの深さの表面近傍領域が重要である。入射エネルギー可変陽電子寿命測定法は、この数ナノメートルから数マイクロメートルの特定の深さに陽電子を入射し、その領域の格子欠陥などの微視的構造を非破壊で調べることができる。この測定法は、金属・半導体・絶縁体を問わず多くの材料に適用することができ、高機能材料の微視的構造評価に非常に有用な測定法であると言える。

入射エネルギー可変消滅ガンマ線ドップラー拡がり測定は、入射エネルギー可変陽電子寿命測定に対して相補的な情報を与えてくれることから、表1の半数以上の物質についてドップラー拡がり測定も行っている。陽電子寿命は、第2章に示したように消滅位置での空孔の大きさを直接反映する。一方、ドップラー拡がり測定は、電子の運動量を測定する手法であり、陽電子消滅位置付近の元素の推定も可能である。この2つの手法を利用すれば、原子空孔と不純物の複合欠陥なども調べることができる。陽電子の消

滅時には主に2本のガンマ線が放出されることから，一方を陽電子寿命測定に，もう一方をドップラー拡がり測定に用いることが可能である。そこで，現在，陽電子寿命とドップラー測定を同時に行い，その相関スペクトルを取ることができる装置の開発を計画している。相関スペクトルは，それぞれの測定を単独で行うよりも複数の消滅過程の分離が容易であり，これが実現すれば，複数の欠陥種が存在する系でも，詳しい材料評価を行うことができるようになる」と期待される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたって，小林直人 量子放射部長，富増多喜夫 元量子放射部長，山崎鉄夫 前量子放射部長のご支援をいただきました。また，各種試料の測定を行うにあたり，物質研 小林慶規氏，筑波大 谷川庄一郎教授，上殿明良氏，材料科学部 石橋章司氏をはじめとして，参考文献 11-54 に示した所内，国研，大学，企業の研究所の多くの研究者のご協力をいただきました。ここに深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) アイソトープ協会編：陽電子計測の科学，アイソトープ協会，(1993) .
- 2) W.S. Crane and A.P. Mills Jr : Rev. Sci. Instrum. 56 (1985) 1723.
- 3) D. Schödlbauer, P. Sperr, G. Kögel, W. Triftshäuser : Nucl. Instr. & Meth. B 34 (1988) 258.
- 4) A. Vehanen and K. Rytölä : Proc. Int. School of Physics 'Enrico Fermi' Course LXXXIII (North - Holland, Amsterdam, 1983), p.659.
- 5) 河福厚男，長谷川雅幸：まてりあ 35 (1996) 131.
- 6) 伊藤賢志，中西寛，氏平裕輔：Radioisotopes 47 (1998) 206.
- 7) P. Asoka - Kumar, K.G. Lynn and D.O. Welch : J. Appl. Phys. 76 (1994) 4935.
- 8) S.Valkealahti and R. M. Nieminen: Appl. Phys. A32 (1983) 95.
- 9) 上殿明良，谷川庄一郎：まてりあ 35 (1996)140.
- 10) 鈴木良一：電子技術総合研究所研究報告 第928号 (1991).
- 11) 鈴木，大平，三角，大垣，千脇，山崎，小林：電子技術総合研究所彙報 59 (1995) 245.
- 12) 鈴木良一：特許 特公平72758, 特公平117600.
- 13) 有賀武夫，鈴木良一：未発表.
- 14) R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Uedono, Y.K. Cho, S. Yoshida, Y. Ishida, T. Ohshima, H. Itoh, M. Chiwaki, T. Mikado, T. Yamazaki and S. Tanigawa : Jpn. J. Appl. Phys. 37, (1998) 4636.
- 15) K. Sato, Y. Takahashi, H. Uchiyama, I. Kanazawa, R. Tamura, K. Kimura, F. Komori, R. Suzuki, T. Ohdaira, S. Takeuchi : Phys. Rev. B, 59 (1999) 6712.
- 16) A. Uedono, T. Kitano, K. Hamada, T. Moriya, T. Kawano, S. Tanigawa, R. Suzuki, T. Ohdaira, and T. Mikado : Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 2571.
- 17) A. Uedono, R. Suzuki, et al., : Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 969.
- 18) A. Uedono, L. Wei, S. Tanigawa, R. Suzuki, H. Ohgaki, T. Mikado, H. Kametani, H. Akiyama, Y. Yamaguchi, M. Koumaru : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3682.
- 19) M. Fujinami, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado: Phys. Rev. B 58 (1998) 12559.
- 20) A. Uedono, T. Kitano, M. Watanabe, T. Moriya, T. Kawano, S. Tanigawa, R. Suzuki, T. Ohdaira and T. Mikado : Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 2000.
- 21) N. Hayashi , R. Suzuki , M. Hasegawa , Y. Kobayashi , S. Tanigawa , T. Mikado : Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 45.
- 22) Jun Xu, E.G. Roth, O.W. Holland, A.P. Mills Jr., R. Suzuki : Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 997.
- 23) A. Uedono, S. Tanigawa, R. Suzuki, H. Ohgaki, T. Mikado : Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 6286.
- 24) R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, T. Tomimasu : Mater. Sci. Forum 105 - 110 (1992) 1459.
- 25) A. Uedono, L. Wei, S. Tanigawa, R. Suzuki, H. Ohgaki, T. Mikado, Y. Ohji : J. Appl. Phys. 74 (1993) 7251.
- 26) R. Suzuki, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, K. Awazu, A. Matsuda, Y. Kobayashi, A. Uedono, S. Tanigawa : AIP Conf. Proc. 303 (1994) 84.
- 27) R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, A. Matsuda, P.J. McElheny, S. Mashima, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, T. Tomimasu : Jpn. J. Appl. Phys. 30, (1991) 2438.
- 28) S. Muramatsu, R. Suzuki, L. Wei, S. Tanigawa : Solar Energy

- Materials and Solar Cells 34(1994) 525.
- 29) T. Motooka, Y. Hiroshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, Y. Hirano, F. Sato : Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L149.
- 30) Y. Hiroshima, T. Motooka, R. Suzuki, Y. Hirano, F. Sato : Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 3126.
- 31) R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Uedono, S. Ishibashi, A. Matsuda, S. Yoshida, Y. Ishida, S. Niki, P.J. Fons, T. Mikado, T. Yamazaki, S. Tanigawa, Y. K. Cho : Materials Sci. Forum 255 - 257 (1997) 714.
- 32) R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki : Phys. Rev. B 49 (1994) 17484.
- 33) X. Zhao, Y. Itoh, Y. Aoyagi, T. Sugano, K. Hirata, Y. Kobayashi, T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado : J. Radioanalytical and Nucl. Chem. 211 (1996) 31.
- 34) R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, A. Uedono, S. Tanigawa, H. Funamoto : Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2237.
- 35) A. Uedono, T. Kawano, S. Tanigawa, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado, S. Fujii, S. Shikata : Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 1772.
- 36) A. Uedono, H. Ito, T. Ohshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, S. Tanigawa, Y. Aoki, M. Yoshikawa, I. Nishiyama, T. Mikado, H. Okumura and S. Yoshida : Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6650.
- 37) A. Uedono, T. Ohshima, H. Itoh, R. Suzuki, T. Ohdaira, S. Tanigawa, Y. Aoki, M. Yoshikawa, I. Nishiyama, T. Mikado : Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 2422.
- 38) A. Uedono, S. Fujii, T. Morita, T. Kawano, S. Tanigawa, R. Suzuki, T. Ohdaira, and T. Mikado : J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 6827.
- 39) Y.K. Cho, J.Y. Leem, C. Lee, S.K. Noh, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado : Materials Sci. Forum 255 - 257 (1997) 701.
- 40) R. Suzuki, T. Ohdaira, S. Ishibashi, A. Uedono, S. Niki, P.J. Fons, A. Yamada, T. Mikado, T. Yamazaki, and S. Tanigawa : Inst. Phys. Conf. Ser. No.152, Sec.E, (IOP Publishing, 1998) 757.
- 41) A. Uedono, H. Ebe, M. Tanaka, R. Suzuki, T. Ohdaira, S. Tanigawa, T. Mikado, K. Yamamoto and Y. Miyamoto : Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 3910
- 42) A. Uedono, L. Wei, S. Tanigawa, R. Suzuki, H. Ohgaki, T. Mikado : J. de Physique II 3 (1993) 177.
- 43) R. Suzuki, Y. Kobayashi, K. Awazu, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki : Nucl. Instrum. & Meth. B 91 (1994) 410.
- 44) A. Uedono, L. Wei, S. Tanigawa, R. Suzuki, H. Ohgaki, T. Mikado, and K. Fujino : Hyperfine Interactions 84 (1994) 231.
- 45) A. Uedono, L. Wei, T. Kawano, S. Tanigawa, R. Suzuki, H. Ohgaki, T. Mikado : J. de Physique III 5 C1 (1995) 49.
- 46) R. Suzuki, T. Ohdaira, K. Yamada, T. Yamazaki, N. Sei, T. Mikado, T. Noguchi, H. Ohgaki, S. Sugiyama, M. Chiwaki, T. Shimizu, M. Kawai, M. Yokoyama, S. Hamada, K. Saeki, N. Nishimura, T. Tomimasu : J. Radioanalytical & Nucl. Chem. 211 (1996) 47.
- 47) Jun Xu, B. Somieski, Lester D. Hulet, B. A. Pint, P.F. Tortoralli, R. Suzuki, T. Ohdaira : Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 3165.
- 48) A. Uedono, S. Nanao, S. Tanigawa, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado, S. Ishibashi : Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5711.
- 49) R. Zhang, H. Cao, J - P. Yuan, C - M. Huang, Zhang, Sandreczki, B. Nielsen, A. Kumar, R. Suzuki, T. Ohdaira, Y. C. Jean : Materials Sci. Forum 255 - 257 (1997) 704.
- 50) Y.C. Jean, H. Cao, G.H. Dai, R. Suzuki, T. Ohdaira, Y. Kobayashi, K. Hirata : Appl. Surf. Sci. 116 (1997) 251.
- 51) Uedono, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Uozumi, M. Ban, M. Kyoto, S. Tanigawa, T. Mikado : J. Polymer Sci. B 36(1998) 2597.
- 52) H. Cao, R. Zhang, J - P Yuan, C - M Huang, Y. C. Jean, R. Suzuki, T. Ohdaira, B. Nielsen : J. Phys. Condens. Matter 10 (1998) 10429.
- 53) S. Ishibashi, M. Tokumoto, N. Kinoshita, N. Terada, H. Ihara, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado, H. Anzai : Canadian J. Phys. 73 (1995) 534.
- 54) S. Ishibashi, M. Tokumoto, N. Kinoshita, N. Terada, H. Ihara, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado, H. Anzai : Appl. Surf. Sci. 116 (1997) 300.

(1999.11.26受付)