



# 原子空孔分布分析のための陽電子 プローブマイクロアナライザーの開発

## Development of a Positron Probe Microanalyzer for Analysis of Atomic Vacancy Distributions

大島 永康, 鈴木 良一  
Nagayasu Oshima and Ryoichi Suzuki

独立行政法人産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門

**要旨** 産業技術総合研究所では、電子加速器を用いて発生した高強度低速陽電子ビームを短パルス化し、ビーム径を10 mm から30  $\mu\text{m}$  程度に収束して、材料表面近傍の局所的な陽電子寿命を計測する装置“陽電子プローブマイクロアナライザー (PPMA)”を開発した。PPMA は、陽電子の材料への入射位置を3次的に制御し陽電子寿命マップを得て、原子サイズ欠陥の3次元分布を視覚的に評価することが可能である。

**キーワード**：陽電子プローブマイクロアナライザー、走査型陽電子顕微鏡、低速陽電子、陽電子寿命法、原子空孔

### 1. はじめに

金属や半導体などの結晶材料中の原子空孔や空孔クラスター、あるいは高分子やガラスなどの非晶質材料中の分子間空隙（自由体積空孔）は、材料の様々な特性、例えば機械的特性、電気的特性、分子透過性などに影響をおよぼす因子として知られており、これらの超微細な空隙を制御して先端材料や機能性材料の開発研究が進んでいる。先端材料や機能性材料には、表面改質や複合化によって、機能性を発現させるものが多く、このため表面付近や微小領域での超微細空隙を精密に評価する技術の開発が求められている。

陽電子消滅分光法の一つである陽電子寿命分光 (positron annihilation lifetime spectroscopy: PALS) は、電子の反粒子である陽電子を用いることで超微細空隙を直接検出し、そのサイズを定量評価できる分析法である<sup>1)</sup>。陽電子は、物質中に入射して電子に出会うとガンマ線を放出して消滅する。特に絶縁物中では電子と静電結合した状態であるポジトロニウム (Ps) を形成してから消滅することも多い。陽電子や Ps は、原子空孔や分子間空隙に捕獲される性質があり、また消滅するまでの時間 (寿命) は、空孔や空隙のサイズで変化する。PALS では、この性質を利用し、陽電子や Ps の寿命を計測

することで空孔・空隙サイズを定量評価する。材料電導性・結晶性・試料温度を問わず非破壊的に利用できることから、金属・半導体・高分子等の様々な材料の空孔・空隙評価に用いられている。ただし、従来の計測法の空間分解能では、PALS を一辺1 mm 以下の試料に適用するのは困難であるため、先端材料や機能性材料の評価が困難となってしまう場合も多い。

産業技術総合研究所 (産総研) では、PALS の位置分解能を大幅に改善するため、陽電子ビームを試料上に数十  $\mu\text{m}$  以下に収束して陽電子寿命測定を行う装置を開発した<sup>2)</sup>。この装置は、陽電子プローブマイクロアナライザー (positron probe microanalyzer: PPMA)、あるいは走査型陽電子顕微鏡と呼ばれる。微小試料の任意の深さ (表面~数  $\mu\text{m}$ ) を PALS によって評価するだけでなく、ビームを走査し陽電子寿命マップを得ることで欠陥分布を可視化することも可能である。なお、陽電子寿命測定用の PPMA は産総研でしか稼働していないが、消滅  $\gamma$  線のエネルギー測定を行うことで欠陥評価する PPMA が千葉大学<sup>3)</sup> および日本原子力研究機構<sup>4)</sup> で稼働している。PPMA は歴史的にはまだ新しい分析装置であるため、これを用いた欠陥分析例は多いとはいえないが、先端材料や機能性材料の開発での有効利用が期待されている。

本論文では、産総研で開発された陽電子寿命測定用 PPMA の装置構成と応用研究例を紹介する。

### 2. 陽電子プローブマイクロアナライザー (PPMA) の装置構成

PPMA では、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) での電子に代わり陽電子を試料に入射し、特性 X 線の代わりに消滅  $\gamma$  線を検出するので、これらの装置構成の概念は類似しているともいえる。しかし、実際の PPMA では、EPMA やその他の電子ビーム装置では用いられないような特殊な光学系を多用する。図1に、PPMA 全体の概要図を示す<sup>5)</sup>。陽電子発生部・磁気輸送部 (リニアストレージ部)・短パルス化部・輝度増強部・加速部・測定部から構成されており、以下でそれぞれの役割を説明する。

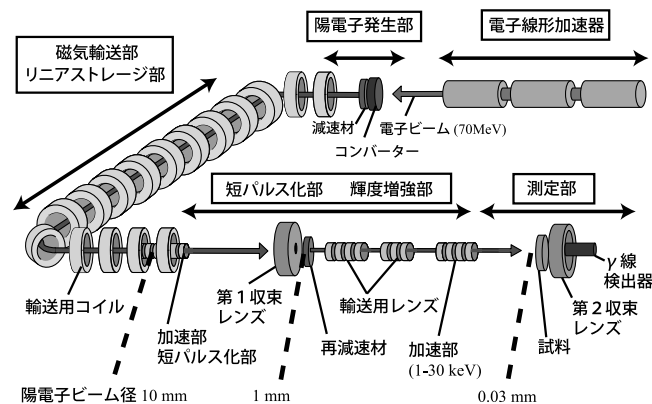


図1 装置全体の概略図。

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 産総研つくば中央第2  
2012年9月3日受付

低速陽電子発生部：

電子加速器（リニアック）の 70 MeV 電子ビーム（パルスレート 100 pulse/s (pps), ピーク電流 100 mA, パルス幅 1 μs) を厚さ数 mm のタンタル板（コンバーター）に入射し、発生する制動放射 X 線の対生成反応により陽電子を得る<sup>6)</sup>。こうして発生する陽電子のほとんどは、1 MeV 以上のエネルギーを持つが、その一部は直後に設置した減速材（アニール処理することで欠陥を除去したタングステン薄膜）中で熱化し、拡散により表面付近にまで到達する。タングステンは、陽電子に対して負の仕事関数を持つため、表面に到達した陽電子は自発的に真空中に再放出する<sup>1)</sup>。こうして得る陽電子は低速陽電子と呼ばれ、エネルギー分散は数 eV 程度である。低速陽電子を 10 eV 程度に加速して、実験室にまで輸送する。発生できる低速陽電子ビーム強度は  $10^7$  e<sup>+</sup>/s 以上であり、高強度の放射性同位元素を用いて生成できるビーム強度より 1-2 桁ほど大きい。リニアック電子ビームの時間構造を反映して、低速陽電子ビームもパルス幅 ~ 1 μs, パルスレート 100 pps で生成される。このような時間構造のビームをそのまま測定に用いれば、放射線検出器系の不感時間（数十 μs）内に多くの陽電子が到着することになってしまい陽電子消滅イベントの計数率低下を招く。そこで、後に紹介するリニアストレージ部で、~ 1 μs のパルス幅を数 ms にまで拡張することで準直流ビームに変換する<sup>6)</sup>。なお、低速陽電子の初期ビーム径は約 10 mm である。

磁気輸送部（リニアストレージ部）：

通常、低速陽電子源は強い放射線が発生するために、その近辺は PALS 計測に不向きである。従って、低速陽電子ビームを遮蔽壁を隔てた別室に輸送して利用する。我々のシステムでは、低速陽電子ビームをソレノイド磁場（連続磁場：~ 0.1 mT）により連続収束しながら、陽電子源から低放射線レベルの測定室にまで輸送する。陽電子の輸送エネルギーは ~ 10 eV で、輸送距離は 20 m 以上である。途中、全長 4 m ほどのリニアストレージ部が設けてあり、陽電子パルスを軸方向には電場で、径方向には磁場で閉じ込める。閉じ込めた陽電子群を、数 ms 程度の時間をかけて少しずつ下流側に引き出すことにより、準直流ビームに変換する。

輝度増強部（第 1 収束部）：

磁気輸送部（ソレノイド輸送磁場中）では、レンズによりビームを収束することが困難であることから、ビームを一旦磁場の弱い領域に加速して引き出し、磁気レンズ（第 1 収束レンズ）により収束を行う。弱磁場領域に引き出す際に、陽電子ビーム径は一旦拡がるが、収束レンズで 1 mm 程度にまで収束できる<sup>7)</sup>。さらにビーム径を縮小するために、1 mm に収束したビームをニッケル薄膜（単結晶 200 nm 厚）に入射し再減速することで、ビーム輝度の増強（エミッタンスの低減）を行う<sup>7)</sup>。ビーム輝度増強法の詳細は、次章で改めて解説する。

短パルス化部：

チョッパー・プリバンチャー・第 1 バンチャー・第 2 バン

チャーから構成される（図 2）。チョッパー・プリバンチャー・第 1 バンチャーは<sup>6)</sup>、磁気輸送部の終端付近に設置され、また、第 2 バンチャーには、輝度増強用のニッケル薄膜（再減速材）をそのまま用いる<sup>5)</sup>。チョッパーでは、メッシュグリッドを電氣的にスイッチングすることにより（矩形波パルスを印加することで）、ビームを 5 ns の幅で切り出す。このビームをプリバンチャーで速度変調することで 1 ns 程度にまで圧縮し、さらに空洞共振器型バンチャー（共振周波数  $f_0 = 165$  MHz）を用いて再減速材付近で 0.4 ns にまで圧縮する。空洞共振器の Q 値は約 2000 である。再減速材から引き出した低速陽電子は、再減速材に高周波を印加することでさらに速度変調され、これにより測定部でのパルス幅は 0.1 ns 近くまで圧縮される。

加速部：

輝度増強部で減速された陽電子ビームを、静電加速管により任意のエネルギーにまで加速し、試料への入射エネルギーを決定する。通常 1-30 keV 程度の加速範囲で用いる。

測定部（第 2 収束部）：

図 3 に測定部の概要図を示す。XY2 次元移動機構・試料設置真空槽・対物レンズ（第 2 収束レンズ）・BaF<sub>2</sub> シンチレーション検出器から構成される。パルス化部より提供されるパルス化のトリガーシグナルと BaF<sub>2</sub> シンチレーション検出器により得られる消滅 γ 線の検出シグナルの時間差により、陽電子寿命を測定する。試料に打ち込まれた陽電子の一部は、

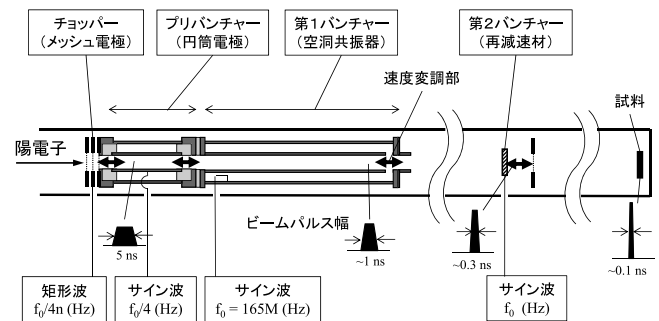


図 2 短パルス化部の概略図。

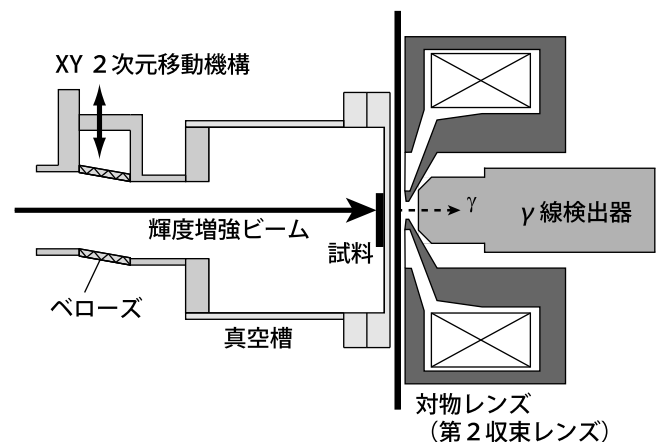


図 3 測定部の概略図。

後方散乱により真空中に戻り、ついには周辺の真空槽と衝突し消滅することになる。試料以外で消滅する陽電子は、ノイズを生じる原因となるため、試料設置用真空槽を大きくし、散乱陽電子の消滅場所を検出器から遠ざけるよう工夫している。また同様の理由で、対物レンズは試料の背後に設置している。この対物レンズの磁場は、試料前面にも形成されるので、試料上にビームを収束することができる。試料の入射位置 (x, y) の変更は、ビーム軌道を固定して、試料設置真空槽側を動かすことで行う。

### 3. 陽電子ビームの輝度増強法

一般に1つの収束レンズでは、数十分の1程度にまでしかビーム径を小さくできないため、初期ビーム径数 mm 程度の陽電子ビームをマイクロビーム化するには不十分であり、2つ目のレンズも使用する必要がある。図4には、レンズ(例として倍率  $M = \alpha_1/\alpha_2 = 1/10$ ) を2つ用いてビーム収束する際の模式図を示す。1つめのレンズ(第1レンズ)により、収束点でビーム径は発生部に比べ  $M = 1/10$  に縮小できる。この収束点を仮想的なビーム源とみなし、さらに2つめのレンズ(第2レンズ)で収束することで、最終スポット径は発生部に比べ  $M^2 = 1/100$  にまで縮小できる。しかし、輝度保存則により、ビームの発散角は第1レンズを通過後には10倍大きくなるので、第2レンズへの輸送効率、 $(\alpha_1/\alpha_2)^2 = 1/100$  にまで小さくなる。すなわち、収束レンズを連続使用してビーム径を縮小する際には、ビームの質の悪い部分(第1レンズ収束後のビームで発散角  $\alpha_1$  以上の部分)を除去して達成することになる。結果的に、図4(a)のようにレンズを2つ使用すると、ビーム径は1/100になるが強度も1/100となり、輝度は保存することになる。ビーム強度が十分強い場合には、(a)の収束方法は非常に実用的であるが、元々の強度が低い陽電子ビームに適用する際には、計測レートも1/100となり実用上問題となる。そこで、PPMAでは、レンズ間に再減速材を設置する方法を用いている(図4(b))<sup>7)</sup>。なお、陽電子ビームの発生部で既に減速材を用いているため、

輝度増強のための減速材を特に再減速材と呼ぶ。陽電子ビームを加速して収束し小さなスポット径で再減速材に入射すると、そこで陽電子は一旦停止(熱化)し、ほぼ同じ小さな径のまま真空中に再放出する。再放出陽電子ビームの発散角とエネルギーは小さいので、再減速材は新たな高輝度陽電子ビーム源となるのである。当然であるが、再減速材は、陽電子に対して負の仕事関数をもつ材料でなければならない。再放出したビームは第2レンズへ高効率で輸送できるので、再減速材の典型的な効率(〜10%)を考慮しても、最終的に得られるビーム強度(輝度)は再減速材を用いない場合に比べ約10倍となる。実際には、再減速材表面の清浄処理等を施し再放出陽電子ビームの角度拡がり小さくし、またレンズの倍率  $M$  を1/10以下にすることで、輝度は2桁近く増強できる。このように陽電子ビームは再減速材を通すことで、輝度保存則の制約から解放され、輝度を増強することができる。再減速材から径1 mm程度で引き出された陽電子ビームは第2収束レンズを用いて試料上に最小で30  $\mu\text{m}$ 程度にまで収束される<sup>8)</sup>。

### 4. PPMAの応用例

PPMAの応用例(2例)を以下に紹介する。

(例1):イオン照射した石英ガラス中の3次元欠陥分布観察<sup>2)</sup>

PPMAを用いて3次元欠陥分布を可視化した例を紹介する。石英ガラスに水素イオンビームとアルゴンイオンビームを照射することで内部に欠陥を形成した。図5(a)に示したように、イオンビームを照射する際、金属のメッシュでマスクをしたので、照射欠陥が形成される領域とされない領域が存在する。また、水素イオンとアルゴンイオンの照射エネルギーは、注入深さがそれぞれ約200 nm、約600 nmになるように設定した。なお、石英ガラス中の非照射領域では、20-30%ほどの陽電子がポジトロニウム(陽電子と電子が水素原子状に結合した状態)を形成して比較的長い寿命(1-2 ns)で消滅していくが、照射部では欠陥がポジトロニウムの形成を抑制するために陽電子寿命が短くなることが知られている<sup>9)</sup>。

上記石英ガラス試料を用いた陽電子ビームエネルギー4.7, 6.4, 7.8 keV(深さ約200, 350, 500 nm)での陽電子寿命マッピング結果を図5(b)に示す。陽電子寿命画像中で、明るい

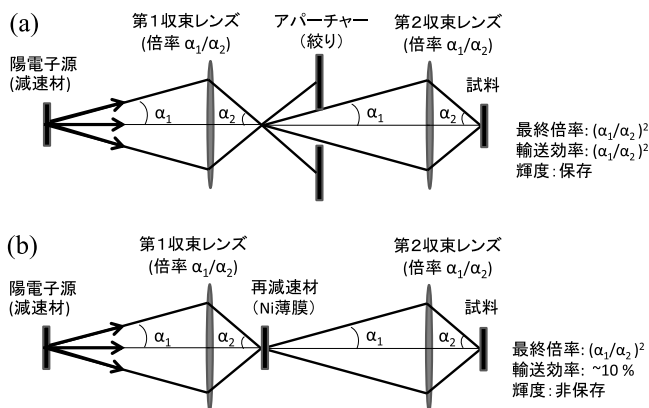


図4 2段の収束レンズを用いる際のビーム輝度の比較。  
(a) 再減速材を使用しない場合、(b) 再減速材を使用する場合。

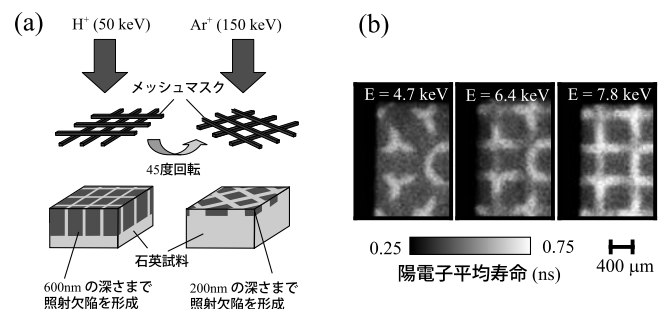


図5 (a) ガラス試料へのイオン照射欠陥の導入と (b) PPMAにより観察した照射パターン。

箇所は陽電子の寿命が長く欠陥が少ないことを、また暗い箇所は寿命が短く欠陥が多く存在することを示す。陽電子の打ち込み深さが、アルゴンイオンの注入深さ(200 nm)よりも深い場合、水素イオンの照射痕のみをイメージングすることができた。一方、陽電子の打ち込み深さを浅くすると、アルゴンと水素イオンの両方の照射欠陥をイメージングすることができた。すなわち、PPMAは、任意の深さの欠陥分布像が取得できる。なお、計測時間は1画素あたり1秒であり、図5(b)の1画像(3500画素)の計測時間ならば1時間程度でイメージングを行うことが可能である。

(例2)：延伸破壊した純鉄試料中の欠陥分布観察<sup>10)</sup>

金属材料の延性破壊(塑性変形)のような巨視的スケールの現象でも、その初期過程においては、転位の切り合い等により原子サイズの空孔型欠陥が形成されると考えられている。しかし、このような極微小欠陥の分布測定は一般に困難であるため、材料強度特性と欠陥生成分布との相関関係の研究は困難である。このような研究領域へのPPMAの応用展開を目的に、延伸した高純度鉄中の欠陥分布評価を行ってみたい。高純度鉄試料3片(a, b, c)を準備した。全ての試料は圧延加工後、引張応力を加えた。うち試料a, bは圧延加工直後に800度で焼鈍した。試料aは破断直前まで、試料b, cは破断するまで引っ張り応力を加えた。陽電子ビームを走査(100 μm ステップ, 1画素4秒測定)することにより、これらの試料の陽電子寿命のマッピング測定を行った。結果を図6に示す。試料a, b, c中の平均寿命(相対値)は約90 psの間で変化した。試料c(未焼鈍試料)は試料a, b(焼鈍試料)とは異なり、長い陽電子平均寿命が一様に分布していることが分かった。これより、試料cには引っ張りにより導入された欠陥に比べ圧延加工により導入された欠陥が支配的に存在していたことがわかる。また、試料a, bのゲージ部(細い部分; 塑性変形部分)の陽電子平均寿命はチャック部(太い部分; 弾性変形部分)に比べ、20 ps程度長くなっていることがわかった。特に試料aのネッキング部、試料bの破断部ではゲージ部の中でもとりわけ陽電子の平均寿命が長く、欠陥が集積していることがわかった。なお、欠陥種(原

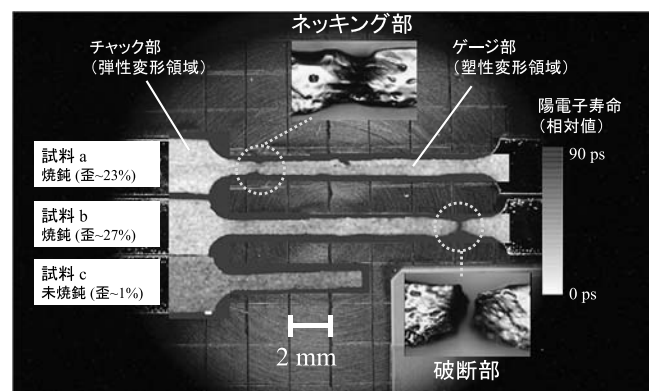


図6 延伸した鉄試料片の陽電子寿命マッピング測定結果(光学写真上に、PPMAの測定データを重ねて表示したもの)。

子空孔・マイクロボイド)の特定および密度解析は、図6に示した平均寿命のデータだけでは困難であるが、消滅γ線の統計をため寿命を高精度に解析することで可能であり、現在、そのような解析が進展中である。

## 5. まとめ

産総研では、短パルス化した陽電子ビームのビーム径を10 mmから数十μmにまで高効率に収束し、試料の陽電子寿命を計測する装置、陽電子プローブマイクロアナライザー(PPMA)を開発することに成功した。PPMAを用いて、PALSによる微小試料や局所部分の評価が可能となっただけでなく、陽電子寿命イメージング測定を行うことにより、微小欠陥の3次元分布評価を行うことも可能となった。特に他の計測技術では測定が困難であった非晶質材料でも原子サイズの極微小欠陥・空隙の分布解析が可能になり、空隙や欠陥制御による先端材料開発が大幅に加速されると期待される。

## 謝 辞

本稿で紹介した研究成果は、(産総研)大平俊行氏、木野村淳氏、オローク・ブライアン氏、黒田隆之助氏、伊藤賢志氏、小林慶規氏、(筑波大数理物質)上殿明良氏、渡邊宏理氏、窪田翔二氏、筒井拓朗氏、(千葉大院工)藤浪真紀氏、(東工大原子炉研)林崎規託氏、(東北大多元研)鈴木茂氏、打越雅仁氏との共同研究の成果である。

## 文 献

- 1) 日本アイソトープ協会編：陽電子計測の科学(1993)
- 2) Oshima, N., Suzuki, R., Ohdaira, T., Kinomura, A., Narumi, T., Uedono, A. and Fujinami, M.: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 194104(1)-(3) (2009)
- 3) Fujinami, M., Jinno, S., Fukuzumi, M., Kawaguchi, T., Oguma, T. and Akahane, T.: *Anal. Sci.*, **24**, 73-79 (2008)
- 4) Maekawa, M., Kawasuso, A., Hirade, T. and Miwa, Y.: *Mater. Sci. Forum*, **607**, 266-268 (2009)
- 5) Oshima, N., Suzuki, R., Ohdaira, T., Kinomura, A., Narumi, T., Uedono, A. and Fujinami, M.: *Rad. Phys. Chem.*, **78**, 1096-1098 (2009)
- 6) Suzuki, R., Kobayashi, Y., Mikado, T., Ohgaki, H., Chiwaki, M., Yamazaki, T. and Tomimasu, T.: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **30**, L532-L534 (1991)
- 7) Oshima, N., Suzuki, R., Ohdaira, T., Kinomura, A., Narumi, T., Uedono, A. and Fujinami, M.: *J. Appl. Phys.*, **103**, 094916(1)-(7) (2008)
- 8) Oshima, N., Suzuki, R., Ohdaira, T., Kinomura, A., Narumi, T., Uedono, A. and Fujinami, M.: *Mater. Sci. Forum*, **607**, 238-242 (2009)
- 9) Fujinami, M. and Chilton, N.B.: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2806-2808 (1994)
- 10) 窪田翔二, 渡邊宏理, 上殿明良, 大島永康, 木野村淳, 大平俊之, 鈴木良一, 藤浪真紀, 打越雅仁, 鈴木茂: 白井泰治, 義家敏正(編),「陽電子科学とその理工学への応用」専門研究会報告書 平成21年度, 19 (2009)