

陽電子利用物性研究ラボ (Positron Physics Lab.)

研究項目：超低速短パルス陽電子ビームによる表層物性評価法の研究
研究期間：平成11年度～15年度

1. 研究の背景

電子の反粒子である陽電子は、電子との消滅やガンマ線の放出などほかの粒子にはない性質を有することから、電子構造・格子欠陥・表面状態など材料の物性を評価するプローブ粒子として用いることができる。陽電子を用いた材料評価法は、1950年代から行われてきており、電子運動量分布測定や空孔型欠陥を調べる非破壊検査法として利用されてきた。この従来の測定法は、 ^{22}Na などの放射性同位元素(RI)から放出される $^+$ 線(数百keVの放出エネルギー)を直接利用するために陽電子の侵入深さが深く、主にバルク試料の評価に用いられている。

近年、半導体などの材料では、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評価の重要性が高まってきている。そこでRIから放出される陽電子を減速して低速陽電子として、薄膜や表面近傍の物性評価に利用する研究がなされてきた¹⁾が、一部の測定法を除けば、市販のRIから得られる低速陽電子の強度($10^4 \sim 10^5$ 個/秒)では実用的な測定時間内に実験を行うことは困難であった。

より強度の高い低速陽電子ビームを得るため、米国において電子線形加速器(リニアック)などを用いた高強度低速陽電子ビームの発生技術²⁾が開発され、市販のRIを用いた陽電子ビームより2～3桁強度が高い陽電子ビームが得られるようになった。しかし、陽電子ビームの質(パルス幅やエネルギー広がりなど)が物性計測には適しておらず、様々な材料の評価に応用するまでには至らなかった。そこで当ラボでは、物性測定に適した高強度低速陽電子ビームの開発とそれを用いた革新的な材料評価法の実現を目標として研究を行ってきた。

2. これまでの研究経過と現状

当所では、1986年より理研・無機材研・筑波大と科学

技術振興調整費による共同研究によって、電子加速器を用いた高強度低速陽電子ビームの開発に着手し、 10^7 個/秒の高強度低速陽電子の発生に成功した³⁾。この研究成果はその後、官民連帯共同研究、原子力クロスオーバー研究(平成6年度～10年度：前期、平成11年度～15年度：現行)に引継ぎ、高強度低速陽電子の発生・制御技術を高度化し最大強度およびビームの質を向上させるとともに、それを用いた材料評価技術の研究を行ってきた。

2.1 高強度超低速陽電子ビーム発生・制御技術の開発の研究

電子リニアックを用いた高強度低速陽電子の発生では、高エネルギー電子ビームを重金属ターゲットに入射し、制動放射と電子・陽電子対生成によって陽電子を作り出し、タングステン製の減速材によって数eVまで減速する。電子リニアックの電子ビームは約1マイクロ秒で繰り返し100ppsのパルスであり、生成される低速陽電子もパルス状である。このような繰り返しレートが低いパルスは、計測系の検出器が飽和するため物性計測に適さない。そこで、当所の低速陽電子ビームラインでは、直線ストレージ部(磁場と電場によるトラップ)に一時的に蓄積し、徐々に引き出すことによって1マイクロ秒程度の陽電子パルスを数ミリ秒まで引き伸ばし、図1のような脈流的な低速陽電子ビームを得ている。また、従来の電子リニアックを用いた低速陽電子ビームはエネルギー広がりが数十～数百eVと広くパルス化などの制御をすることが困難であったが、当所のビームラインでは陽電子の引き出し電圧を5～10Vと低くするとともに陽電子減速部及びトラップ部を改良し数eV以下の高強度超低速陽電子ビームの発生を可能にした。また、電子リニアックを用いた低速陽電子の発生では長期の使用による低速陽電子発生効率の減少が問題であったが、その原因を解明し⁴⁾対策をとったところ最大 10^8 個/秒の高強度低速陽

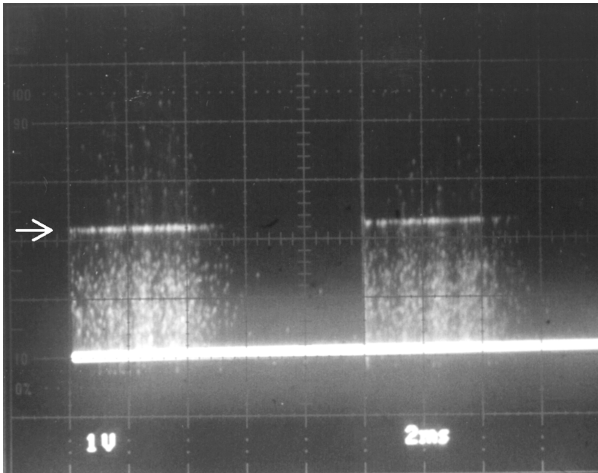


図1 低速陽電子ビームライン先端における半導体検出器の信号(2ms/Div.)
矢印は511keVの陽電子消滅ガンマ線の光電ピーク。0.7 μsのパルス幅のリニアック入射電子ビームに対して、直線ストレージ部を通過後の陽電子ビームの幅は約5msまで広がっている。

電子を安定に発生することが可能になった。

2.2 高強度低速陽電子を用いた材料評価技術の開発

2.2.1 入射エネルギー可変陽電子寿命測定

陽電子は、正の電荷を持っていることから物質中に入射すると原子核から反発を受け、原子核の欠損した空孔に集まりやすい。このような空孔では電子密度が低く、陽電子と電子が対消滅する速度が低下し陽電子の寿命が長くなる。したがって、陽電子の寿命を測定することにより、物質内部の空孔などの微視的構造を非破壊で調べることができる。しかし、従来の陽電子寿命測定はRIから放出される陽電子をそのまま用いていたために侵入深さが深く、バルク試料の測定しか行うことができなかった。RIを用いて低速陽電子を生成しそれをパルス化して陽電子寿命測定を行う方法⁵⁾も開発されたが、計数率が低く限られた範囲の陽電子寿命スペクトルしか測定することができなかった。

これらの問題を解決するため、当ラボでは新しい低速陽電子の短パルス化法を考案⁶⁾するとともに電子リニアックにより発生した高強度低速陽電子と組み合わせ、以下のような特徴を有する陽電子寿命測定装置を開発した。

1. 短パルス陽電子の試料への入射エネルギーが300 eV ~ 30keVまで可変。これによって陽電子の試料

への侵入深さを数ナノメートルから数マイクロメートルまで自在に変えることができる。

2. 計数率は通常3,000 cps, 最大15,000 cpsで1スペクトル(100万カウント)の測定時間が数十秒から数分。従来の陽電子寿命測定より1~2桁計数率が高い。
3. ピーク/バックグラウンド比は $\sim 10^4$ と低バックグラウンド。
4. パルス間隔を変えることによって、短寿命成分だけでなく、サブナノメートル~ナノメートルの空隙に存在するポジトロニウム(Ps)の成分を測定することが可能。

この測定法の有効性を確かめるため、所内や所外の研究所(クロスオーバー研究)、大学(共同研究)、民間企業(受託研究)などと協力し、各種高機能材料の陽電子寿命測定を行ってきた。その結果、アモルファスシリコン⁷⁾やポーラスシリコン⁸⁾など薄膜中の空隙、イオン注入によって生成される欠陥の熱処理による構造変化(例:図2)、高分子材料の表面変質などさまざまな材料の表面近傍の微視的構造評価に有効であることが明らかになってきている¹⁰⁾。

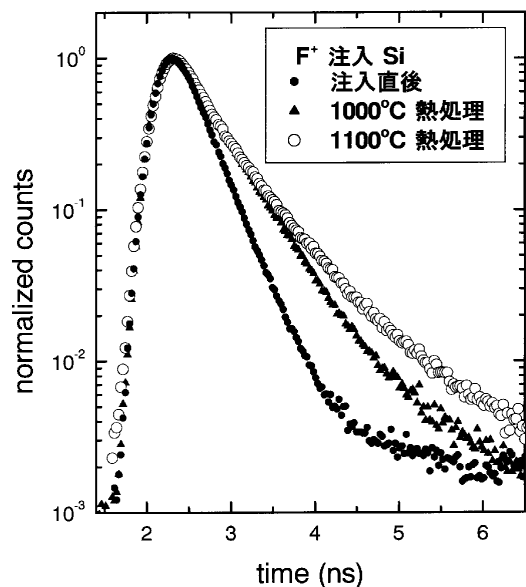


図2 フッ素注入Siの陽電子寿命スペクトル
注入後と1000°C, 1100°C熱処理後。陽電子寿命測定と電子運動量分布測定により、熱処理によって原子空孔集合体を形成しその表面がフッ素で覆われていることが明らかになった⁹⁾。

2.2.2 陽電子消滅励起オージェ電子分光測定

陽電子消滅励起オージェ電子分光(Positron-annihilation-induced Auger Electron Spectroscopy ; PAES)は、 $\sim 10\text{eV}$ 程度のエネルギーの陽電子ビームを試料に入射し、表面の鏡像ポテンシャルに捕獲された陽電子と内殻電子とを対消滅させることによって表面原子の内殻準位をイオン化する。この新しい原理に基づくオージェ電子分光法は、従来の電子励起オージェ電子分光法に比べて1)表面感度が極めて高く最表面層に限ったオージェ分析を行うことができる。2)オージェスペクトルに二次電子のバックグラウンドが無い。3)入射ビームによる照射損傷が桁違いに少ない。といった特徴を有する。

当ラボでは、陽電子短パルスビームを用いた飛行時間分析型のPAES法を考案¹¹⁾し、その装置の開発を行ってきた。この方法は、従来のエネルギー走査型の装置に比べて効率の高い測定が可能であり、電子リニアックによって発生した高強度陽電子ビームと組み合わせ、高分解能・高計数率のPAES測定装置の開発に成功した^{12,13)}。計数率が高いことから図3のように分単位で変化する表面現象を調べることも可能になった¹⁴⁾。

この装置を用いて二硫化モリブデン(MoS_2)の表面や、シリコンの初期酸化過程のPAES測定を行い、この測定法が従来のオージェ電子分光に比べて極めて表面の不純物に敏感であることを実証した¹⁵⁾。

3. 期待される波及効果

電子デバイスは年々高集積化・高速化しており、近い将来100ナノメートル以下のデザインルールの製造プロセスが必要になることから、数ナノメートル以下の微小な欠陥を非破壊で評価する技術の重要性が高まってきている。これらの製造プロセスでは、イオン注入や薄膜形成などさまざまな表面処理がなされるため、特に表面近傍の特定の深さの微小欠陥や薄膜形成時の最表面状態を調べることができる評価法が望まれている。

前述のように、当ラボ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使って表面近傍の特定の深さにおける微視的構造を調べることができる入射エネルギー可変陽電子寿命測定法を開発した。さらに、薄膜形成などの初期過程の表面を従来の表面分析法よりも詳しく調べることができる陽電子消滅励起オージェ電子分光法の開発にも成功した。これらの材料評価法によって、新しい機能材料の開発や製造プロセスの最適化が進み、より高性能のデバイスが実現するものと期待される。

4. 今後の研究展開の方向

当ラボで行っている高強度低速陽電子ビームの発生・制御技術の開発とそれを利用した材料評価法の研究は、新法人においては、光技術領域に移行し、今後以下のような研究展開をして行く予定である。

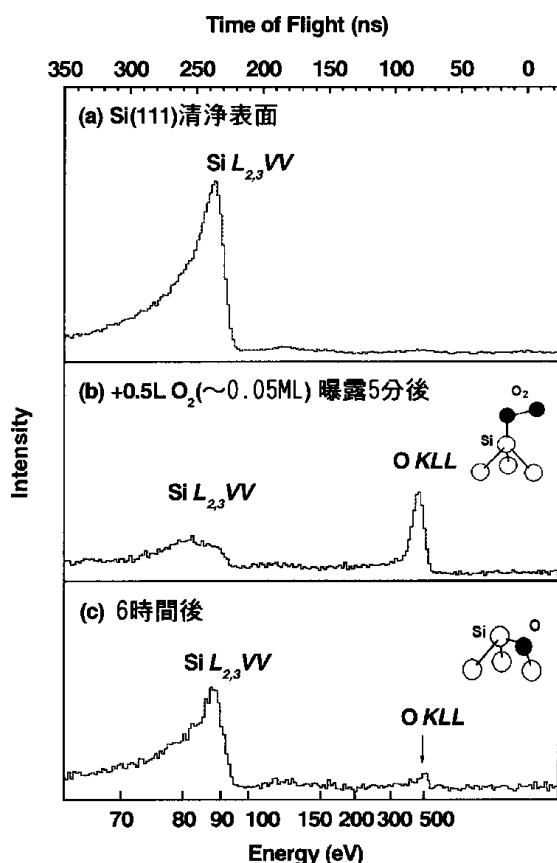


図3 シリコン(111)清浄表面(a)と清浄表面へ0.05原子層の酸素を吸着させた後(5分後:b, 6時間後:c)のPAESスペクトル
吸着直後はシリコンのオージェピークが減少し明瞭な酸素のオージェピークが観測されるが、時間とともに酸素ピークの強度は減少していく。これは、酸素が表面第二層以下に潜り込んだためと推測される。

4.1 陽電子発生・制御技術の高度化

当ラボで開発した入射エネルギー可変陽電子寿命測定や陽電子消滅励起オージェ電子分光測定は、数分の測定時間で1スペクトルを測定することができ1条件のみの測定には十分な性能を有しているが、深さ依存性を細かく測定したり短時間の変化を観測したりするにはさらに1桁以上強度の高い陽電子ビームが望まれる。また、現在の陽電子ビーム径は最小で数ミリ程度であるが、微小な試料や局所的な部分の評価にも対応できるマイクロビームも望まれる。今後、より強度の高いビームや径の小さいビームなど低速陽電子ビームの発生技術の高度化を推進していく。

4.2 低速陽電子を用いた材料評価法の高度化と新しい材料評価法の開発

当ラボで開発した材料評価法は、前述のように特に電子材料や光電子材料の表面や表面近傍の特定の深さの物性評価に有用であることが明らかになってきており、今後、測定法の高度化を進めるとともに各種試料の測定を行って、低速陽電子による材料評価がどのような材料・プロセスに対して有効であるかを明らかにして行く。これらの評価法は電子材料だけでなく、原子力用材料、表面保護膜、触媒などエネルギーや環境など幅広い分野の高機能材料にも適用でき、それらの材料開発にも有用であると考えられることから、他の研究機関、大学、企業の研究者らと協力してこれらの材料への低速陽電子の評価の有効性を調べる予定である。

また、空孔・不純物複合欠陥など現在より詳しく知ることができる陽電子寿命・運動量相関測定法という新たな材料評価法の開発もすすめる。この方法は陽電子寿命と同時に消滅相手の電子の運動量を同時に測定しその相関スペクトルを測定することによって、材料中の局所的な電子密度に加えて、電子の運動量分布の情報も得るものである。これによって、低速陽電子を用いた材料評価の応用範囲がさらに広がるものと期待される。

参考文献

1) A. P. Mills Jr : Proc. Int. School of Physics 'Enrico Fermi' Course LXXXIII (North-Holland, Amsterdam, 1983) 432.

- 2) R.H. Howell, R.A. Alvarez, M. Stanek : Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 751.
- 3) T. Akahane, T. Chiba, N. Shiotani, S. Tanigawa, T. Mikado, R. Suzuki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, T. Tomimasu : "Positron Annihilation", ed L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers, (World Scientific, Singapore, 1989) p.592.
- 4) R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Uedono, Y.K. Cho, S. Yoshida, Y. Ishida, T. Ohshima, H. Itoh, M. Chiwaki, T. Mikado, T. Yamazaki, S. Tanigawa : Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 4636.
- 5) D. Schodlbauer, P. Sperr, G. Kögel, and W. Triftshäuser : Nucl. Instr. and Meth. B **34** (1988) 258.
- 6) 鈴木 : 特願平3-261095, 特願平3-261096.
- 7) R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, A. Matsuda, P. J. McElheny, S. Mashima, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki and T. Tomimasu : Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 2438.
- 8) R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki : Phys. Rev. B, **49** (1994) 17484.
- 9) A. Uedono, T. Kitano, K. Hamada, T. Moriya, T. Kawano, S. Tanigawa, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado: Jpn. J. Appl. Phys. **36 Part 1** (1997) 2571.
- 10) 鈴木 大平 三角 : 電総研彙報 **63** (1999) 361.
- 11) 鈴木 : 特願平4-186328, 米国特許 5381003号
- 12) R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki : Appl. Surf. Sci. **100-101** (1996) 297.
- 13) T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki : Appl. Surf. Sci. **116** (1997) 177.
- 14) T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado: Appl. Surf. Sci. **149** (1999) 260.
- 15) 大平 鈴木 三角 : 電総研彙報**63** (1999) 367.

当該研究担当者等

ラボ構成員(総数11名)

職員(7名)鈴木良一*、大平俊行、大垣英明、山田家和勝(量子放射部)、石橋章司(材料科学部)、三角智久、小林直人(量子放射部)

職員以外(4名)小林慶規、平田浩一(物質研)、量子放射部併任)、谷川庄一郎、上殿明良(筑波大)

*ラボリーダ