OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	低速陽電子ビームを用いた欠陥評価技術の高度化および材料評価への応用
Author(s)	前川, 雅樹
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27540
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

低速陽電子ビームを用いた欠陥評価技術の高度化および材料評価への応用

前川 雅樹

2012年12月

大阪大学大学院工学研究科

低速陽電子ビームを用いた欠陥評価技術の高度化および材料評価への応用

前　川　雅　樹

2012 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科

要旨

本論文は、空孔型欠陥評価技術の高度化を目指して、陽電子消滅法を行うビーム装置の高度化と解析コードの開発を行い、炭化ケイ素の酸化膜/半導体界面欠陥の解析およびステンレス鋼応力腐食割れ劣化解析へ応用することを目的とした。

第1章「序章」では、本研究の背景として陽電子消滅法の特徴を概観するとともに、陽電子ビーム技術高度化の必要性と方向性を述べた。また論文の目的及び構成について述べた。

第2章「陽電子消滅法による欠陥評価技術」では、陽電子消滅法の基本的原理について述べた後、陽電子を任意の深さに打ち込むための低速陽電子ビームエネルギー制御技術、次に陽電子消滅寿命計測を実現するためのパルス化技術、最後に空間分解能を向上させるための陽電子マイクロビーム技術の開発について述べた。パルス陽電子ビームの開発においては、従来必要不可欠であると考えられていた共振空洞を用いず、より低い周波数で動作するコンパクトな独自のパルス化システムを開発した。陽電子マイクロビーム装置の開発においては、従来の市販線源にないほど小型で、かつ同程度の強度を持った小型線源を独自開発した。さらに極低温に冷凍することで高効率な固体ネオン減速材を使用可能し、ビーム強度を追求した。その上で電極形状を最適化することで高輝度な陽電子ビームを発生させ、最小ビーム径1.9μmのマイクロビーム形成に成功し、空孔型欠陥の空間分布が得られる陽電子顕微鏡システムを構築した。このようなビーム装置開発に加え、第一原理的な手法で陽電子状態を計算するコード開発もあわせて行った。以上の技術開発により、低速陽電子ビームを用いた電子運動量分布および陽電子消滅寿命の両側面からの物性評価を可能とするとともに、理論計算と実験を比較することで、従来の実験データ解析だけでは行えなかった欠陥の原子構造にまで踏み込んだ詳細な情報を得ることが可能となった。

第3章「陽電子ビームを用いた材料評価」では、開発した手法を材料評価へ応用した結果について述べた。「炭化ケイ素/熱酸化膜界面の評価」では、炭化ケイ素/熱酸化膜界面に存在する界面欠陥の評価に陽電子消滅法を適用した結果、酸素原子の孤立電子対を伴う空孔型欠陥を検出し、これが界面準位の有力な起源であることを提案した。陽電子ビーム法を用いることで、他の物性評価手法ではこれまで不明であった酸素原子の影響を初めて観測することが可能となった。「ステンレス鋼の応力腐食割れ亀裂の評価」では、応力腐食割れを起こしたステンレス鋼の亀裂近傍最先端においても空孔濃度が上昇することを見出し、さらにそれが単空孔程度の大きさであることを初めて示した。陽電子マイクロビームを用いることで、このような微小な欠陥を直接検出することに成功した。さらに空孔導入要因として物理的、化学的に多様な要因が提案されている中で、亀裂先端での応力集中によるひずみがもたらした局所的な塑性変形が主要な原因であることを突き止めた。

第4章「まとめと展望」では、上記の内容を総括し、本論文の結論を述べた。

陽電子消滅法は、他の物性評価手法と比べて、まだまだ発展の余地を残す解析手法である。その理由として、陽電子ビーム技術に発展の余地があること、インパクトのある材料評価研究が展開されなかったこと、データ解析における理論的な裏づけの欠落による客観的評価が行えなかったことによる。本研究では、これらの3点に対して研究を展開することで、陽電子消滅法の発展に寄与した。

目次

第１章　序論　1

**1.1　研究の背景・・・

2.5.2 電子状態の計算・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６１
2.5.3 実際の計算手順・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６２
2.5.4 計算例・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６２
2.5.5 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６２
2.6 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６４

第３章 陽電子ビームを用いた材料評価 ６５
3.1 炭化ケイ素/熱酸化膜界面の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・６５
3.1.1 炭化ケイ素の特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６５
3.1.1.1 炭化ケイ素の基本的特性と電力デバイスへの応用・・・・・・６５
3.1.1.2 SiCトランジスタ形成と問題点・・・・・・・・・・・・・・・６７
3.1.2 酸化膜の形成方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６７
3.1.2.1 基板およびエピタキシャル膜・・・・・・・・・・・・・・・・６７
3.1.2.2 熱酸化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６８
3.1.2.3 電気測定による評価法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６９
3.1.2.4 低速陽電子ビームによる評価法・・・・・・・・・・・・・・・６９
3.1.3 低速陽電子ビームを用いた評価・・・・・・・・・・・・・・・・６９
3.1.3.1 ドライ酸化試料の評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・６９
3.1.3.2 酸化後熱処理の効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・７９
3.1.4 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８２
3.2 ステンレス鋼の応力腐食割れ亀裂の評価・・・・・・・・・・・・・８４
3.2.1 背景・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・８５
3.2.2 応力腐食割れ亀裂断面試料の評価・・・・・・・・・・・・・・・８６
3.2.3 応力印加下その場測定法による亀裂先端部の評価・・・・・・・・８９
3.2.3.1 応力印加その場測定用治具の開発・・・・・・・・・・・・・９０
3.2.3.2 試料作成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９１
3.2.3.3 応力印加下ステンレス鋼の亀裂先端部における空孔分布測定・９３
3.2.3.4 欠陥構造の評価および空孔濃度の評価・・・・・・・・・・・９４
3.2.4 腐食の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・９９
3.2.5 考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１００
3.2.6 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０３

第４章 総括 １０４
4.1 総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０４
4.2 結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１０５

参考文献 １０６
業績リスト １０９
謝辞 １１２

第1章　序論

1.1　研究の背景

1.1.1　陽電子消滅法概論

陽電子は、電子と同量の質量とスピンを持ち、正の電荷をもつ電子の反粒子である。ディラックの空孔理論によって1930年に予言され、1932年にはアンダーソンが宇宙線中に発見した。ディラックによれば、次のように陽電子は生成する。電子にはプラスのエネルギー状態(通常の世界)とマイナスのエネルギー状態(反世界)がある。真空とは虚無の空間ではなく、マイナスのエネルギー状態の電子によって占められている空間である。ここで電子の静止質量に相当するエネルギーの 2 倍のエネルギーを与えてやれば電子はマイナスのエネルギー状態からプラスのエネルギー状態に変化し、この世界に電子が生成する。同様にマイナスのエネルギー状態には一つの空孔が生成し、この世界から見ると陽電子として観測できるようになる(対生成)。反対に陽電子と電子が出会うと、電子の静止質量の2倍に相当するエネルギーを光子として放出し、両方が消滅する(対消滅)。

陽電子は、電子にはない様々な特徴を備えている。陽電子は物質中に入射すると急速にエネルギーを失い、格子との熱平衡に達したのち物質内を拡散する。このとき、陽電子は物質を構成している原子核からクーロン反発力を受け、格子間位置に移動する。空孔型の欠陥が物質中に存在した場合、陽電子にとって捕獲ポテンシャルとして作用するため、陽電子はそこにトラップされ、ある寿命を経たのち電子と対消滅して 511keV のγ線を放出する。この消滅γ線は、陽電子が消滅した相手の電子の密度や運動量分布についての情報を含んでいる。消滅γ線は物質に対して透過力が強いので、このガンマ線を測定することにより物質内部の情報を非破壊的に測定することが可能となる。このような陽電子の特性は、結晶欠陥の研究手法として利用できる。このような特性を利用し、1960 年代には陽電子消滅法として利用が開始された。陽電子消滅法は金属・合金・半導体などの点欠陥からマイクロボイドに至る空孔型欠陥に敏感なため、照射損傷や材料破壊に大きな影響を与える欠陥の初期段階からの挙動を知ることが出来る手段となる。また、高分子のような絶縁体中では、陽電子は電子と結合したポジトロニウム(Ps)という水素様の中性原子を作ることがある。ポジトロニウムや陽電子自身は、クーロン反発力のために物質内で空孔や欠陥といった原子核分布の希薄な場所に捕獲され、比較的安定に存在する。また欠陥やボイドなど電子密度の薄い部分があると、たとえそれがわずかな量であっても選択的に入り込み、結果として陽電子の寿命が延びる。そこで、物質中の陽電子の寿命を測定することで、物質内の欠陥構造の大きさや種類、高分子の自由体積等を解析することができる。これらの性質は、陽電子消滅法を空孔を直接的に検出するユニークな評価手法として特徴付けている。例えば、欠陥を捕らえる手法としてよく用いられる電子スピン共鳴法(ESR 法)は、常磁性スピンを有する欠陥のみ検出できる。電子顕微鏡や光学顕微鏡といった手法では、空孔集合体といった比較的サイズの大きい欠陥を検出する。単空孔が観察面に出た場合にはコントラストがでる場合もあるが、低濃度の単空孔が切断面に出ることは稀である。ラザフォード後方散乱法では格子間原子や結晶性評価に適合するが、空孔にはあまり感度がない。カソードルミネッセンスのような蛍光分析法では、発光中心のみの検出となり、また欠陥構造分析は不可である。容量-電圧(C-V)測定法、DLTS 法といった手法で

は電子準位の検出には欠かせないが、欠陥構造分析は不可である。また半導体以外の材料には適用できない。陽電子消滅法は空孔型欠陥・材料中の空隙評価に好適であり、適用できる材料は金属、半導体、絶縁体、高分子と広範囲に及ぶ。そのため、空孔型欠陥の計測ニーズは広範囲であり、測定手法高度化は必須である。

陽電子消滅測定法のうち、代表的は手法は電子運動量分布測定法(角度相関測定法またはドップラー幅広がり測定法)と、陽電子消滅寿命測定である。第2.5章で見るように、これらは3次元の陽電子状態(運動量分布)を運動量空間で積分して得られるものであり、本質的には同じものである。しかしながら、その取り出し方が異なる事により、前者は陽電子が消滅する相手の電子の運動量分布を測定することに相当し、後者は電子密度を測定することに相当する。したがって、寿命測定と運動量分布測定の結果が必ずしも同一になるとは限らない。例えば、電子密度がほぼ同じで化学構造が異なる欠陥で消滅した場合、陽電子寿命はほぼ同じ値を示すが、電子運動量分布は異なった分布を示す場合がある。一方の測定のみを行っている場合でも欠陥に対する感度は変わらないが、欠陥構造推定まで考慮した場合、両方の測定を行って総合的に判断することが不可欠となる。実際には、電子運動量分布や電子寿命は、物質内に含まれる原子空孔型欠陥の量やサイズによって変化する。空孔が存在し、陽電子がそこに捕獲され消滅する場合には、空孔が存在しない場合と比べて価電子との消滅割合が上昇する。価電子の電子運動量分布は内殻電子に比べて小さいため、消滅ガンマ線のドップラー幅広がりが小さくなり、消滅ガンマ線のエネルギー分布が狭小化する。この変化を捉えることで空孔の検出が可能である。また陽電子は単一空孔などの寸法の小さな原子空孔を含む物質では陽電子寿命の増大が測定され、またボイドのようなサイズの大きい原子空孔を含む物質では長寿命成分が測定される。陽電子消滅寿命を詳細に解析することにより、材料内部の格子欠陥のサイズや量を評価することができる。またアニールによる原子空孔の生成/消滅挙動や原子空孔の形成エネルギーを求めることができる。このような特性により、他の手法では直接的には得られない空孔型欠陥という対象を、非破壊かつ高感度に測定することが可能となる。

本研究においては、このようなユニークな物性評価手法である陽電子消滅法を、より高度な測定法に供するため低速陽電子ビームを用いた欠陥評価技術の高度化研究を行った。陽電子消滅法を行うためには陽電子を物質に打ち込む必要があるが、より多様な測定を行うためには陽電子をビームにして打ち込む。このため、陽電子寿命測定技術の高度化としてビーム技術開発は重要である。ここでは、陽電子を任意の深さに打ち込むための低速陽電子ビーム化およびエネルギー制御技術、寿命計測を実現するための時間構造制御(パルス化)技術、空間分解能を向上させるための空間分布制御(マイクロビーム化)技術を開発した。陽電子ビームは電子ビームやイオンビームなど他の量子ビームと比較して低強度、低品質であるため、アクセプタンス確保を最優先しつつこれらのビーム制御をしなければならないという独自性が求められる。これと同時に、解析手法の高度化として、測定したデータを第一原理的な手法でシミュレートする陽電子状態計算コードの開発を行った。最終的には寿命測定、電子運動量分布測定、理論計算を併用・融合した計測評価技術として纏め上げ、解析手法の標準化を試みた。さらに、開発した評価手法を駆使し、実際の材料研究へと応用した。ここでは、近年次世代半導体の材料として注目を集めている炭化ケイ素の酸化膜界面の評価と、原子力材料分野において大きな注目を集めているステンレス鋼の応力腐食割れ劣化解析に応用した。

1.1.2 炭化ケイ素半導体評価における陽電子消滅法

IV-IV 族化合物である炭化ケイ素(SiC)は、天然には存在しない物質であるが、ガリウム砒素とならびよく知られた化合物半導体のひとつである。SiC はエネルギーギャップが 3eV 以上あるワイドバンドギャップ半導体として知られており、これはシリコンの 3 倍以上である。また、絶縁破壊電圧も 1 桁高く、シリコンを用いた電子デバイスと比べて同様の性能を持つものを製作した場合、素子寸法を 1 桁小さく出来る可能性がある。これは高圧化により電流密度も大きく出来る点からも有利である。また熱伝導性はシリコンの 3 倍程度であるので、熱放散がよく、特にパワーデバイスを作成した場合の冷却が容易になる。また高いドリフト飽和速度は、高速動作デバイスの実現に有利である。さらに、ワイドバンドギャップであるため耐放射線性が高いという特性を併せ持つ。これらの特性は、既存のシリコンベースのデバイスでは性能を発揮させることが難しい極限環境下で動作するデバイスの作成に有利である。シリコンテクノロジーは、その度重なる高性能化により、早晩限界を迎えると考えられている。物性面でシリコンよりも余裕のある SiC は、このような状況を打破できる材料として有望であると考えられている。

このような優れた特性があるにもかかわらず、SiC のデバイスが一般化しない理由は幾つか考えられる。まず第 1 に、結晶性に優れた高品位な基板が安価に製造できないことである。しかし、これについては、良質な結晶を成長させる技術革新が相次ぎ、大口径の基板が徐々に供給されるようになってきている。それに伴い結晶価格の低下も進みつつある。結晶成長の困難さから急激なコストダウンが進みシリコン同等の値段まで下落することは無いと思われるが、高性能な素子を利用することでシステム全体でのコストダウンが図れ、特に SiC ならではの耐環境性用途では十分な市場競争力を持つと考えられており、コストの問題は徐々に解決に向かうと考えられている。第 2 に、SiC のもつ材料的に優れた特性が逆にデバイスプロセス上有利に働いていないことがある。硬く堅牢なために機械的加工が困難、熱拡散によるドーピングが不可能、熱アニールによる欠陥の除去が困難、などである。これは作成した素子性能に問題をもたらしうるが、中でも注目すべきは、デバイスの基本構成である MOS(Metal - Oxide - Semiconductor)構造を有する電界効果トランジスタ(FET)を作成した場合の電子移動度やオン抵抗などの性能が期待されるほど高くないことである。これは、酸化膜と炭化ケイ素の間に形成されるチャネル(トランジスタを形成したときに電子が通る部位)に、酸化膜形成時に多数の界面準位が残留し、それが電流の散乱中心となって移動度を低下させるためであると考えられている。シリコンの熱酸化膜との界面が、ほぼ原子 1 層の接合面をもつような洗練された界面構造をとるのに対し、SiC には完全に SiO_2 に変化していない界面中間層が存在するといわれている。この界面中間層の厚みは数 nm 程度といわれており、ここに多数の界面準位が存在すると考えられている。この解消のために多くの研究がなされてきた。現象的には酸化法の改良や酸化後熱アニールの適用により SiO_2/SiC 界面準位が低減することが確認されている。しかしより高い効果を持つ処理方法の開発には SiO_2/SiC 界面準位のより詳しい生成消失メカニズムの解明が必要である。そこでさまざまな電気的あるいは構造的評価手法が SiO_2/SiC 界面に対し適用されてきた。その結果、界面準位の起源としては、シリコン未結合手、シリコン二重結合、カーボンクラスター、不完全酸化物、そして原子空孔などが考えられている。しかし、このいずれもが SiO_2/SiC 界面準位の起源として幅広いコンセンサスを得るには至っておらず、いまだ界面準位の性質は明らかになっていない。

本研究は、SiC デバイスの性能向上に重要な役割を担うと考えられる、熱酸化界面中間層に存在する欠陥構造を陽電子消滅法を用いて評価し、電気特性と比較することで界面準位の原因とな

る欠陥構造の解明を目指して行った。具体的には、消滅法を行える装置の構築および解析法の確立の後、SiCの熱酸化膜の評価を行った。

1.1.3 ステンレス鋼応力腐食割れ劣化解析における陽電子消滅法

多くの商用型原子炉においては、構造物材料としてステンレス鋼が多用されている。ステンレス鋼は耐食性、機械的強度に優れる材料であるが、まれに応力腐食割れ(SCC)により割れを生じ、予測されている寿命よりも早く劣化する事例が報告されている。SCCは稼働中の原子炉においては経済性や安全性の面で打撃を与え、将来的にはプラント長寿命化の障害となる。最近になり軽水炉の炉心シュラウド溶接部等のSCCに伴う事故が相次いで報告されている。SCCは、溶接における材料変質、残留応力と腐食性環境が重って起こると考えられている。技術的には、これら三つの原因の何れかを回避すれば良いとされているが、原子炉特有の環境である放射線分解反応に伴う水素脆化などの詳細については不明な点が残されており、その原因究明と対処策の確立が急務である。SCCの発生を抑制することは、原子力への信頼性、安定性向上に直結し、エネルギーの安定供給に大いに寄与する。そのためには、SCCに対するこれまで以上に深い知見が必要となる。

SCCは、前述したように腐食性の環境におかれた金属材料に引張応力が作用して生ずる割れ加速現象である。かつて多発した原子炉でのSCCは、溶接などの熱影響によりステンレス材中のクロムが炭化物を形成し、表面のクロム酸化物の不働態が破損することが原因とされた。このためクロム不働態皮膜の破損が起こりにくく、そのため耐食性が低下しにくい低炭素ステンレス鋼(LC材)が開発され、SCCの抑制に一応の成果を見た。しかし近年、LC材においてもSCCが発生することが発見された。破断部位においてクロム欠乏がみられないことや、亀裂は粒内/粒界の両方を進展するなど、破壊様式は従来のSCCとは大きく異なっていることが分かっている。SCCの原因としては溶接や冷間加工による引張残留応力、溶存酸素や過酸化水素の存在する水環境、放射線の影響が挙げられ、さまざまな破壊モデルが提唱されている。しかし精力的に研究が進められているにもかかわらず、今現在、全てを説明できる理論はない。SCC発生要因が複雑であること、ステンレス鋼は本来的に破壊しにくい材料であり加速試験が困難であることなどから、亀裂進展および亀裂発生のメカニズムの両方において決定的な説明がなされているとはいえない。研究対象となる部位は、材料表面から結晶粒界、割れ近傍、金属母材まで多岐に渡っているが、特に亀裂近傍の解析が重要と思われる。近年、分析透過電子顕微鏡による超高倍率観測より、nmオーダーの狭幅亀裂(タイトクラック)が発見されるなど、今まで見ることの出来なかったミクロな構造が明らかとなり、SCCへの新しい考え方が展開されつつある。そこで透過電子顕微鏡観察、結晶方位解析、原子間力顕微鏡、超微小硬さ解析などが行われてきた。これらの評価法に加え、新たな視点から材料を解析する方法として空孔型欠陥を高感度に検出できる陽電子消滅法を適用することが亀裂の最先端の劣化解析に有効であると考えられる。

陽電子消滅法は、原子力材料分野においても適用されてきた。最近では圧力容器モデル合金中の銅原子析出エンブリオも検出できることが分かり、照射脆化機構の解明に大きく貢献している。

陽電子の打ち込みには、通常ビーム径が数 mm ある低速陽電子ビームが用いており、試料サイズも数 mm 程度の大きさが必要である。しかし、さらに詳細な機構解明のためには、材料組織中に生ずる微小欠陥の空間分布観察や結晶粒界界面などの特定部位の評価が必要である。通常の陽電子ビームでは材料中に存在する空孔型欠陥や析出物に関するビーム照射サイズでの平均的な知見は得られるが、それらの空間分布を得ることはできない。このため、幾つかの成分が共存する場合、存在比の低い信号成分が埋もれてしまう可能性がある。また、格子欠陥が存在する局所的な形態について得られる情報は皆無である。これらの難点は、よく収束された陽電子ビームを望みの位置に注入することで克服することができる。

そのような問題の解決のためには、陽電子ビーム径を数μm へと収束し陽電子消滅法に空間分解能を持たせることの出来る陽電子マイクロビーム技術を開発する必要がある。本研究ではそのような陽電子マイクロビーム装置の開発に成功した。この装置は低速陽電子ビームを試料上に数μm へ収束させることが出来、試料を 2 次元走査することによって陽電子消滅パラメータ分布イメージを取得することが出来る。このような収束技術を持つのは国内では本研究で開発した装置のみであり、世界的に見ても常時稼動している装置は無く、トップクラスの性能を持っている。この陽電子マイクロビームを用いることで、今まで陽電子消滅法がほとんど適用されなかった微小試料や局所領域の欠陥測定が可能となる。陽電子消滅法が SCC 亀裂近傍の微小領域に対して適用された例は無く、空孔型欠陥と SCC の関連についてはほとんど研究がなされていない。ここで、陽電子マイクロビームを用いて空孔型欠陥という原子レベルから材料の劣化解析をすることは、原子力材料という実用材料の開発の上でも、また金属材料の劣析という基礎的な見地からも大きな意義を持つ。

本研究においては、陽電子マイクロビームを活用し、ステンレス鋼の劣化最初期過程における格子欠陥の検出と評価を通じて、空孔型欠陥が亀裂の発生および進展に与える影響を明らかにすることを目的とする。陽電子消滅法が得意とする空孔型欠陥は、従来の電顕観察では検出しにくい欠陥構造であるため、これまで精力的に評価されているとはいえない。金属材料の破壊モードには、脆性破壊、延性破壊、疲労破壊等さまざまなモードが存在する。しかし SCC には、単純に転位線の蓄積から破壊に至るような場合と異なり、材料的変質に加え腐食という化学的作用が必要である。亀裂最先端部での金属原子溶出や表面酸化などにより、材料に化学的な変質が生じ組成が変化する、あるいは亀裂発生により最先端にはひずみが生じる。これらが原因となり空孔型欠陥が発生・蓄積し、亀裂発生・進展における最初期劣化として作用していることは充分に考えうる。実際に、亀裂の最先端部に空孔が存在しうることは、タイトクラックの理論的解析から予測されている。陽電子消滅法により、破壊の前駆現象として空孔型欠陥の寄与が関連付けられれば、SCC 亀裂進展のメカニズム解明に有効な情報を与えることができる。

1.2 目的と構成

本研究は、陽電子消滅法を用いて、従来手法では直接的に得ることが難しかった空孔型欠陥に関する知見を得ることを目的とする。本論文は、陽電子消滅法を行うビーム装置および解析コードの開発からなる陽電子ビームを用いた欠陥評価技術の開発と、炭化ケイ素半導体およびステンレス鋼応力腐食割れ劣化解析への応用からなる陽電子ビームを用いた材料評価で構成されて

いる。以下に各章の概要を示す。

第1章「序章」では、本研究の背景、および論文の目的と構成について述べた。第2章「陽電子消滅法による欠陥評価技術」では、陽電子消滅法の基本的原理について述べた後、低速陽電子ビームを用いたドップラー幅広がり測定装置およびパルス陽電子ビームを用いた陽電子消滅寿命測定装置の開発について述べる。加えて、陽電子マイクロビーム装置の開発について述べる。さらに、得られた結果を解釈する上で不可欠である第一原理計算による陽電子状態計算法について説明する。第3章「陽電子ビームを用いた材料評価」では、具体的な材料評価への応用として、二つの材料について評価した結果について述べる。「炭化ケイ素/熱酸化膜界面の評価」では、炭化ケイ素デバイス作成上大きな問題となっている炭化ケイ素/熱酸化膜界面に存在する界面欠陥構造の評価に陽電子消滅法を適用した。「ステンレス鋼の応力腐食割れ亀裂の評価」では、原子力材料分野で注目を集め続ける応力腐食割れのメカニズム解明に向けて、陽電子マイクロビームを用いて亀裂近辺の劣化解析を行った。

第4章「まとめと展望」では、上記の内容を総括し、本論文の概要を述べる。

第 2 章　陽電子消滅法による欠陥評価技術

本章では陽電子消滅法の基礎的原理を解説した後、陽電子ビーム装置の開発について述べる。またデータ解析に必須となる第一原理計算による陽電子状態計算法について述べる。

2.1　陽電子消滅法による欠陥評価

本章では陽電子消滅法の概要について述べる。

2.1.1　陽電子の特性と利点

陽電子は電子の反粒子であり、電子と同じ静止質量を持ち、電荷が逆である。この特性を応用して物性測定に利用しようという試みが多数なされている。原理的には電子を用いた分析手法に陽電子をそのまま応用することは可能である。それればかりか、陽電子ならではの利点も存在する。以下に陽電子の特性と利点を列挙する。

1. 電子と消滅する

我々の世界は、電子と原子核で構成された物質で満たされた世界である。陽電子を物質に打ち込んだ場合、物質内の電子と対消滅しておもに 511keV の光子(消滅ガンマ線)を 2 本放出する。このガンマ線のエネルギー分布を詳細に測定することで、消滅相手の電子の運動量分布を得ることが可能である。また陽電子が消滅するまでの時刻(陽電子消滅寿命)を測定することで陽電子が消滅した場所の電子密度の推定が可能となる[1]。

2. 空孔に捕獲される

陽電子は正の電荷を持つことから、同じく正の電荷を持つ原子核からの反発を受け、原子核が抜けた穴すなわち原子空孔に優先的に捕獲されるという特性がある。これにより、陽電子は空孔型欠陥の検出に用いることが可能である。

3. 物質内を拡散する

物質内に打ち込まれた陽電子は入射後急速にエネルギーを失い、熱エネルギー程度(～0.025eV)まで減速する。この状態は自由状態(ブロッホ波)で、物質内をある距離(数 nm～数 100nm)拡散する。拡散している間に空孔型欠陥に出会えば捕獲される。そのため、0.1～0.01ppm といった低濃度の空孔型欠陥でも検出する可能性が高い。また拡散している間に表面に達すれば表面から放出される(再放出現象)。これを用いて高効率な陽電子ビーム形成が可能となる。

4. ポジトロニウム(Ps)を形成する

ポジトロニウムとは陽電子と電子が結合し、水素原子のような状態にあることを言う。ポジトロニウムは金属のような電子密度が高い物質内では形成されないが、気体や有機高分子、イオン結晶、分子性結晶など空隙の大きい物質中ではほとんどの場合形成される。また金属や半導体においてもマイクロボイドやマイクロキャビティ内などでは形成されることがある。ポジトロニウムの基底状態はスピン平行の 3 重項状態 $^3S_1$(オルソポジトロ

ニウム、o-Ps)と、スピン反平行の1重項状態 $^1S_0$(パラポジトロニウム、p-Ps)がある。スピン統計よりこれらの生成確率は3:1となる。p-Psは真空中では寿命125psで2光子消滅する。o-Psは真空中寿命142nsで3光子消滅するが、物質中では周囲の電子を巻き込みより短い時間で消滅(ピックオフ消滅)することがある。この場合のo-Psの寿命はPs周りの空間の体積に依存するため、マイクロボイドのサイズ推定が可能となる。

5. ビーム化が可能

陽電子そのものはβ^+壊変をする放射性同位元素や、高エネルギーガンマ線の対生成により発生する。上記3の再放出現象を用いると単色化してビームに形成することが出来る。ビームをエネルギー数十keVの低速陽電子ビームにして打ち込むことにより、表面近傍領域(～μm)のある領域へと選択して打ち込むことが出来る。

以上の特性を利用し、物質内の空孔型欠陥を検出する手法が陽電子消滅法である。空孔型欠陥は、そのサイズが小さい(単空孔ならば原子1個分)だけでなく、濃度も限られている場合が多い。そのため従来の測定手法では空孔型欠陥に関する情報を直接的には得られない。陽電子消滅法はそれを非破壊かつ高感度に行う唯一の方法である。本手法は、物質内の空孔型欠陥のサイズや濃度に関する情報を得るばかりか、陽電子の消滅位置での電子運動量分布(欠陥の化学的状態、原子構造)も取得できる。またガンマ線は透過力が高いため、非破壊での計測が可能である。ビーム化して打ち込み領域を限定することで空孔型欠陥の分布を得ることが可能となる。

陽電子消滅法には大きく分けて電子運動量分布測定と陽電子消滅寿命測定がある。測定されるものは本質的に同じであるが手法が異なる。以下に、この両者についての詳細を示す。

2.1.2 角相関測定およびドップラー幅広がり測定

陽電子は電子と消滅し、多くの場合、2本のガンマ線になる。これらはほぼ180度の角度をなして反対方向に放出されるが、消滅時の電子と陽電子の合成運動量を反映して微小角度θだけずれる。図2.1-1から分かるように、電子-陽電子対の運動量のz方向成分p_zは

$$p_z = mc\theta \qquad (2\text{-}1)$$

としてあらわされる。mは電子の静止質量、cは光速である。θは一般に0.5～数10mradと小さい。この角度を測定することで電子-陽電子対の運動量を求めることができる。この角度分布を測定するのが角相関測定(Angular Correlation of Annihilation Radiation、ACAR)法である。2次元の面状測定器を用いて行うものを2D-ACAR、1次元の線状に測定すると1D-ACARとなる。2D-ACARで得られる角相関分布$N(p_y, p_z)$と3次元の運動量分布密度関数$\rho(p_x, p_y, p_z)$は、

$$N(p_y, p_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(p_x, p_y, p_z) dp_x \qquad (2\text{-}2)$$

すなわちρをある一方向に積分したものとなる。また1D-ACARの角相関曲線$N(p_z)$は

$$N(p_z) = \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} \rho(p_x, p_y, p_z) dp_x \qquad (2\text{-}3)$$

と2方向への積分となる。ここで、

$$\rho(p_x, p_y, p_z) = \rho(\mathbf{p}) = \pi r_e^2 c \left| \psi_- \psi_+ \exp(-i\mathbf{pr}) d\mathbf{r} \right|^2 \qquad (2\text{-}4)$$

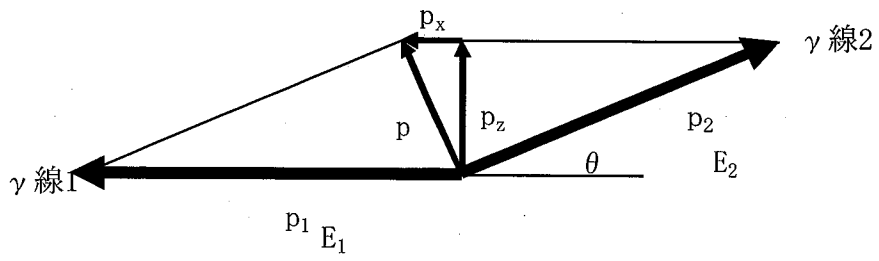


図 2.1-1　角相関法及びドップラー法の原理

と与えられる。すなわち、電子−陽電子の波動関数のフーリエ変換となる。

実際には陽電子の運動量は熱化しているので小さく(～0.025eV)、角相関分布あるいは角相関曲線は電子の運動量分布とみなせる。陽電子が物質中に存在する原子空孔に捕獲されそこで消滅する場合には、運動量の小さい価電子と消滅する割合が増加するため、低運動量領域の強度が増大する。相対的に高運動領域の強度は減少する。すなわち角相関分布曲線は狭くなる。特にポジトロニウムを形成して消滅した場合には電子の運動量分布は原理的にほぼゼロであり、p-Ps 由来の幅の狭いピークが 0mrad 付近に出現する。

ACAR 法は分解能に優れた評価手法であるが、角度分解能を高めるために検出器を離して設置(10m程度)せねばならず、装置の規模が大きくなり、計数率確保のために大強度の陽電子源を必要とする。もっと簡便に電子運動量分布を測定する方法としてドップラー幅広がり測定法が考案された。図 2.1-1 より、電子−陽電子対の運動量の x 方向の成分が 0 でなければドップラー効果のために 2 光子消滅によって放出されるガンマ線のエネルギーが 511keV からずれる。ガンマ線 1、2 の運動量を p_1, p_2 とすると

$$cp_1+cp_2=2mc^2 \qquad (2\text{-}5)$$

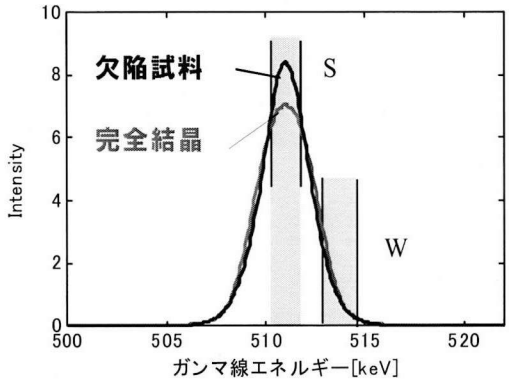
$$p_1-p_2\cos\theta=p_x \qquad (2\text{-}6)$$

これより

$$E_2=cp_2=mc_2-p_xc/2 \qquad (2\text{-}7)$$

となり、ドップラー効果によってガンマ線のエネルギーが $p_xc/2$ だけずれることが分かる。このエネルギーのずれを高エネルギー分解能の検出器で測定するものがドップラー幅広がり測定法である。この方法は ACAR 法より簡便に測定できる反面、ゲルマニウム検出器のエネルギー分解能が限られていることから、運動量の分解能は ACAR 法に比べ 1 桁程度悪化する。得られるスペクトルは 1D-ACAR のスペクトルをガンマ線検出器のエネルギー分解能でコンボリューションしたものに相当する。陽電子が欠陥で消滅した場合には、運動量の小さい価電子と消滅する割合が増加するため、ドップラーシフトが小さくなる、すなわちガンマ線のエネルギースペクトルが狭くなる。十分な精度で測定を行うためには、100 万カウント程度の蓄積が必要とされている。

さらに、このエネルギースペクトルの変化を簡便に捉えるため、S パラメータ及び W パラメータを導入する。これはドップラー幅広がり測定のスペクトルのうち、全体のピーク面積に対する中央付近の面積の割合を S パラメータ、裾野の面積の割合を W パラメータとするものである。概略図を図 2.1-2 に示す。一般的に S パラメータは価電子の運動量領域を反映し、W パラメータは内殻電子の運動量領域を反映するよう選ばれる。陽電子が欠陥で消滅した場合には、ドップラー



空孔があると
→ Sパラメータ増加
→ Wパラメータ減少

図 2.1-2　S パラメータ及び W パラメータの定義

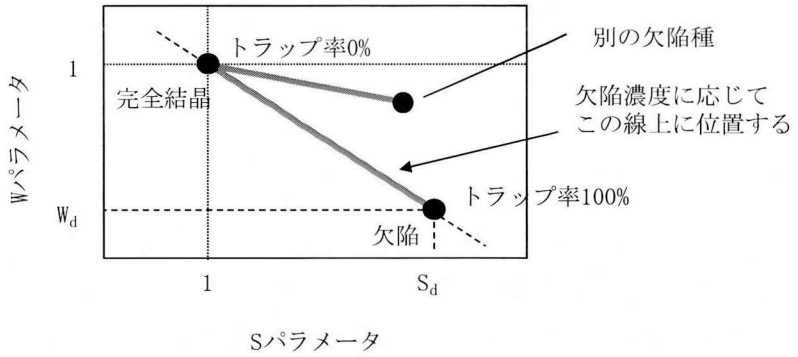


図 2.1-3　S-W プロットの概略。

シフトが小さくなり、ガンマ線のエネルギースペクトルが狭くなるので、ピーク中心部分の強度が増大し、S パラメータは上昇する。また、相対的に W パラメータは減少する。陽電子がただ一種類の欠陥と母材のみで消滅した場合、S パラメータ、W パラメータの値は、

$$S=(1-f)S_b+fS_d \tag{2-8}$$

$$W=(1-f)W_b+fW_d \tag{2-9}$$

で与えられる。S_b, W_b は母材(バルク)の S, W パラメータ、S_d, W_d は欠陥のそれである。f は陽電子が原子空孔に捕獲される割合である。f=100%の場合は $S=S_d, W=W_d$ と、その原子空孔に特有の値となる。f が変化すると S パラメータと W パラメータは鏡面対象的に変化する。S パラメータと W パラメータの変化の相関を取ると図 2.1-3 のようになる(S-W プロット)。この傾きは空孔濃度によらないので、S-W プロット上の傾き、領域の数、あるいは S-W プロット上での移動を見ることで、空孔や材質の種類や、濃度の変化を見ることが可能である。

陽電子が物質中の内殻電子と消滅する際には、運動量が高いためにスペクトルの形状は幅広くなる。しかも、元素の種類によって内殻電子の数や運動量分布が異なるため、その分布の形状を詳細に測定することで陽電子の消滅位置での元素分析を行うことが可能である。しかし、内殻電子と消滅する成分の寄与は高運動量側に広がり、また強度も低いため、通常のドップラー幅広がり測定ではバックグランド係数に埋もれ有効な計測ができない場合が多い。そこで、二つのガンマ線検出器を相対して置き、2 本のガンマ線を同時計数的に測定して電子-陽電子対の運動量分

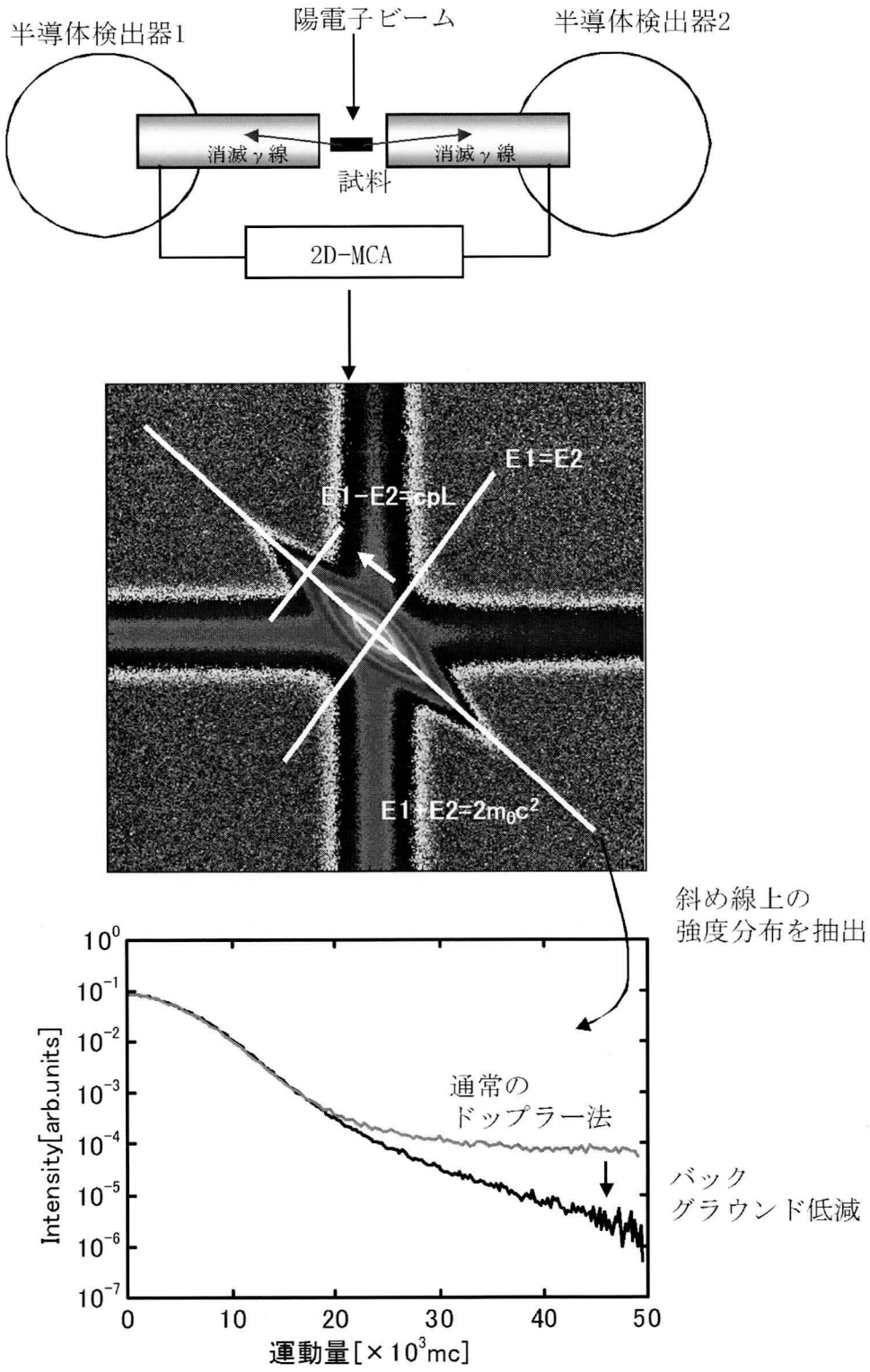


図 2.1-4　CDB 計測システムおよびデータ例

布を求める手法が開発された。これをコインシデンスドップラー測定(CDB 測定)といい、高運動量領域にまで S/N のよい測定が行える。

2 本のガンマ線のエネルギーE_1、E_2は、電子-陽電子対の運動量 p のガンマ線方向成分 P_L、電子の質量 m、光速 c および電子の束縛エネルギーE_bを用いて

$$E_1 = mc^2 - E_b/2 + cP_L/2 \qquad (2\text{-}10)$$

$$E_2 = mc^2 - E_b/2 - cP_L/2 \qquad (2\text{-}11)$$

これより、

$$E_1+E_2=2mc^2-E_b \qquad (2\text{-}12)$$

$$E_1-E_2= cP_L \qquad (2\text{-}13)$$

となる。すなわち全エネルギーは一定であり、これが消滅ガンマ線の運動量そのものを示している。すなわち、このE_1+E_2の線上に沿って観測したE_1-E_2がバックグラウンドフリーの運動量分布となる(図 2.1-4 参照)。この運動量分布を、後述する理論計算から得られる運動量分布と比較することで未知の欠陥構造の推定が可能となる。

CDB 測定は同時計数であるので単なるドップラー測定よりも計数率が悪化する。なおかつ高運動量領域においても十分な計数を確保するためには 1000 万カウント程度が必要であるとされている。ビームの強度は限られているので、E_1+E_2 の線上そのままのデータのみを使用した場合には測定時間が長くなる。そこで、本論文では、E_1+E_2の線に対し 90 度直角方向に厚みを持たせてスペクトルを積分し、0mrad を中心に左右を折りたたんだものをスペクトルとしている。

2.1.3 陽電子消滅寿命測定

陽電子が物質に入射すると、急速に熱化して物質内を拡散、やがて電子と消滅する。通常では、熱化に要する時間は数 ps、物質内で消滅する時間は 100ps～1ns 程度である。しかし陽電子が空孔内で消滅する場合には、原子空孔は電子密度が低いため、寿命が長くなる。このように、陽電子が物質に入射してから消滅するまでの時間を測定し、寿命や強度を分離することで、空孔のサイズや濃度を知ることが可能となる。

陽電子寿命は、陽電子と電子の波動関数の重なり積分として与えられる。

$$\tau^{-1} = \pi r_e^2 c \int |\Psi_+(\mathbf{r})|^2 n_-(\mathbf{r}) \gamma d\mathbf{r} \qquad (2\text{-}14)$$

ここでΦ_+は陽電子の波動関数、n_-は電子の波動関数、γはエンハンストメント因子という静電遮蔽を考慮した補正係数である。τは陽電子寿命である。式(2-4)で見たとおり、運動量分布は電子と陽電子の波動関数より導かれた。陽電子消滅寿命も同様である。つまるところ寿命と運動量は同じ物理量の異なる表現方法と考えても良い。しかし実際にはポジトロニウムの寄与など異なる効果を持つものも存在する。そのため運動量分布測定と寿命測定は相補的に活用するのが望ましい。

時刻 t における陽電子の存在確率を $p(t)$ とすると、その変化率は

$$dp(t)/dt = -\lambda p(t)$$

となる。λは陽電子の消滅率であり、寿命の逆数(1/τ)である。これを解くと

$$p(t) = p(0)\exp(-\lambda t) \qquad (2\text{-}15)$$

これより寿命スペクトルは指数減衰する形状となる。時間 t に存在している陽電子数を I(t)とすれば、t に対するカウント数はλI(t)に比例するので、寿命スペクトルは

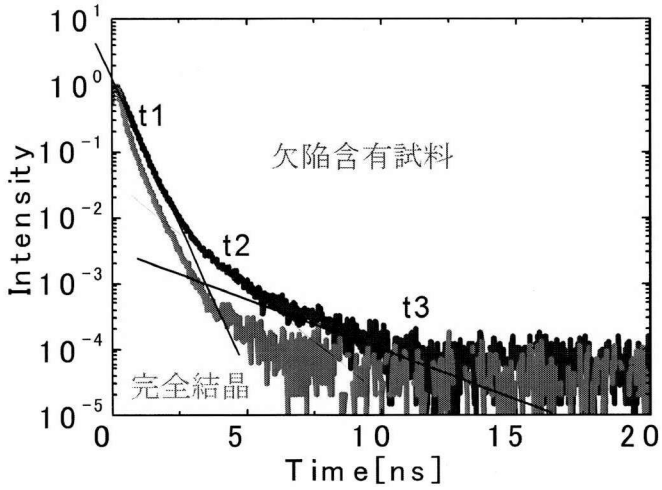


図 2.1-5　　陽電子寿命曲線および成分分解の例

$$N(t) = \lambda I(t) = \lambda I(0)\exp(-\lambda t) \qquad (2\text{-}16)$$

となる。複数の寿命成分が存在すれば、それらの和

$$N(t) = \sum_i \lambda_i I_i \exp(-\lambda_i t) \qquad (2\text{-}17)$$

がスペクトルとなる。

実際の解析には、式(2-17)であらわされる寿命曲線に適当なガウス型の分解能関数をコンボリューションして出来たスペクトルを、得られた寿命曲線に対しフィッティングすることで成分 τ_i とその強度 I_i を求める(図 2.1-5)。欠陥を含有した試料の場合、完全結晶の試料に比べ寿命が延びていることが分かる。成分分解するとバルクの成分 $\tau 1$ 以外の欠陥成分 $\tau 2$、$\tau 3$ 等が現れる。実際の測定においては、十分な統計精度でフィッティングを行うために 100 万カウント程度の蓄積が必要とされている。

2.1.4　陽電子の打ち込み

陽電子を発生させる方法としては、陽電子消滅法の誕生当初から ^{22}Na といった β^+ 壊変をする放射性同位元素から放出される陽電子を利用する方法が取られてきた。初期には、線源を 2 つの試料で挟み込み、^{22}Na が壊変して陽電子が生まれたときに同時に発生する 1.275MeV のガンマ線の発生時刻と、陽電子が試料内で消滅して発生する消滅ガンマ線の発生時刻の時間差を計測して陽電子消滅寿命測定が行われた。^{22}Na により発生する陽電子は最大エネルギー550keV(平均エネルギー170keV)のエネルギー的に広がった白色陽電子[2]であり、陽電子は物質内の深い領域(～1mm)にまで打ち込まれる。このことから、主にバルク材料の測定に用いられている。

1980 年代になると、陽電子をビームに形成する方法が開発された。^{22}Na により発生する陽電子は高速白色陽電子であり、低速単色の陽電子ビームとはスペクトルが全く異なる。そこで陽電子を減速・単色化する必要があるが、電子やイオンに対して通常行われているようなスリットを用いた電磁的な分光法では大幅な強度の減少が考えられ、もともと強度の小さい陽電子ビームに対しては不利である。しかしながら陽電子には再放出過程という特有の現象があるため、減速単

色化は容易に行える。物質に入射した陽電子は非弾性散乱過程により 10^{-14} 秒程度で数 eV 程度にまで減速し、10^{-12} 秒でほぼ熱化し 0.025eV 程度のエネルギーとなり、物質内を拡散する[3]。表面にまで拡散された陽電子は負の仕事関数により真空中へと押し出される。これは、固体表面の仕事関数が電子に対してはプラスであり、電子から見たポテンシャルエネルギーが真空中よりも物質中の方が低いのに対し、電子の反粒子である陽電子の表面仕事関数が多くの物質に対して負の値となるので、物質表面のポテンシャルが陽電子を押し出すように働くためである(負の仕事関数)。熱化エネルギーに対し仕事関数の大きさは 2～3eV と大きいため、陽電子は表面からほぼ垂直に放出される[4]。この現象は陽電子の再放出と呼ばれている。再放出の確率は入射陽電子に対し 10^{-3}～10^{-6} 程度と低いが、白色スペクトルからエネルギー弁別により単色ビームを切り出す方式と比較すると格段に強度の減少を抑えることが可能である[5]。この様な陽電子に再放出を起こさせる物質はモデレーター(減速材)と呼ばれている[6]。モデレータの材質としてはタングステンが良く用いられている。

このような低速陽電子ビームを用いることで、薄膜や表面近傍の原子空孔の分布測定を行うことができる。現在ではドップラー幅広がり測定が主流となっているが、原子空孔の深さ分解が行えるという利点は、電子デバイス材料や薄膜結晶開発において有効である。低速陽電子ビームを用いた解析では、多くの場合、S パラメータや W パラメータの陽電子打ち込み深さ依存性(S-E 曲線、W-E 曲線)を決定する。物質に打ち込まれた陽電子は、打ち込みエネルギーに応じてある分布をとり、打ち込み位置が広がることが知られている。そのため、打ち込みエネルギーがそのまま空孔の深さ分布とはならない。

あるエネルギーEで打ち込まれた陽電子の表面からの深さ z での存在確率 $P(z, E)$は、マコビアン関数として以下のように与えられている。

$$P(z,E)=\frac{mz^{m-1}}{z_x^m}\exp\left[-\left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \tag{2-18}$$

ここで、z_0は

$$z_0=\frac{<z>}{\Gamma\left(\frac{1}{m}+1\right)} \tag{2-19}$$

で与えられる。mは経験的に与えられるパラメータであり、Si では 2、金属では 1.2 程度といわれている。本研究においては、mの値は 2 で固定した。$\langle z\rangle$は平均打ち込み深さであり、

$$<z>=\frac{A}{\rho}E^n \tag{2-20}$$

で与えられる。Eは打ち込みエネルギー[keV]、ρは物質の密度[g/cm^3]、A と n は経験的パラメータである。多くの固体材料で n=1.6、A=4.0[μ gcm^{-2}keV^{-n}]である。図 2.1-6 には、炭化ケイ素に対しさまざまな打ち込みエネルギーで陽電子を打ち込んだときのプロファイルを示す。

実際の S-E 曲線は、式(2-18)の分布関数と陽電子の拡散を考慮した拡散方程式によって解析し、S パラメータの深さ分布を求めなければならない。通常の実験では陽電子は連続的に試料に入射して消滅するので時間的変動がないと仮定すると、陽電子の拡散は

$$\frac{d^2n(z)}{dz^2}-\frac{d}{dz}\left(\frac{n(z)}{\alpha(z)}\right)-\frac{n(z)}{L(z)^2}+\frac{P(z,E)}{D}=0 \qquad (2\text{-}21)$$

によって与えられる。ここで $n(z)$は位置 z での陽電子の個数、$\alpha(z)=kT/E(z)e$ で、$E(z)$は試料内の電場である。また $L(z)=\mathrm{sqrt}(D\tau_{eff})$ で、陽電子拡散長となる。Dは拡散係数、τ_{eff}は陽電子の実効的な寿命である。$P(z,E)$はエネルギーEの陽電子打ち込みプロファイルである。実際の S-E 曲線の解析においては、適当な原子空孔の深さ分布を仮定して式(2-21)を解くことになるが、任意の原子空孔分布に対して解くことは困難であるため、通常は領域を短冊状の層に分割し、階段状関数として原子空孔分布を仮定する。p番目の層の S パラメータを S_p、エネルギーEの陽電子に対し、

$$S(E)=\sum_p F_p(E)S_p \qquad (2\text{-}22)$$

として S-E 曲線が得られる。$F_j(E)$は $_j$番目の層での陽電子の消滅割合である($\sum_j F_j(E)=1$)。また、p 番目の層の拡散長を L_p として、式(2-21)を解くことにより得られる陽電子の存在確率 n と打ち込みプロファイルの積の総和として p番目の層の $F_p(E)$が求まる。このようにして求めた式(2-22)が、実験の S-E 曲線と一致するように最も適当な S_p、L_pを求める。このようにして空孔の深さ分布を評価する。これら一連の計算は VEPFIT コードにより行われる[7]。

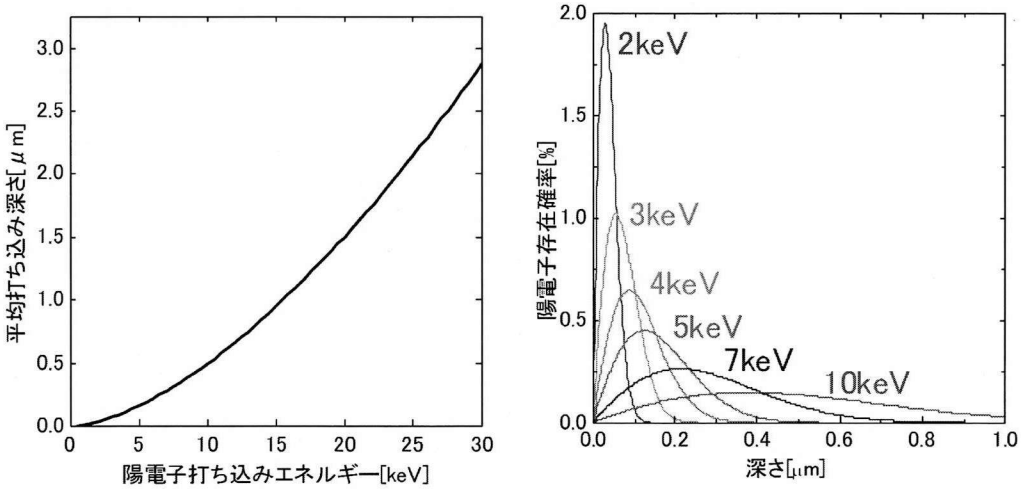


図 2.1-6　　SiC に対する陽電子の(左)平均打ち込み深さ、(右)打ち込みプロファイルの計算結果。

2.2 低速陽電子ビームによるドップラー幅広がり測定

本章では、低速陽電子ビームによるドップラー幅広がり測定を行う装置について述べる。前章でも述べたように、陽電子ビームを用いて電子運動量分布を測定するためには、試料内で消滅する陽電子が放出する消滅ガンマ線のエネルギー分布を高いエネルギー分解能で測定すればよい。また二つの検出器を同時計数的に用いることでコインシデンスドップラー測定を行うと、さらに高い精度で電子運動量分布を測定することが可能となる。陽電子の打ち込みエネルギーを変化させることで、深さ方向の欠陥分布プロファイルを取得することが可能となる。このような性能は、薄膜状の形状となる熱酸化膜あるいは界面中間層の研究に必須である。本研究では、そのような測定が行える低速陽電子ビーム装置について述べる。

2.2.1 装置の構成

本装置開発の主目的は、低速陽電子ビーム発生技術の確立、エネルギー制御の確立を目指すとともに、任意深さでの同時計数ドップラー幅(CDB)測定を行うことである。目標性能としては、市販密封 ^{22}Na 線源を用いた低速陽電子ビーム発生で、0～30keV のエネルギー領域において、実用的な時間(数日)で CDB 計測可能なビーム強度と安定性を確保することにある。開発したエネルギー可変低速陽電子ビーム装置の概略を図 2.2-1 に示す。本装置は、①陽電子ビームを発生する線源部、②ビームを輸送する輸送部および打ち込みエネルギーを制御する加速部、③消滅ガンマ線を測定する計測部から構成されている。以下に詳細を示す。

①線源部

陽電子を発生させるためには市販の密封線源を用いる。本装置で使用した線源はアマシャム社製の ^{22}Na 密封線源であり、線源強度は 1.11GBq である。これは $^{22}NaCl$ となった ^{22}Na をチタン箔に蒸発乾固し、ステンレス製ケースに収め、電子ビーム溶接により密封したものである。陽電子に再放出を起こさせる物質はモデレーター(減速材)と呼ばれているが、モデレーターに要求される条件としては、陽電子に対する仕事関数が負であること、陽電子が拡散しやすいこと、表面近傍に拡散してきた陽電子の再放出確率が高いこと、結晶が完全で陽電子をトラップする欠陥格子の少ないこと、表面状態が比較的安定で取扱いが容易であること等が挙げられる。このような条件を満たすものとしてタングステンがよく用いられている。タングステンは高速陽電子から低速陽電子への変換効率が比較的高い、表面状態が安定で必ずしも超高真空を必要としない等の特性がある。本装置では、変換効率が比較的高いタングステンメッシュモデレーターを採用している。これは市販のタングステンメッシュを KOH を電解液とする電界研磨により 1μm の太さに研磨した多結晶タングステンメッシュであり、メッシュ間隔は 100 本/インチである。これを 10mm 角のサイズに切り出し、16 枚重ねて使用する。その後、重ねた状態のまま厚さ 25 ミクロンのタングステン箔に挟み、超高真空において 1800℃で 30 分以上、通電加熱により焼鈍を行った。このようなメッシュモデレーターの採用により、単結晶タングステン箔のモデレーターと比べて 4.5 倍のビーム強度を実現している。モデレーターは線源と密着して設置し、プラスの静電位を与える。モデレーターの 5mm 下流には接地されたタングステンのメッシュを設置し、再放出陽電子をモデレーターとメッシュの電位差により加速して引き出す。引き出し電圧は 200V である。モデレーターより放出された低速陽電子は、真空外に設置されたソレノイドコイルの発する磁場によ

ってガイドされ、連続(直流)ビームとして輸送される。これは線源(モデレーター)を貫くように磁力線を形成すると、モデレーターから放出された直後に陽電子が持つ横方向の運動エネルギーが磁場に対しローレンツ力を発生させラーマ運動を起こす事を利用し、輸送したい経路に沿って磁力線を発生させて陽電子に進行方向の加速エネルギー(引き出しエネルギー)を与えると、陽電子がそのまま磁力線に絡みついて輸送されるためである。

②輸送部及び加速部

発生部で形成された低速陽電子ビームは、中空ソレノイド内に発生する磁場により試料まで輸送される。陽電子は、線源より 100cm ほど直進したのち、90 度偏向し、再び 150cm ほど直線的に輸送され試料に達する。このように陽電子を輸送するのは、線源から距離をとることで消滅ガンマ線及びプロンプトガンマ線の影響を抑え、試料部におけるバックグラウンド計数を低減するためである。また 90 度偏向部を設けるのは、線源からの直接飛来ガンマ線の影響低減のほかに、モデレーターを貫通して飛来する高エネルギー陽電子の選別を行うためである。偏向によるビームの位置ドリフトを補正するためにステアリングコイルが設置されている。中空ソレノイド内には真空配管を通し陽電子を輸送する。真空配管内の真空度は 1×10^{-5}Pa 以下に保たれている。途中にゲートバルブを設け、試料部と真空的に断絶できるようになっている。これにより試料交換時に線源部を大気開放する必要はない。

輸送されてくる陽電子のエネルギーは引き出しエネルギー(200eV)である。これを加速し任意のエネルギーで試料に打ち込むために、加速管が設けられている。加速管は耐圧 30kV 以上の絶縁ガイシ内に収められた対抗する 2 枚のメッシュであり、試料部を接地電位としている。そのため、加速管より上流の線源部及び輸送部は高電圧印加可能となっている。真空容器、真空ポンプ、ソレノイドコイル、ステアリングコイル、コイル電源、鉛遮蔽などはすべて絶縁されている。加速エネルギー範囲は 0.2～30.2keV(引き出し電位 0.2kV を含む)で、計算機制御できる高圧電源を用い、後述する計測部と連動して連続測定が行える。この構成により、試料には高温(最高 1200 度)、低温(最低 4K)、電圧電流(±50V、連続可変、自動極性反転可能)の制御が容易に行え、多様な測定条件の設定に対応できる。

④計測部

試料は長さ 120mm、φ8mm のロッドの先端に導電性カーボン両面テープにより貼り付け、ビームライン後方より差し入れることで所定位置にセットする。これにより加速エネルギー変更などによる位置ずれにより試料に入射しなかった陽電子は後方へ輸送され、測定のバックグラウンドを低減することができる。試料に入射した陽電子は試料内で消滅し、消滅ガンマ線を発する。図 2.2-2 には構築した計測系のブロックダイアグラムを示す。消滅ガンマ線は試料側方に設置された半導体検出器(ORTEC 製 GEM-10185-P)により検出される。半導体検出器のエネルギー分解能は 1.85keV @ 1.17MeV、相対効率は 20%である。測定された出力はメインアンプにて波形整形したのち、MCA によりエネルギースペクトルとして測定される。S パラメータあるいは W パラメータ計算のためには 10 万～100 万カウントの蓄積が必要である。そのため、一定時間経過後に自動的に加速エネルギーを変更し、連続測定できるシステムを構築した。測定エネルギーおよび計測時間は、あらかじめテキストファイルに記述しておくことで、任意に変更可能である。CDB 測定には 2 系統のエネルギースペクトルを同時計数的に測定する必要がある。そこでマルチパラメー

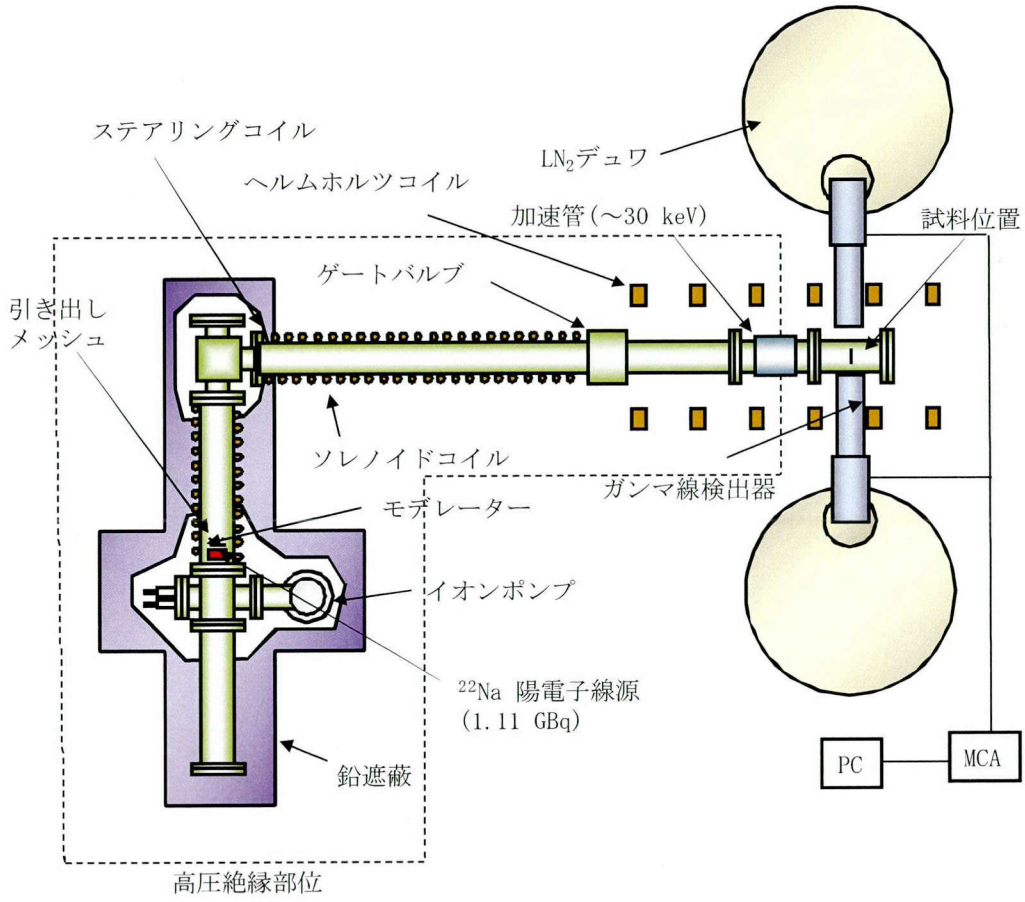






図 2.2-1　エネルギー可変低速陽電子ビーム装置の概略

タの MCA を用いた。時間ウインドウは 4μs で、この間に計測された 511keV 付近の信号のみを記録する。

連続生成されるデータファイルからSパラメータ及びWパラメータを計算するコードも作成した。スペクトルデータを読み込み、ピーク位置をフィッティングにより求めた後、スペクトルの強度として 511keV±17keV を取る。S パラメータの幅としては 511keV±0.765keV を、W パラメータの領域としては 513.5～514.4keV を取る。スペクトルの強度でそれぞれを除することで S パラメータ、W パラメータを得る。測定の安定度を高めるために徹底したノイズ対策を講じた。特に

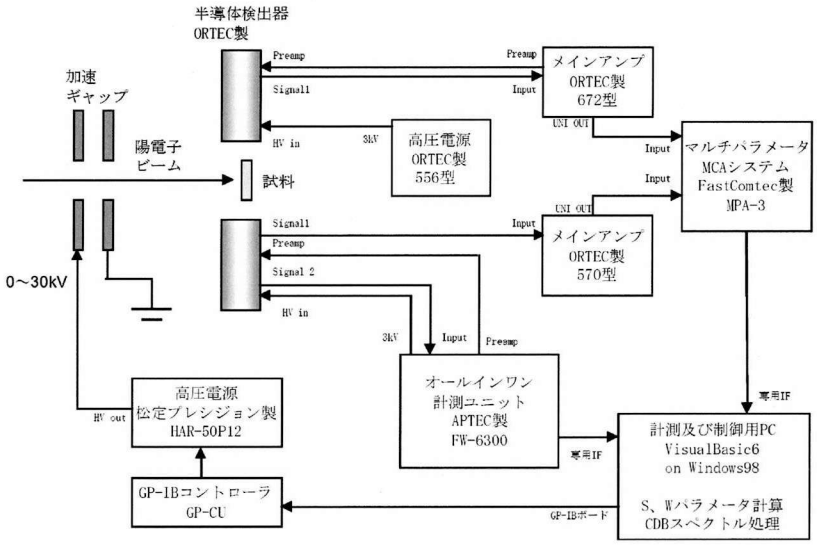


図 2.2-2　エネルギー可変低速陽電子ビーム装置の計測制御系ダイアグラム

検出器の絶縁化が効果的であった。

2.2.2　装置の動作試験

1.11GBq の密封 22Na 線源を使って低速陽電子ビームの発生を試みたところ、おおよそ数百 cps の計数率を得ることが出来た。これは十分な精度で S パラメータを計算することが可能とされる 100 万カウントの測定を約 30 分で行える。さまざまな材料に対して S-E 曲線を自動測定した例を図 2.2-3 に示す。試料はシリコン、酸化ケイ素、カプトンおよびステンレスである。エネルギ

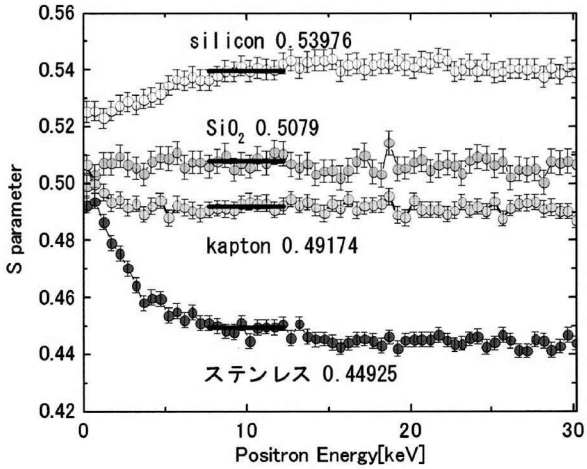


図 2.2-3　いくつかの物質に対する S パラメータの陽電子打ち込みエネルギー依存性(S-E 曲線)測定結果。E=8keV～13keV における平均 S パラメータの値もあわせて示す。

一範囲は 0.2～30.2keV、ステップは 0.5keV 刻みである。なお、開発した制御プログラムを用いると、任意の時間・任意のエネルギーを任意のステップで実行可能である。打ち込みエネルギー E に対し、S パラメータは E>10keV 以上でほぼ一定になる。これはそれぞれの物質のバルクの S パラメータである。一方 E<5keV で S パラメータはバルクの値と異なる。これは表面での効果が陽電子の拡散及びプロファイルのボケにより内部まで影響しているためである。このように S パラメータの深さ分布を取得することが可能であることが確認された。また、同時計数ドップラー(CDB)計測も行い、スペクトルが取得できることを確認した(図 2.5-1、2.5 章)。CDB では同時相関測定であるため、計数率は大幅に低下する。本装置の場合、約 15～20cps となった。精度良く CDB 解析をおこなうのに必要な 1000 万カウントの計数には約 6 日を要した。この間、ビームは安定しており、スペクトル形状や分解能、計数率の経時変化などに問題は無いことが確認されている。

2.2.3 まとめ

低速陽電子ビーム発生技術の確立およびエネルギー制御技術の確立を目指し、市販密封線源を用いたエネルギー可変低速陽電子ビーム装置を開発した。目標性能としては 0～30keV 連続エネルギー可変であり、CDB 計測可能な強度と安定性を確保することであった。ビーム強度の確保のためにタングステンメッシュ減速材の開発を行い、また計測系のノイズ対策を主とする装置動作長期安定性の確保、計測自動化システムの構築を進めた。その結果、0～30keV で任意にエネルギー制御可能な低速陽電子ビームの発生に成功した。ビーム強度は 1.11GBq の市販線源から数百 cps の計数率を得た。線源部絶縁化により、試料に高温・低温・ 電圧・電流といった測定条件を用意に設定可能となった。同時計数ドップラー幅(CDB)測定を行える計測系を整備し、理論計算と比較できる電子運動量分布を取得する事に成功した。これにより、空孔型欠陥の構造推定が可能となった。

2.3 パルス陽電子ビームによる陽電子消滅寿命測定

2.1章で説明したように、ドップラー幅広がり測定に加え、陽電子消滅寿命測定を行うことは、欠陥の特性解明に有効である。しかしながら、単に消滅ガンマ線のエネルギー分布を測定すればよいドップラー幅広がり測定とことなり、線源・モデレーターから放出される連続(直流)の低速陽電子ビームをそのまま用いて寿命測定を行うことは出来ない。これは、陽電子消滅寿命測定が、陽電子が試料に入射した時刻(スタート時刻)と、陽電子が消滅した時刻(ストップ時刻)の時間差を検出して行われるためである。線源を試料ではさんで行う線源法の陽電子消滅寿命測定では、スタート信号には ^{22}Na が壊変して陽電子が発生するのと同時に放出される 1.275MeV のプロンプトガンマ線を利用でき、ストップ信号には陽電子が消滅したときに発生される 511keV のガンマ線を利用できる。しかしながら低速陽電子ビーム化した場合には、モデレーターの変換効率がおおよそ 10^{-3}～10^{-5} 程度であり、たとえ線源からの 1.275MeV ガンマ線を測定したとしても、陽電子が発する消滅ガンマ線の方が圧倒的に少ないため、対応するスタートシグナルとなるべきガンマ線を選出することはほぼ不可能である。そこで何らかの方法で陽電子の入射時刻を得る必要があるが、これには大きく分けて二通りの方法がある。一つ目の方法はMeV領域まで加速した高エネルギーの陽電子ビームを用い、陽電子が試料に当たった際に放出される 2 次電子を検出する[8]、あるいは薄いシンチレータに陽電子ビームを一度通過させる[9]などの方法で陽電子の入射時刻を検出する方法で、ドイツのマックス・プランク研究所[10]や米国ブルックヘブン国立研究所[11]で行われている。この方式では、陽電子が試料に入射したイベントそのものを検出するため、バックグラウンドを測定する確率が低くなり、高いS/N比(有効イベントとバックグラウンドの割合)を実現できるという利点がある。一方で、高エネルギーの陽電子を生成するために専用の大型装置が必要になること、および入射エネルギーが高くなるため表面近傍の欠陥測定が不可能になるなどの制約がある。二つ目は低速陽電子ビームに速度変調を掛けパルス化する方法である。数10keVまでのエネルギー可変短パルス陽電子ビームはドイツのミュンヘン大学[12]及び電子技術総合研究所(現・産業技術総合研究所)[13]で開発され、表層の原子空孔の研究に利用されている。一般に荷電粒子ビームをパルス化する方法としては、高周波電界を用いる方法が多用される。高周波電界を用いてビームを高速に断続してパルス化する、あるいは進行方向に加速・減速電界を形成して速度変調をかける、またその併用などの方法がとられることが多い。陽電子を試料に入射する前にあらかじめビームを高周波で変調することによりパルス化し、このパルス化周波数と同期したシグナルを電気的に検出することによりビームの入射時刻を知る。本研究では、そのようなパルス化陽電子ビームを形成する装置の開発を行った。

2.3.1 装置の構成および設計

本装置開発の目的は、ビーム時間構造制御技術の開発により陽電子消滅寿命計測に適したパルスビームを形成することにある。目標性能としては、前章で開発したエネルギー可変低速陽電子ビームを元に、十分な時間分解能で陽電子消滅寿命測定が行えるようなパルス幅 100ps 程度で、陽電子が消滅する十分な時間間隔(パルス間隔 25ns 以上)で、なおかつS/N比100以上あるものである。開発した短パルス陽電子ビーム形成装置の概略を図 2.3-1 に示す。本装置は大きく 3 つの部分より構成される。①低速陽電子ビーム発生・輸送部、②低速陽電子ビームパルス化部、③測定・計測部、である。低速陽電子ビーム発生・輸送部においては、^{22}Na 線源より発生した陽

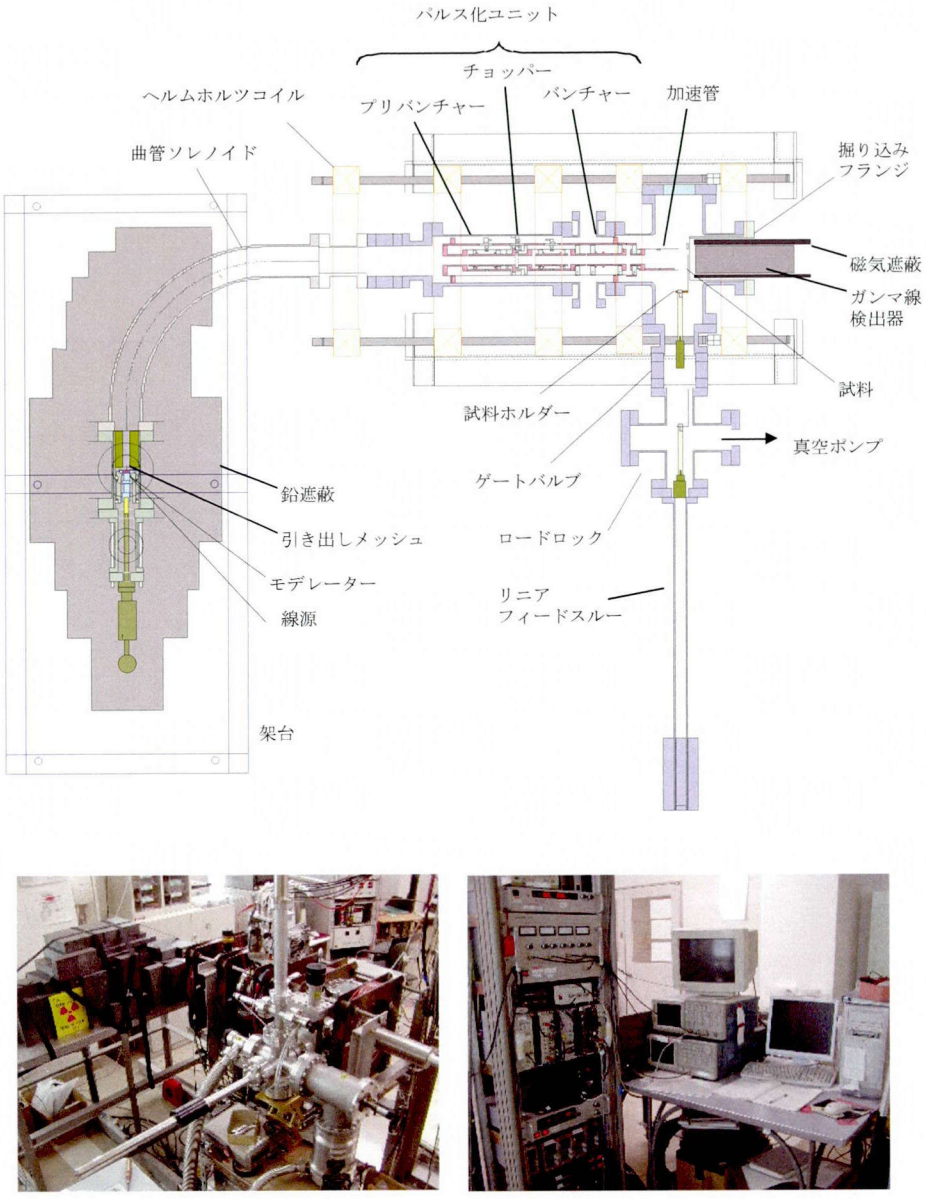


図 2.3-1　開発したパルス化装置の全体外略図(上)、および外観写真(下)。

電子を直流の低速陽電子ビームとして輸送する。　続くパルス化部において、それを陽電子消滅寿命測定に適したパルス列に形成する。そして試料が設置された計測・測定部において適切な打ち込みエネルギーに調整された後、試料へと入射する。試料内で発生した消滅ガンマ線を検出器で測定し、パルス化システムで用いられている高周波より求められるビームのサンプルへの入射時刻との時間差を測定することにより陽電子寿命測定を行う。以下に、各部の詳細を示す。

3.2.1.1 低速陽電子ビーム発生・輸送部

低速陽電子ビーム発生・輸送部では、低速陽電子ビームの発生とパルス化部までの輸送を行う。一般に陽電子の生成方法にはβ^+崩壊をする放射性同位元素(RI)を利用する方法[14]や、電子線形加速器や原子炉を用いて電子－陽電子対を生成させる方法などがある[2]が、本研究では、市販の陽電子放出密封線源を用いた方式を採用した。低速陽電子ビーム発生部の構造を図 2.3-2 に示す。使用した線源はアマシャム社製の ^{22}Na 密封線源であり、線源強度は 2.96GBq である。これは ^{22}NaCl をチタン箔に蒸発乾固し、ケースに収め、電子ビーム溶接により密封したものである。本線源の構造を図に示したとおりである。また線源からの白色陽電子[15]を減速するためのモデレーター(減速材)には第 2.2.1 章で説明したものと同様の、タングステンメッシュを用いている。本装置では、多結晶タングステンワイヤで織られたメッシュを用いており、これを化学研磨により 1μm のワイヤ太さに研磨して用いた。メッシュ間隔は 100 本/インチである。これを 10mm 角のサイズに切り出し、15 枚重ねて使用する。焼鈍は、重ねた状態のまま厚さ 25 ミクロンのタングステン箔に挟み、超高真空において 1800℃で 30 分以上、電子ビーム加熱により行った。これを線源と密着して設置し、プラスの静電位を与える。モデレーターの 5mm 下流には接地されたタングステンのメッシュを設置し、再放出陽電子をモデレーターとメッシュの電位差により形成される平行電場により加速して引き出す。モデレーターのサイズは 10×10mm であり、φ7mm の穴を開けたホルダーによって保持されている。本装置で用いた ^{22}Na 線源は 2.96GBq と線源強度が大きいため、線源は鉛遮蔽に囲まれている。遮蔽の典型的な厚さは 15cm である。格納状態での装置の表面線量の最大値は 4.5μSv/h であり、十分に低い値まで低減されている。ビームのパルス化においては、低エネルギービームの方が必要高周波電力が少なくて済み、制御が容易

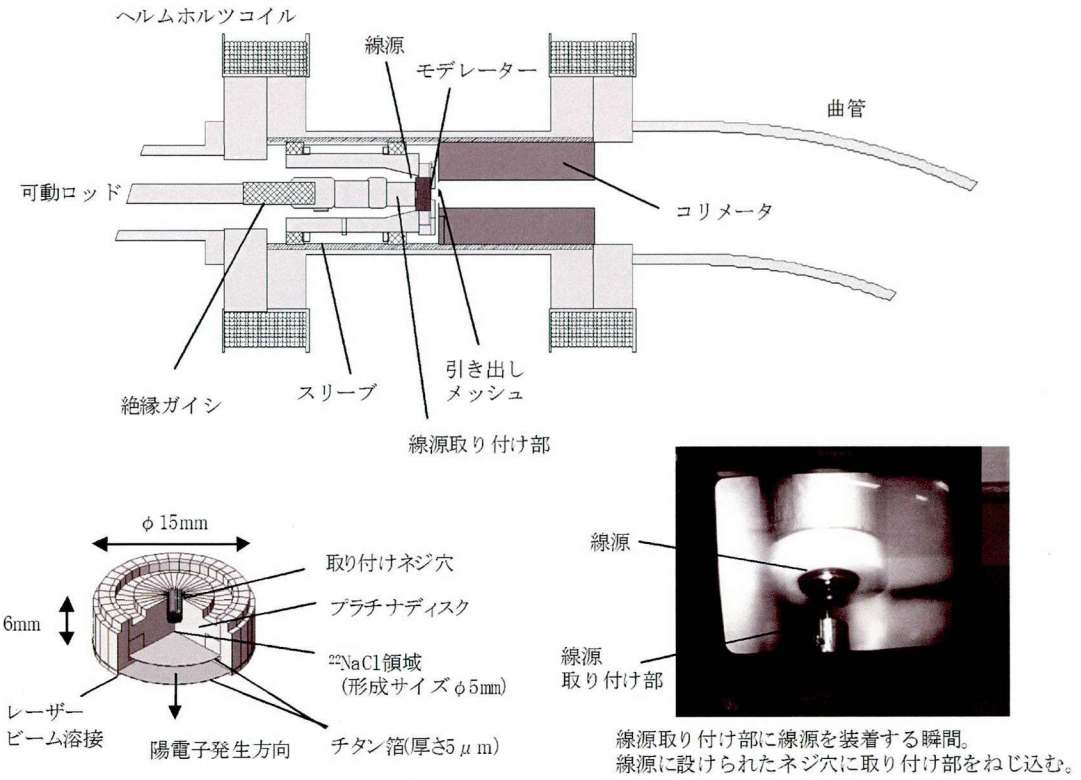


図 2.3-2　線源および陽電子発生部の構造。

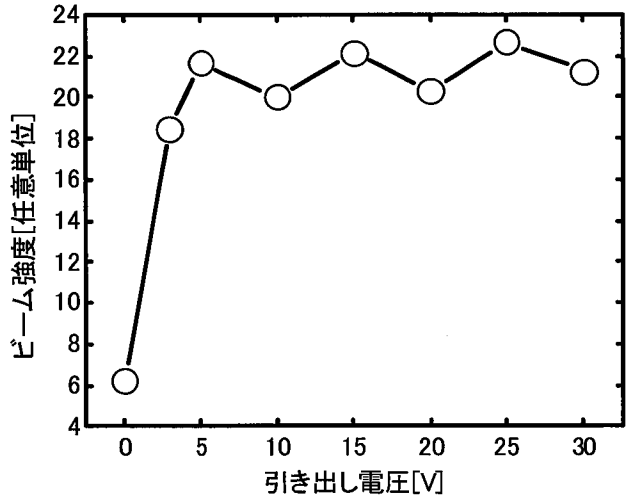


図 2.3-3　減速材からの引き出し電圧と発生陽電子ビーム強度。

になる。しかし引き出しエネルギーはある程度高いほうが引き出し効率は上昇する。一般に、モデレーターからの引き出しエネルギーは 4～500eV が最も効率がよいとされているが、本装置においては、高周波電力の低エネルギー化を図るために、これよりもさらに低い電位での引き出しを行っている。図 2.3-3 には、線源部から発生した陽電子ビームの引き出しエネルギーと収率の依存性を示す。これより、10eV 以上ではほとんど効率が変わらないことが分かった。そこで、本装置の引き出しエネルギーは 10eV とした。

陽電子発生部(線源)からは絶えず消滅γ線が発生しており、またモデレーターで減速されなかった高速陽電子も相当数存在する。陽電子をビームとして利用する際、線源近傍にて同一軸上に試料を配置すると、これら消滅γ線や高速陽電子はバックグラウンドとなり測定の精度を低下させる要因となる。そのため、一度引き出した陽電子ビームを適当な距離輸送し、かつ角度を付けて輸送することで高速陽電子と消滅γ線を分離し、バックグラウンドを十分に低減させることが必要となる。このため、モデレーターから再放出して発生した低速陽電子ビームは、モデレーターを貫通するように形成されたソレノイド磁場を利用して 1m ほど輸送される。陽電子は磁場の影響を受け磁力線に絡みつくようにラーマ運動をするため、磁力線の形状にそって輸送される。本方式は輸送効率が良く、また輸送系の製作が比較的容易でビームの操作性も良い。角度を付けて輸送するため、環状ソレノイドコイルを用いて 90° 曲部を設ける。環状ソレノイドコイルは、外径 70mm のパイプを曲率半径 50cm で曲げた真空チャンバーに直接φ2mm のホルマル銅線を 6 層巻くことで作成した。5A の直流電流を通電すると軸上におよそ 0.01T の磁場を形成できる。これは陽電子を輸送するには十分な磁場強度である。この曲部のために、直進してくる線源からのガンマ線の影響を除外することができ、また曲部を走行中に受ける曲率ドリフトのために、大幅にエネルギーの異なる高速陽電子を分離することが可能となる。ただし、曲部を通過することで本来利用するべき陽電子ビームにも位置ずれが発生する。これを補正するために、ステアリングコイルを設置し、X、Y 方向独立に位置調節が可能とした。ステアリングコイルは 2 組の空芯コイルを 90 度ずつずらして設置したものであり、50 ターンほどの巻き数に数アンペアの電流を流

すことでビーム位置を数 cm 調整する可能である。曲率ドリフトの大きさはおよそ数ミリであると考えられるので、十分な性能を有している。

曲部ソレノイドコイルより下流は真空ポンプや電圧導入端子などを設置する必要があるため、ヘルムホルツコイルにより磁場を形成した。ヘルムホルツコイルは内径 280mm、4×2.4mm の平角銅線を 20 層巻くことにより作成した。これを 125mm の間隔で設置し、15A 前後の電流を流すことにより、ビームラインに 0.02T 程度の磁場を形成することができる。

ビーム輸送をシミュレートするために、電磁場中での荷電粒子の振る舞いを追跡することによってビームの軌道をトレースする計算コードを作成した。一般に電磁場中での荷電粒子の運動方程式は、次式で表される。

$$m\frac{dv}{dt} = q(E + v \times B) \tag{2-23}$$

mは粒子の質量、qは粒子の電荷、vは粒子の速度、Eは電場、Bは磁場である。
これを時間 t で積分することによって荷電粒子の軌道を求めることができる。しかしこの式を解析的に解くことはほぼ不可能であるため、ルンゲ・クッタ法による数値積分[16]を行った。この方式は 1 次元連立微分方程式の数値積分法であるので、式(2-23)を以下のような 6 元連立微分方程式へと展開した。

$$\begin{aligned}
\frac{dx}{dt} &= v_x \\
\frac{dy}{dt} &= v_y \\
\frac{dz}{dt} &= v_z \\
\frac{dv_x}{dt} &= \frac{q}{m}(E_x + B_z v_y - B_y v_z) \\
\frac{dv_y}{dt} &= \frac{q}{m}(E_y + B_x v_z - B_z v_x) \\
\frac{dv_z}{dt} &= \frac{q}{m}(E_z + B_y v_x - B_x v_y)
\end{aligned} \tag{2-24}$$

ここで、$(x,\ y,\ z)$は直交座標系における粒子位置[m]、$(v_x,\ v_y,\ v_z)$は粒子の速度[m/s]、$(E_x,\ E_y,\ E_z)$は粒子位置での電場[V/m]、$(B_x,\ B_y,\ B_z)$は粒子位置での磁場[T]、m は陽電子の質量(9.1×10^{-31}[kg])、q は陽電子の電荷(1.6×10^{-19}[C])である。ビームが磁場中を輸送される場合においては、静電場によるビームの制御は行わないため、$E_x = E_y = E_z = 0$ とした。ビームは軸近傍を輸送されるので、コイルが生成する磁場は均一と仮定した。ただし曲管ソレノイドの領域は次式で表されるような回転均一磁場を用いた。磁場が y 軸に回転対称である均一な磁場強度 B を持つもとき、直交座標での任意の位置(x, y, z)での磁場強度 B_x, B_y, B_z は、

$$\begin{aligned}
B_x &= \frac{z}{\sqrt{x^2+z^2}} \times B \\
B_y &= 0 \\
B_z &= \frac{-x}{\sqrt{x^2+z^2}} \times B
\end{aligned} \tag{2-25}$$

と表される。この計算では簡便に回転磁場が計算でき計算速度が速いという特徴を持つ反面、曲部ソレノイドがもつ磁場勾配や不均一性を計算することはできない。しかしビームはほとんど軸

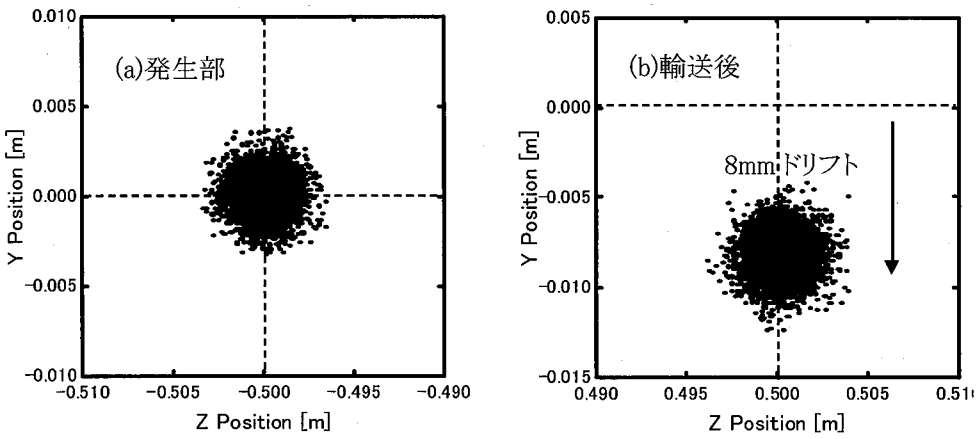


図 2.3-4　曲率ドリフトの計算結果。

付近のみを輸送されるため、そのような磁場の不均一さに起因する効果による影響は無視できると考えられる。

得られた計算結果を図 2.3-4 に示す。(a)のように引き出しグリッドから発生した 10eV の陽電子はガイド磁場によって下流へと輸送されるが、輸送された後(b)もビームの発散はほとんど無いことが分かる。陽電子が曲管部を通過する際には、曲率ドリフト[17]の影響をうけビームの進行方向に対して下向きにドリフトすることが分かる。いかにビームラインとガイドコイルを正しくアライメントしてもこのドリフトの影響を除去することは出来ないが、ドリフト量はおよそ 8mm 程度であるので、簡単なステアリングコイルで十分に補正可能であることが分かった。

2.3.1.2　低速陽電子ビームパルス化部

陽電子消滅寿命を測定するためには、陽電子ビームを試料入射前にあらかじめ高周波電力を用いて速度変調を掛けることによりビームをパルス化し、パルス化のタイミングよりビームの試料への入射タイミングを知る必要がある。十分な時間分解能で陽電子消滅測定を行うためには、パルス幅としては 100ps のものが要求される。測定システム全体の分解能 R_{total} は、パルス幅 R_{pulse}、検出器の分解能 R_{det}、測定系の分解能 R_{meas} など時間計測系にかかわる要素の時間分解能の 2 乗和の平方根、つまり

$$R_{total} = \sqrt{R_{pulse}{}^2 + R_{\det}{}^2 + R_{meas}{}^2 + \quad \cdots} \qquad (2\text{-}26)$$

となる。通常、検出器や測定系の時間分解能が 100ps 程度存在する。また、通常の線源法を用いて計測される SiC のバルク寿命(142ps)が分解できる程度の時間分解能は、おおよそ 180～200ps 程度である。これを実現するためには、ビームのパルス幅として 100～150ps を実現する必要がある。単にこの程度のパルス幅を有するビームを形成するだけであれば、パルス幅に対応する周期を持つ周波数(この場合であれば 3GHz 程度)の連続高周波電界を発生する装置(メインバンチャー：MB)に直流の陽電子ビームを投入すればよい。この場合、パルス幅 100ps 程度で 300ps 間隔の連続パルス列のビームが形成できる。しかしながら、陽電子消滅寿命測定のためには、パルス間隔として陽電子の寿命曲線が減衰するだけの十分な時間(数 ns～数十 ns)をおいてビームが

試料に入射する必要とする。そのため、バンチャー動作に同期し、かつ駆動周波数の逓数分の1の周波数で駆動してビームにあらかじめ広間隔で速度変調を掛けるプリバンチャー(PB)を設置する。さらに、測定のバックグラウンドを低減させ高いピーク/バックグラウンド比を実現するためには、陽電子パルス間に余計な陽電子が存在してはならない。そのため、バンチャーあるいはプリバンチャーの無効位相に陽電子が入射しないように、ビームをチョッパー(CP)で切り出す必要がある。ビームの利用効率を上げるため、チョッパーはプリバンチャーとバンチャーの間に設置し、プリバンチャーである程度バンチされたビームをチョッピングしメインバンチャーの有効位相に投入する。以上の要件より、パルス化装置の構成としては、比較的低周波で駆動するプリバンチャー(PB)、ビームチョッパー(CP)、高周波で駆動するメインバンチャー(MB)となる。これは陽電子をパルス化する装置特有の構成であり、通常のビームパルス化では採用されない構成である。

パルス幅に最も影響するものは、入射ビームのエネルギー分散である。これはいわゆる色収差のように作用し、ビームパルス幅のボケとなって現れる。低速陽電子ビームのエネルギー分散は、タングステンモデレーターを利用すると、一般的に数 eV と大きい。輸送エネルギーに数十 eV のビームを用いると、エネルギー分散は数%にも及び、ps オーダーのビーム形成は困難なものとなる。そのため、本研究ではエネルギー分散に強く高効率な小型化パルスユニットの開発を目指した。具体的には、ビームエネルギー分散の影響はドリフトスペースが長いほど相対的に強く現れるため、パルス化ユニットを小型化(=短焦点化)することを設計理念とした。バンチャーには長い共振長が必要な空洞構造を避け、低周波でも駆動する同軸円筒型バンチャー採用した。チョッパーも省スペースな反射型メッシュチョッパーとした。またこれは、同時に動作する周波数を共振長を考慮せず自由に設定できることを意味する。高周波回路は 100MHz を境に取り扱いが難しくなることが経験的に知られている。そこで 100MHz 以下の周波数で動作する回路の設計を目指した。また周波数が低くなることは、有効位相を広く取れることにもつながるため、装置の効

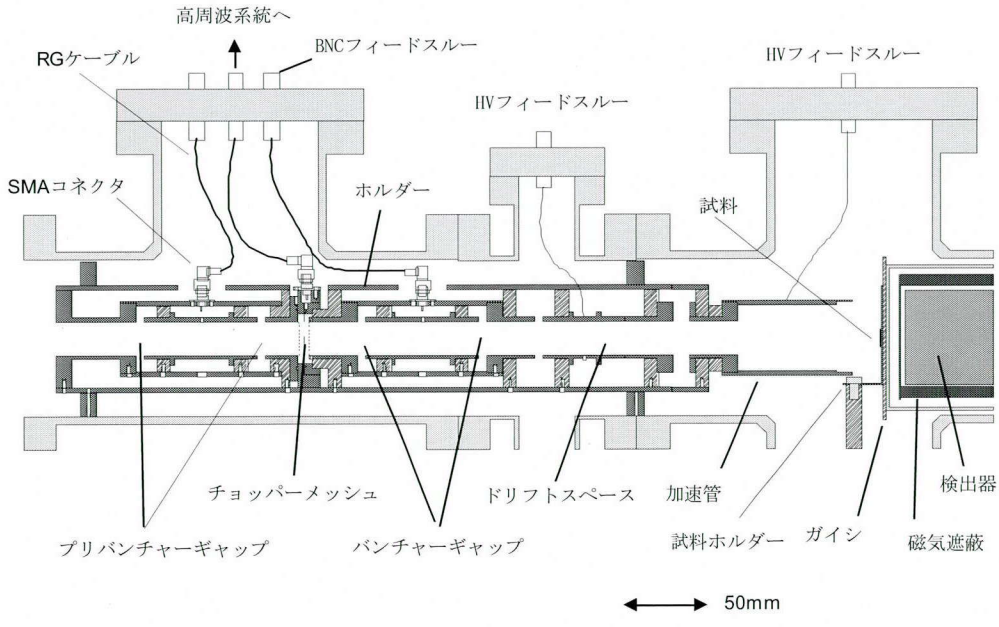


図 2.3-5　開発したパルス化装置の概略構造。

率も向上することが予想され、低強度の陽電子ビームをパルス化するためには好都合である。このような構造を実現させるため、数値計算シミュレーションコードを製作し、これを駆使して電極長や高周波パワーを決定した。

開発した陽電子ビームパルス化部の概略を図 2.3-5 に示す。ビームパルス化部はさらに同軸円筒型プリバンチャー、反射式チョッパー、同軸円筒型メインバンチャーから構成されている。ビームバンチングのためには比較的振幅の大きい高周波電界を用いる必要があるが、これを外部のパワーアンプのみで行うには放熱の問題等を考慮する必要があるため、通常は同軸型の共振空洞を構成しその共振高周波を利用する。しかし、このような共振空洞を利用したバンチャーでは、共振周波数に見合った共振長が必要となる。本装置では、このような共振空洞を用いない同軸円筒型のバンチャーを構築した。チョッパーには、数 mm という小さな設置スペースでビームを阻止できる並行メッシュを用いた反射型チョッパーを採用した。プリバンチャーには簡便に構築できる同軸円筒電極型を用いた。これら PB、CP および MB に必要な高周波電力を供給するため、電力、位相を任意に調整でき、同時に必要な静電圧を重畳させる高周波電源制御系を構築した。すべての高周波は一つの波形発生器から生成しており、高い精度で位相が保たれている。以下に、各部の設計の詳細について述べる。

・プリバンチャー(PB)

ビームのバンチングは、高周波電界を用いてビームに速度方向の変調をかけることによって行う。変調部分に時間的に遅く入った粒子を加速し、あるドリフト距離を飛行させることによりターゲット位置で時間的に収束させることができる。基準となる時刻(t=0)に入射した粒子には速度変化を与えないものとすると、これに対し収束位置でビームの到達時刻を一定にするために遅い時刻に入射した粒子に与えるエネルギー ΔE(t)は

$$\Delta E(t) = P_s\left[\frac{1}{(1-\frac{t}{\tau_0})^2}-1\right] \qquad (2\text{-}27)$$

で与えられる[18]。P_Bはバンチャーの駆動電圧、tはビーム入射時刻のずれ、τ_0は基準粒子が収束位置まで飛行する時間である。すなわち、時間に対して 2 乗で変化する関数形(t^2波)でバンチャーを駆動し加速エネルギーを与えれば時間的に一点にビームを収束できる。そのような変動電場を与えるのに、同軸円筒電極ギャップ間に発生する電場を用いる。

同軸円筒型プリバンチャーは、3 つの円筒電極を並べて配置し、中央の電極に高周波電圧を印加することにより左右の電極との間のギャップ間に発生する高周波電界を利用する。印加する波形は上記 t2 波である。これは高速デジタル任意波形発生器をもちいて発生した信号をパワーアンプにより増幅して生成する。周波数は 40MHz とし、25ns 間隔でビームパルスが飛来するようにした。これは、通常得られる陽電子消滅寿命曲線の中でも、数 ns に及ぶような極端に長い寿命成分(いわゆる τ_4 成分)を持たないもの以外は十分に測定可能な時間間隔である。特に、本研究のように半導体あるいは絶縁材料を測定素材にする場合、そのような長い寿命成分が測定されることはそう多くない。

ギャップは二つあるため、電極長とビームエネルギーを適切に設定しないと、最初のギャ

ップで収束用電界を与えても二つ目のギャップで発散電界を与えてしまい収束性能が低下する可能性がある。そのため、ビームが二つ目のギャップを通過するときには電界が発生していないことが望ましい。実際には t^2 波形の電圧変化が小さいタイミングでビームが二つ目のギャップを通過するようビーム速度と電極長を設定する。減速材から引き出すビームのエネルギーを 10eV とすると、25ns で二つ目のギャップを通過するために電極長は 37.5mm が最適となる。また中央の電極はドリフトスペースを兼ねているため、最初のギャップで受けた速度変調が二つ目のギャップを通過するときにビームがもっともバンチされるよう高周波電圧を決定しなければならない。また二つ目のギャップを通過した後、ビームをある程度加速したほうが時間構造の崩れは少ない。そのため 3 つ目の電極に静電圧をバイアスする。この静電圧と高周波印加電圧の最適値は、ビームの初期条件やギャップ間隔などにも影響されるため、後述する数値計算により決定した。ビームに進行方向の一様な変調電界を与えるためには円筒電極の直径は大きいほうが望ましいが、サイズの大きい電極は浮遊容量の増大を招き高周波特性の低下を招く。円筒電極間に発生する電場は、直径の 1/10 程度ならばある程度一様であるといわれている。本装置では、使用している線源サイズおよびモデレーター有効径から、ビーム直径として 3〜5mm 程度を想定し、円筒電極径は 30mm とした。ギャップ間隔は 5mm とした。

・チョッパー(CP)

プリバンチャーでバンチされるパルス幅は、その動作周波数からおよそ数 ns であると想定される。これをさらに短い時間間隔へと切り出し、メインバンチャーの不要位相に陽電子が捕獲されバックグランドを増加させるのを防ぐために余計な陽電子をカットするのがチョッパーである。本装置では、設置スペースを小さく出来るという理由から、反射型のチョッパーを採用した。これは、3 枚のタングステンメッシュをビームの進行方向にむけて順に並べ、真ん中のメッシュに高周波電圧を印加することにより、高周波周期での追い返し/加速電界を発生させるものである。追い返し電圧が印加されている時刻に入射したビームには逆バイアスを印加され、陽電子は反射され、チョッパーを通過できない。ビームの断続は MB への不要位相への入射を抑制するために行うため、ビームの切り出しは鋭くしなければならない。なるべく急峻な電場を短い距離で安定して掛けるため、3 枚構造を採用する。ビームチョッパーには横方向電界とスリットを用いたスキャニング型のチョッパー20)もしばしば用いられるが、メッシュを用いたビームチョッパーは構造が単純であり、ビームの断続がビームのサイクロトロン周波数に無関係な任意のタイミングで行えるという利点がある。確実にビームを断続するためには電位の変化幅を大きくし、逆バイアスを確実に与える必要がある。一方で、ビームの時間構造を崩さないためには電位を矩形波的に変化させることが望ましい。しかし、これらを両立させることは、一般に高周波回路構成上困難である。これは、矩形波が基本周波数に n 倍の周波数を持つ倍数を足し合わせたものとして表現されるため、使用する高周波回路の周波数領域は数百 MHz 以上の周波数領域にわたるものとなり、またビーム通過中は一定電圧であることを考えると、周波数はゼロとなる。したがって、回路に要求される周波数帯域は 0〜数 GHz というものとなる。このような回路を構築することは非現実的であり、たとえ回路でそれを実現できたとしても、メッシュを平行に張るという反射型チョッパーの物理的構造に高い周波数特性を持たせることは困難である。そのため、本装置

では電位変動幅を優先した設計とした。チョッパーの動作周波数はプリバンチャーと同じ40MHz とした。パワーアンプを用いて 40MHz のサイン波を増幅し、これに入射ビームエネルギー分だけのオフセット電位をかけることでビームのチョッピングを行った。具体的に与えるオフセット電位やサイン波の電力は後述する数値計算により決定した。チョッパーに用いている金属メッシュは大略的に均一電場を生成することが可能であるように見えるが、局所的に見れば多数の細円孔レンズが連続分布しているものとみなすこともできるため、メッシュワイヤー間の空間電位がメッシュへの印加電圧よりも低くなり、チョッパー内電位が空間的に分布を持つことに相当する。反射型チョッパーの動作は、通過するビームのエネルギースペクトルを積分的に選択することに相当するため、このような電位分布が著しい場合には適正なビームチョッピングが不可能となる。したがって本装置では、ビームの透過効率の減少よりも電位分布の矮小化を優先し、可能な限り狭い間隔のメッシュを用いている(100mesh/inch)。

・メインバンチャー(MB)

先にも述べたように、バンチャーには共振空洞を用いない同軸円筒型のバンチャーを構築した。これは、投入する高周波電力のパワーは増大することとなるが、電極長などを自由に設定できるという利点がある。そのため、共振長に制限されない装置構成が可能となり、大幅な小型化が図れる。共振空洞を用いる方式では、装置の大きさを抑えるため、必然的に高い周波数を用いてバンチャーを駆動する必要がある。他研究機関などでは 200MHz 程度の周波数を用いることが多い。この周波数での共振長は 1/4λ=37.5cm となり、ギャップなども考慮すると 50cm 近い長さとなってしまう。一方で、高周波回路の設計においては 100MHz を境に高周波回路構成の難度がことなることが経験的に知られている。これは、100MHz より上では考慮すべき浮遊容量や特性インピーダンスの影響が大きく出るためであると考えられている。したがって、なるべく低い周波数でビームがバンチできれば、高周波回路設計に関して付随する不測のエラーを避けることが可能であると考えられる。そこで、本装置ではプリバンチャーあるいはチョッパーの駆動周波数の 2 倍、80MHz での駆動周波数をメインバンチャーに採用した。このような低い周波数においても、同軸円筒型のバンチャーであれば機能するものが構築可能である(もし共振空洞を用いて 80MHz の周波数を利用するのであれば、必要な空洞長さは 1m 近いものとなってしまい現実的な構成ではない)。実際の電極長や与える高周波電力などは、後述する数値計算によって決定した。バンチャーにあるギャップに、時間的に早いタイミングに入った粒子には減速電界を、遅いタイミングに入射した粒子には加速電界を掛けると、あるドリフトスペースを走行したのちにビームはバンチすることになる[19-24]。つまり、ビームを収束させるためには、高周波を印加した円筒電極の直後にドリフトスペースが必要である。本装置においては、メインバンチャー出口から試料までの距離をドリフトスペースとみなしている。ここには、ビームの入射エネルギーを調整する加速管が設置されるため、ビームの走行時間の違いを吸収するために、加速管とバンチャー出口の間のドリフトスペースの電位を調整することで最適なビーム入射タイミングを保てる構造となっている。

ビームパルス化部を設計するにあたり、計算コードによる数値計算によりビームのパルス化挙

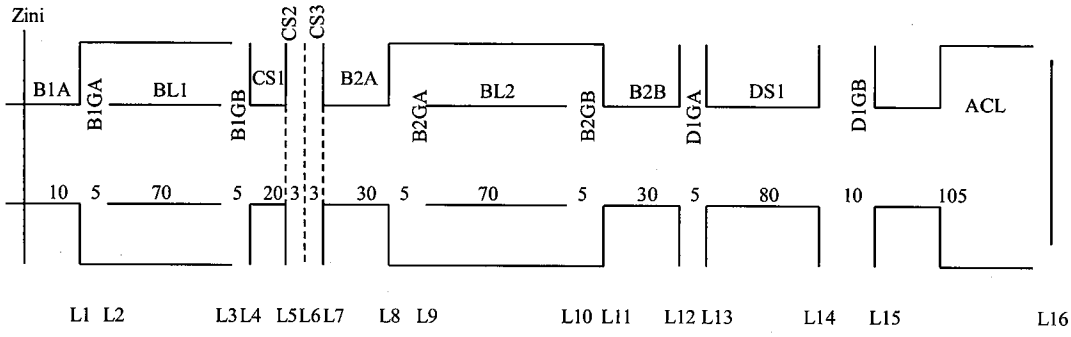


図 2.3-6　ビールパルス化挙動計算にもちいた計算モデル。

動を評価した。計算に用いたモデルは図 2.3-6 のようなものである。ここで最下段の L1～L16 までは電場の境界を示し、たとえば L4 はプリバンチャー出口、L7 がチョッパー出口、L12 がバンチャー出口、L16 が試料位置となる。図中の数字はそれぞれの領域の長さを示す。プリバンチャーとバンチャーの電極は 70mm、電極ギャップは 5mm、チョッパーメッシュ間隔は 3mm である。上段の英数字はそれぞれの場所の名称を示し、プログラム中ではその場所の静電位として使用している。縦字になっている英数字はギャップの名称を示し、この領域内に高周波電界が印加されるものとする。メッシュで囲まれた CS2 および CS3 は、均一な電界強度を与えた。ただしこのようなメッシュ配置では、真ん中のメッシュを粒子が通過する面内の位置によりポテンシャルが異なる。そのため、タングステンメッシュのワイヤー配置の二次元分布を元にした電場計算を行い、追い返し電場はその分布に相当する広がりを持つものとして計算している。円筒電極のギャップとなる B1GA～D1GB は、ギャップの中心を最大電界強度とする釣鐘型分布を与えた[25]。電界の影響する幅は電極の直径と同じ 20mm とした。ビームは Zini=0 から直流で発生し、チョッピング/バンチングを受けて計算終了点まで飛行するものとする。

計算コードは、一次元の粒子の運動方程式をもとに構成される。電磁場中の荷電粒子の運動方程式は式(2-24)で与えられるとおりであるが、輸送磁場は近軸ではほぼ均一でビームの進行方向のみに存在する(B_x=B_y=0)とみなしても良い。チョッピング／バンチングによりビームに与えられる電場はメッシュにより与えられるため、ビームの進行方向のみに存在する(E_x=E_y=0)とみなすことができる。以上の条件を式(2-24)に代入すると 6 元運動方程式を得ることができる。

$$\frac{dx}{dt}=v_x \qquad \frac{dy}{dt}=v_y \qquad \frac{dz}{dt}=v_z$$
$$\frac{dv_x}{dt}=\frac{q}{m}(B_z v_y) \qquad \frac{dv_y}{dt}=\frac{q}{m}(-B_z v_x) \qquad \frac{dv_z}{dt}=\frac{q}{m}(E_z) \tag{2-28}$$

x, y 方向の運動は磁場のみ、z 方向の運動は電場のみに影響を受け、それぞれ独立していることがわかる。dv_x/dt と dv_y/dt の式を積分すると磁場による円運動を表す。これは荷電粒子のラーマ運動を表している。つまり陽電子は磁力線に絡みつきながら輸送されるが、ビームの進行方向と垂直な方向の運動はキャンセルされ、チョッピング／バンチングにより与えられる電場はビームの進行方向の運動にのみ影響する。したがってビームのパルス化挙動を知るためには、図 2.3-6 のモデル上の電場を各領域に与え、時刻 t の変化に対する粒子の z 位置を追跡すればよく、

1次元(z軸上)の運動方程式を積分すればパルス化挙動を追跡することが可能となる。式(2-28)のz成分は解析的に積分できる。時刻tでのビームの速度と位置は次式のようになる。

$$\frac{dz}{dt}=\frac{eE(z,t)}{m}t+P_1 \qquad (2\text{-}29)$$
$$z=\frac{eE(z,t)}{2m}t^2+P_1t+Z_1$$

ここで、P_1は粒子の初期速度、Z_1は粒子の初期位置、$E(z,t)$は電場である。この計算式をもとに、各位置でのビーム挙動を計算したものが図2.3-7である。(a)はプリバンチャー出口においてのパルス形状である。およそ2nsの幅にバンチされていることが分かる。(b)のチョッパー出口においては、パルスの幅は変わらないがバックグラウンドが大幅に低減していることが分かる。この時のビーム透過率は 60～70%程度であった。(c)ではすべてのパルス化装置を駆動させたときの試料上でのパルス化挙動を示す。パルス幅は150ps程度であり、S/Nはきわめて高い。この条件を達成するために必要な条件は、プリバンチャーへの供給高周波振幅として20Vpp、チョッパーには30Vpp、バンチャーへは80Vpp程度となった。50Ωの特性インピーダンスを持つとするとそれぞれの必要な高周波電力は1W、6W、8Wとなる。また入射ビームエネルギー10eVに対し、順次加速しながらバンチするほうが時間構造の崩れが抑えられることが分かった。計算ではプリバンチャー出口で-30V、チョッパー出口で-200V 程度の正電圧が適当であるとわかった。以下に、計算より求まった各電極に与える電圧および電力を示す。

B1A　　0V
BL1　　-20V＋20Vppのt^2波形
CS1　　-36V
CS2　　+30V＋30Vppサイン波
CS3=B2A=B2B　　-200V
BL2　　-200V＋80Vppサイン波
DS1　　加速電圧に応じた調整電圧0.2～0.3keV程度(後述)
ACL　　任意の加速電圧(0～20kV)

以上の計算結果をもとに、高周波電力制御系を構築した。構築した高周波システムのダイアグラム及び最終的に印加する波形を図2.3-8に示す。高周波システムには、基準となる高周波シグナルを生成する任意発生器、80MHz信号を生成する逓倍器、信号強度や位相を調整するコントローラ、電圧を増幅するRFアンプ、電極にバイアスを付与しつつインピーダンス整合を取るマッチングボックス、バイアス電源などから構成されている。システムの基準信号を生成するのはTektronix社製任意波形発生器AWG510型であり、これは40MHzのt^2波形(図2.3-8参照)およびそれと同期したMARKER OUT信号(矩形波)を生成する。コントローラは、これらを入力信号とし、4系統の高周波(プリバンチャー用t^2波、チョッパー用40MHzサイン波、メインバンチャー用80MHzサイン波、陽電子消滅寿命測定系用TTL信号)を出力する。80MHzの信号は外部に接続した周波数逓倍器サムウエイ社製T061-1068Aを用いて生成される。陽電子消滅寿命測定系用TTL信号以外の3出力は後述するように高周波アンプを通してマッチングボックスに接続される。

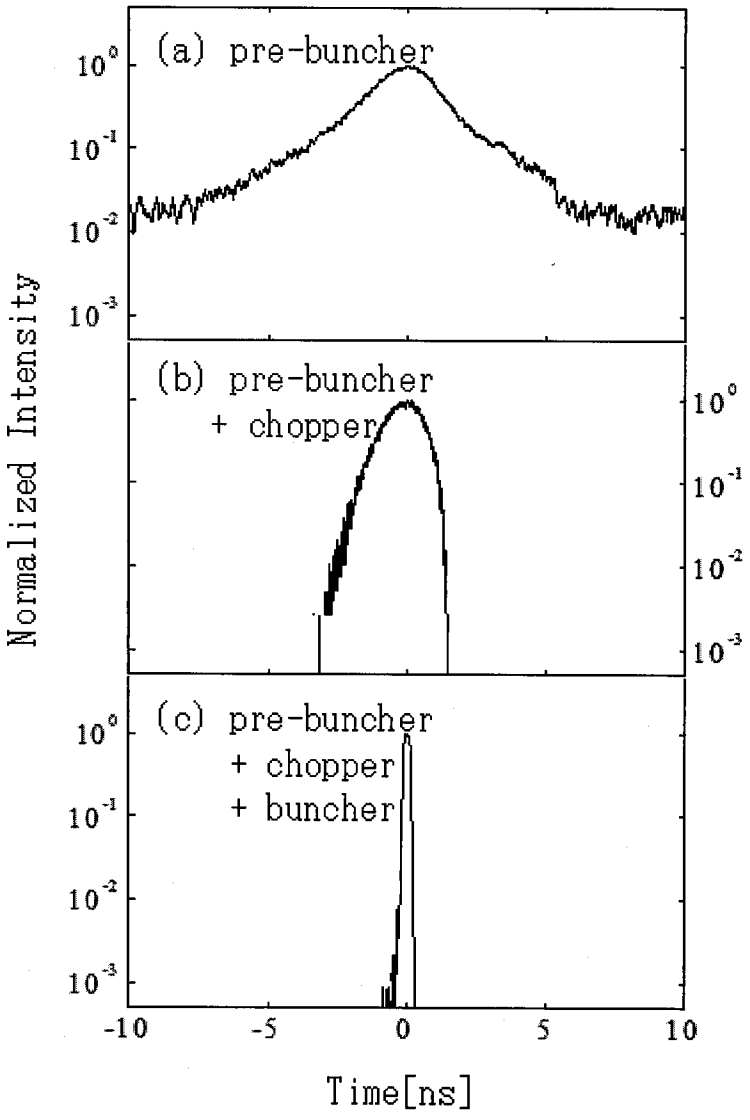


図 2.3-7　(a)プリバンチャー出口、(b)チョッパー出口、(c)試料位置におけるビームパルス時間構造の計算結果。

この 3 系統には可変アッテネータを備えており、出力レベルを無段階に調節できる。また後述するマッチングボックスと連携して動作するフィードバック回路を備え、出力電圧の安定化を図っている。またフィードバック回路には方向性結合器を介したシグナルモニターを設けており、印加した波形をオシロスコープで観察することが出来る。各 RF 系統にはサムウエイ社製 T072-2067A、T072-2078A　位相調節器を用い、独立に 360 度以上位相が調節可能である。各調節装置はツマミなどで容易に調節が可能である。マッチングボックスは、コントローラにより出力された 40MHz の t^2 波、40MHz サイン波、80MHz サイン波の各高周波を、サムウエイ社製 T142-432AA 型、サムウエイ社 T142-4029A 型、AMT 社製 3205 型の高周波アンプを通して増幅したのち、オフセット電位をあたえ各電極に供給できるよう、バイアス T または DC ブロックの構造をもつ。プリバンチャー・チョッパー・バンチャー電極とはそれぞれ共振外部回路によりインピーダンス整合が図られており、1.5 以下の VSWR が確保されている。原理的には 80MHz より高い周波数でも、

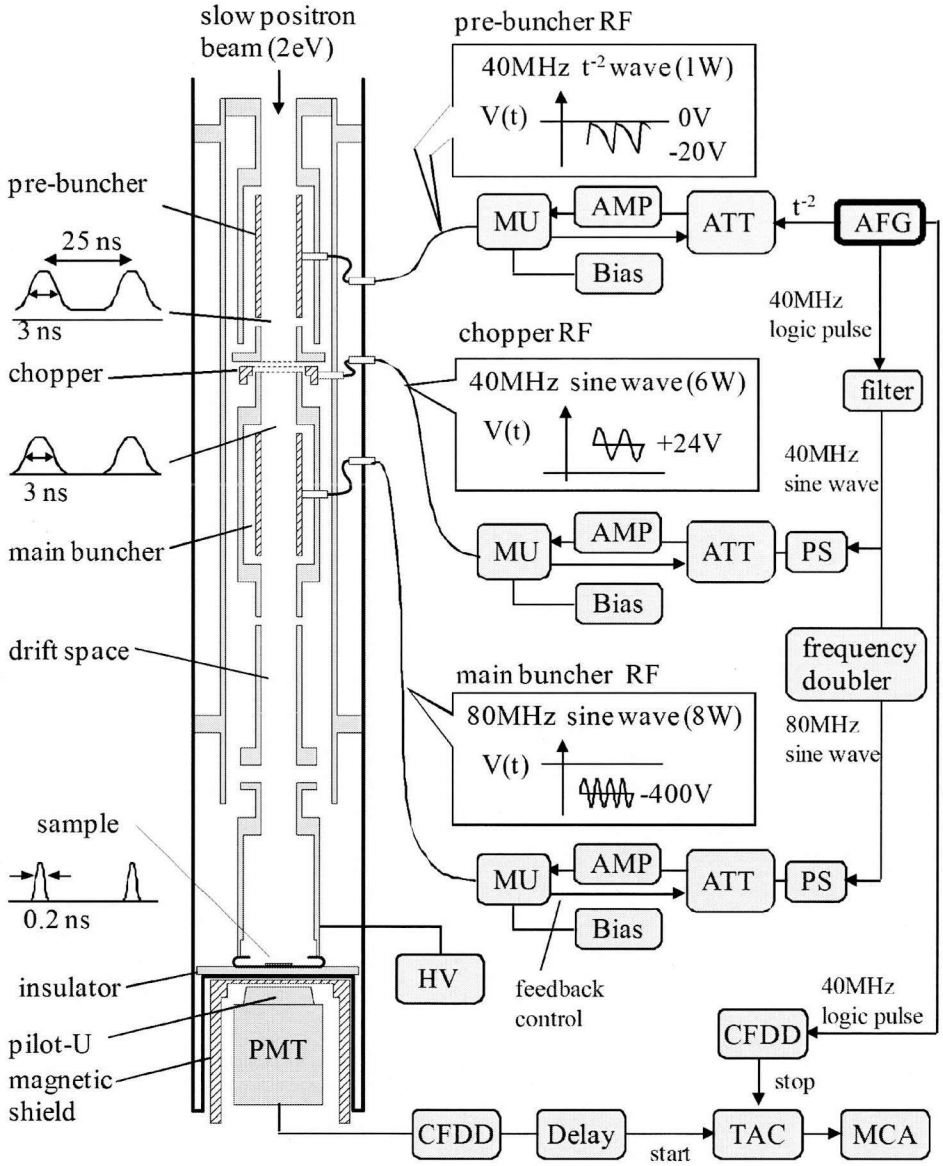


図 2.3-8　　高周波回路システム系統図、及び各電極に印加される波形の概形。

あるいは 40MHz の基本周波数だけでも同様のパルス化部が構築可能であるが、有効位相をより広くとるため、及び回路構成の単純化、調整の容易さ、得られるパルス幅の小ささなどを考慮し、基本周波数とその 2 倍周波数である 40MHz と 80MHz のみを採用した。

2.3.1.3　測定・計測部

形成されたパルス陽電子ビームは、打ち込みエネルギーを制御して試料に打ち込む。ドップラー幅広がり測定装置と比べ、パルス化ユニットを高電圧に浮かすのは制御が困難になることから、試料に高電圧を印加する。試料はアルミニウム製の試料ホルダー上にマウントし、絶縁ガイシを経由して可動ロッド先端に取り付ける。試料交換時はこのロッドを引き抜き、別室にあるロード

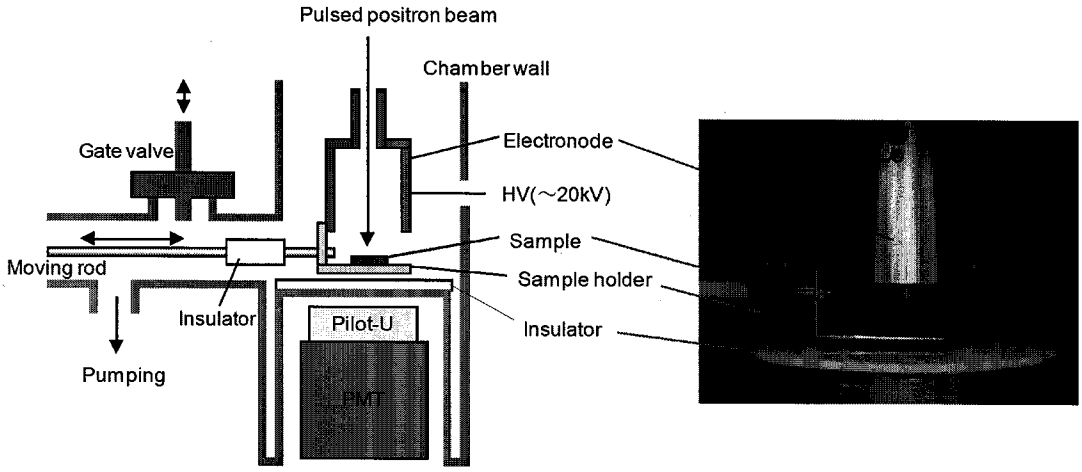


図 2.3-9　試料ロードロック導入部の構造、及び写真

ロックから大気開放して行う。これは試料交換時にパルスユニットを大気開放しないことで印加高周波条件を崩さないためである。試料ホルダーと最終電極の間には直径 40mm の円筒電極および 20mm の間隙を設けた。これは試料に入射したあと散乱された陽電子が再び加速され試料に再入射してスペクトルにサブピークを発生させる効果を抑制するためである。ガンマ線検出器は、絶縁のための 1mmのテフロン板を挟み、試料の直後に配置される。これは試料からの立体角を極力大きくとり、計数率を低下させないためである。試料周りの構造を図 2.3-9 に示す。

パルス化された陽電子ビームは試料に入射後、試料内で消滅し 2 本のガンマ線を放出する。試料に空孔型の欠陥やボイドなどが存在すれば、陽電子の消滅寿命が完全結晶のそれと比べて延びるため、陽電子の入射時刻と消滅γ線の放出時刻との時間差(つまり陽電子消滅寿命)を測定すれば試料の物性評価が可能となる。陽電子の消滅寿命は Si 完全結晶で 220ps、空孔型欠陥で 250

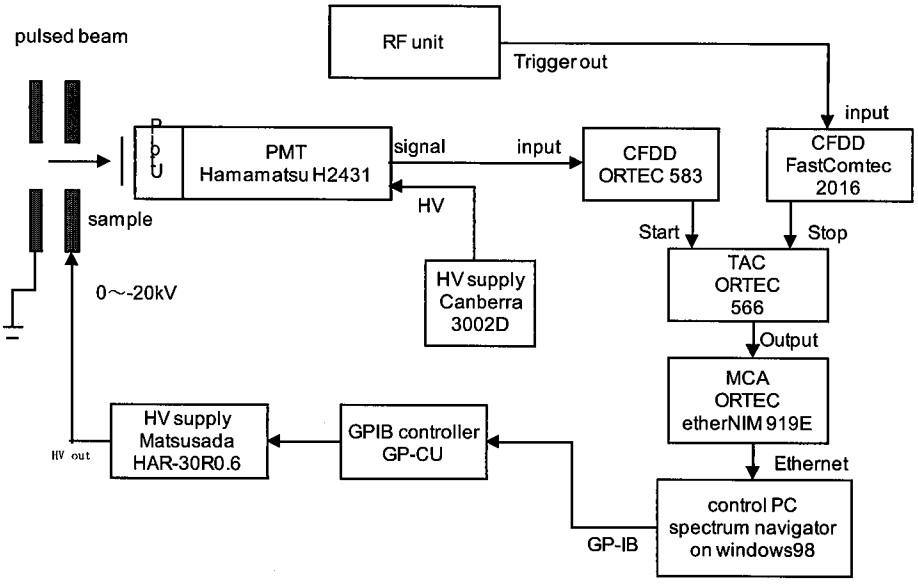


図 2.3-10　陽電子ビームパルス化装置の寿命計測システム系統図。

～300ps、ボイドやポジトロニウムのピックオフ消滅などでは数 ns のオーダーとなる[28]。陽電子消滅寿命を正しく測定するためには、測定の時間分解能は 200ps 以下であることが望ましい。異なった時間分解能を持つ複数の系からなる測定システムに対するトータルの時間分解能は、各系の時間分解能の 2 乗和として表される。ビームのパルス幅が 100ps であったとすると、γ線測定系の時間分解能は 150ps 程度である必要がある。このような高速タイミングを計測するためのγ線検出器として、発光の減衰時間が早いプラスチックシンチレータ(Pilot-U、応用光研製)と光電子倍増管(PMT、浜松ホトニクス製 H2431-50、T.T.S = 370ps)を用いた。時間分解能の向上のため、シンチレータには厚さ 20mm、底辺直径 40mm、上底直径 30mm の円錐台形状とし、表面は鏡面研磨した物を使用した[26]。これをシリコンボンドを用いて光電子倍増管の入射窓に密着させ遮光を施した。この PMT は磁場が存在する場所では正常に動作しない。そこでヘルムホルツコイルからのガイド磁場を遮断するために、ミューメタルで作った円筒状の磁気シールドに収めた。ミューメタルの透磁率は 1000 以上、厚みは 2mm以上あり、磁気シールド内部の磁場は 0.1 ガウス程度にまで抑制され、PMT 動作に問題はない。

測定系の構成を図 2.3-10 に示す。光電子増倍管の出力信号を波高弁別器(コンスタントフラクションディファレンシャルディスクリミネータ、CFDD)を通し、ノイズを除去し高速タイミング信号として形成する。これを時間差波高変換器(TAC)のスタート信号として用いる。一方パルス化システムのタイミング信号は 40MHz のサイン波であるので、一度 CFD を通し高速タイミング信号に形成する。これを TAC のストップ信号として用いる。この両者の時間差を測定することで陽電子消滅寿命測定をおこなう。このようにすると時間軸が逆の陽電子消滅寿命スペクトルが得られるが、特別な電子回路の付加無しに TAC のパイルアップを防ぐことができる。TAC の出力はマルチチャンネルアナライザ(MCA)で波高分布に変換し、時間スペクトルを得る。計測は PC 上で動作する MCA エミュレーションソフトにより行う。これと連動して動作し、一定間隔ごとに加速エネルギーを変化させるプログラムを作成した。これにより、任意のタイミングで任意のエネルギーでの測定が可能となった。

2.3.2 装置の動作試験

2.3.2.1 ビーム像およびエネルギースペクトルの観測

試料位置に MCP(浜松ホトニクス製 F2221、蛍光面つき)を用いてビーム像を観測すると、ビーム形状はおよそ 3mm の円形状であった。ステアリングコイル電流値調整によるビームの位置調整が可能であり、ほぼ軸上へと輸送できることが確認された。同様の輸送条件において、高純度ゲルマニウム半導体検出器を用いた消滅γ線計測による陽電子計数を行ったところ、陽電子ビーム強度は 2.2×10^{4} 個/sec であることが分かった。装荷した線源強度は 2.96GBq であるので、磁場輸送による輸送効率をほぼ 100%であると仮定すると本装置に装着したモデレーターの変換効率はおよそ 2×10^{-5} となる。一般的にモデレーターとして多結晶のタングステンフォイルを用いた場合、その変換効率は 10^{-4}～10^{-5} 程度であることを考慮すると、妥当なビーム強度であると思われる。

形成した低速陽電子ビームに対して、チョッパーメッシュに逆バイアス電圧を印加することによりビームのエネルギースペクトルを測定したところ、エネルギースペクトルは 10±1.5eV と求められた。エこのエネルギー広がりは、数値計算時に考慮したエネルギースペクトルに収まっていることが確認された。

2.3.2.2　パルス時間構造の計測

輸送された低速陽電子ビームを用いて、実際に高周波を印加し、パルスの時間構造を測定した。まずは各部の動作が正しいことを確認するために、プリバンチャー出口、チョッパー出口、試料部での時間構造の測定を行った。測定には時間分解能が無視できるほど早く(TTS=25ps)、荷電粒子を確実に検出できるアノードアウトタイプの高速 MCP(浜松ホトニクス社製 F4655-13)を用いた。結果を図 2.3-11 に示す。それぞれの位置に MCP を設置して時間構造を計測した結果、プリバンチャー出口では 2ns、チョッパーを経由しての S/N の向上、試料上で 150ps と、図 2.3-7 で示したようなパルス化挙動計算結果にほぼ相当する結果が得られた。またこの時投入した高周波電力および印加した正電圧は、計算で予想された値におおよそ相当するものであった。試料部で計算よりも S/N が悪化しているのは、MCP 自体の暗電流もあるが、高周波を印加せずチョッパー

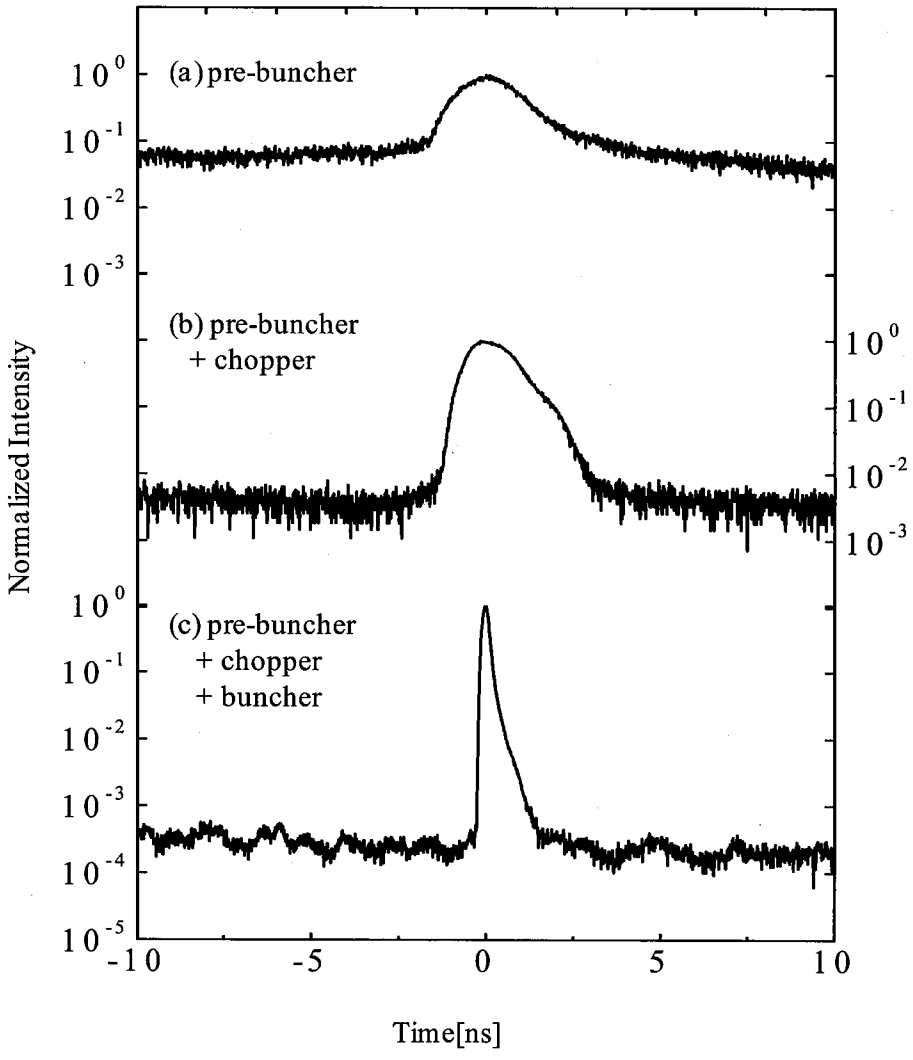


図 2.3-11　　高速 MCP により計測されたパルスビーム時間構造。

に 30V 程度の追い返し静電圧を印加しても観測されることから、おそらくモデレー+ターを貫通するが完全に熱化されていないエピサーマルの陽電子が、ガイド磁場により輸送されパルス化装置の高周波を無視して試料まで飛来したものなどであると考えられる。以上より、パルス化装置の設計及び製作に大きな問題がないことが確認された。

2.3.2.3 寿命計測

パルス化装置を動作させ、試料を取り付け実際に陽電子消滅寿命測定を行った。図 2.3-12 に

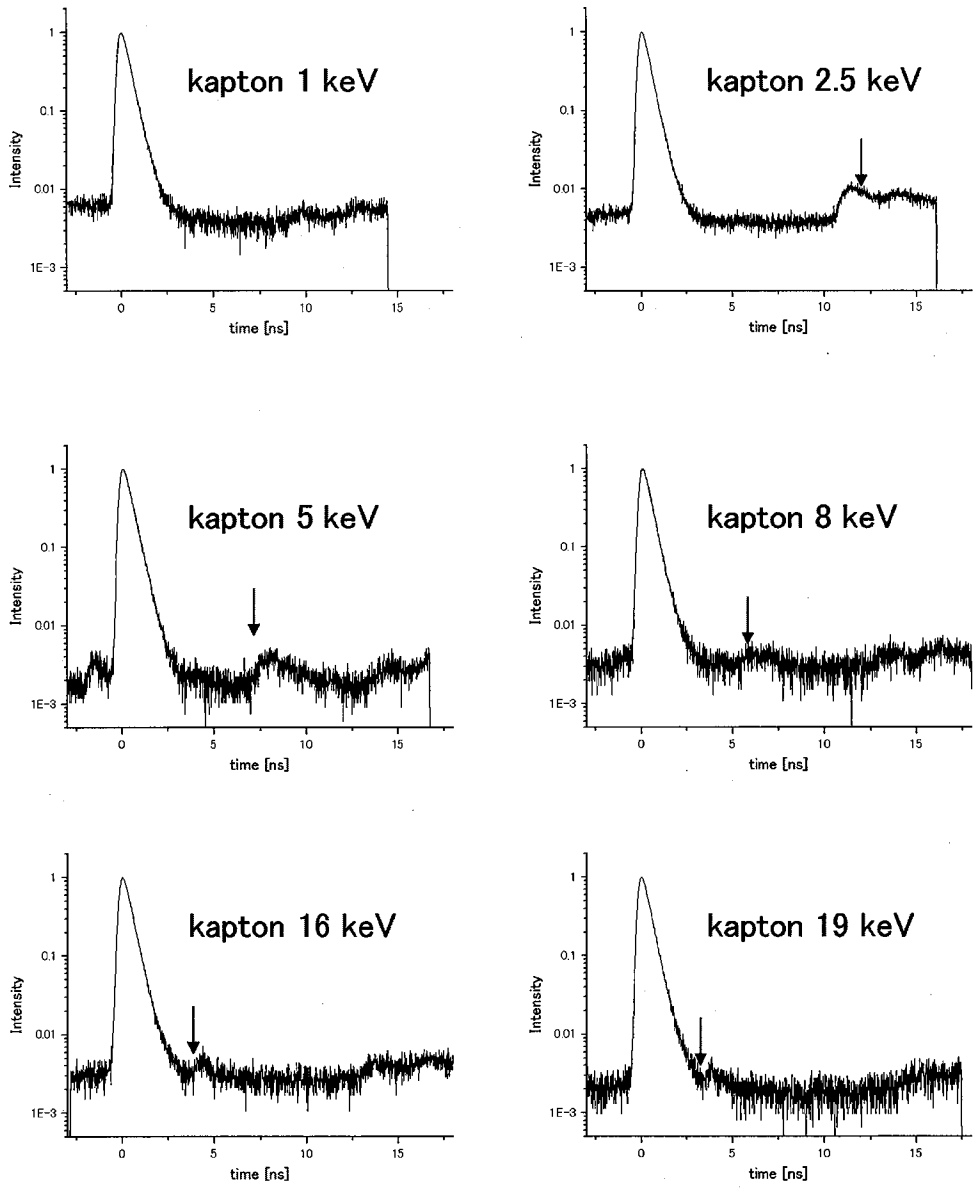


図 2.3-12　　測定された陽電子消滅寿命スペクトルの例(カプトン)。打ち込みエネルギーを変化させた場合のスペクトルの変化。矢印はサブピーク位置を示す。

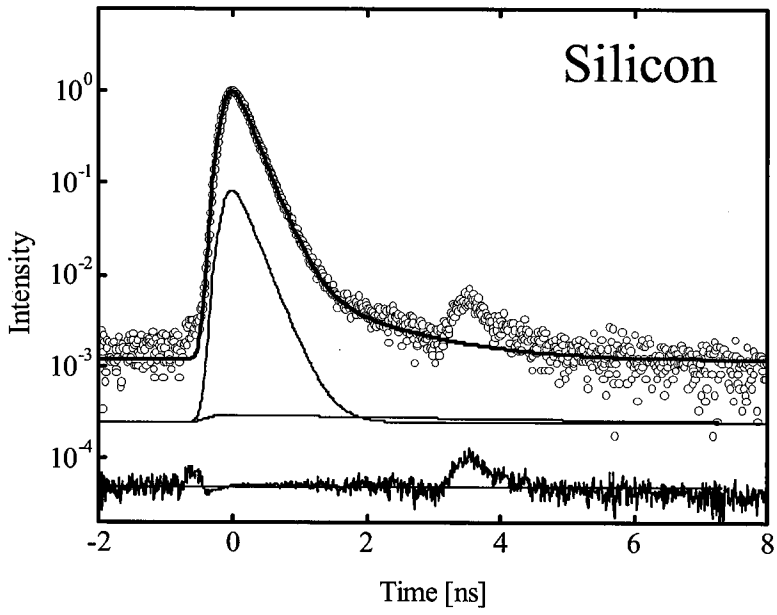


図 2.3-13　　測定された陽電子消滅寿命スペクトルの例(シリコン)。

は測定した時間スペクトルの例をしめす。試料はカプトン膜である。カプトンは寿命 387ps でポジトロニウムを形成せず、単一の寿命成分のみが観測されることが知られている。また打ち込みエネルギーに依存性が少なく(図 2.2-3 の S パラメータ測定結果からも裏付けられる)、陽電子打ち込みエネルギーの安定性を調べるには好都合である。本装置を用いた測定結果でも、打ち込みエネルギー1keV～19keV にわたって、ほぼ 387ps の単一の寿命成分が計測された。これにより、陽電子打ち込みエネルギーに対する安定性は確保されていることが確認された。また、ピークよりも遅い時間にサブピークが出現することが分かる。これは一度試料に入射した陽電子が、弾性散乱により加速管方向に戻り、加速ギャップで再び加速され試料に戻るためである。実際、加速エネルギーを増大させるにしたがって飛行時間が短くなることからサブピークとメインピークの間隙が減少することが分かる。加えて加速エネルギーの増大につれ反跳の確率が減少することからサブピークが低減していくことがわかる。このようなサブピークは多くのパルス陽電子ビーム装置で観測されている[23]。根本的な対策方法は現在のところ見出されていない。ミュンヘン工科大のグループでは、加速ギャップから試料の距離を極力長く取り、なおかつ加速管出口にコリメータを設けることで、反跳陽電子が加速ギャップに再入射する確率を低減させている。加えて、試料の前に広大な空間を設けることで散乱陽電子が消滅することによるバックグラウンドの増大を抑制している。ヘルシンキ工科大のグループは、試料を逆バイアスの加速電圧を印加したケージ内に納め、反跳陽電子を逆方向に再加速することで試料への再入射を低減させている。産総研のグループでは、測定する試料のほかに寿命が既知の参照試料を測定し、理論的に計算される寿命曲線との差を取ることで反跳陽電子の成分のみを抽出する。試料測定後はその成分を差し引くことで反跳陽電子の寄与を低減させる。本研究では、加速ギャップと試料間距離をなるべく保つとともに、試料前に極力空間を確保する電極構造にしたうえで、産総研と同様の処理方法を採用する。　図 2.3-13 には FZ シリコンを計測した例を示す。打ち込みエネルギーは 19keV であ

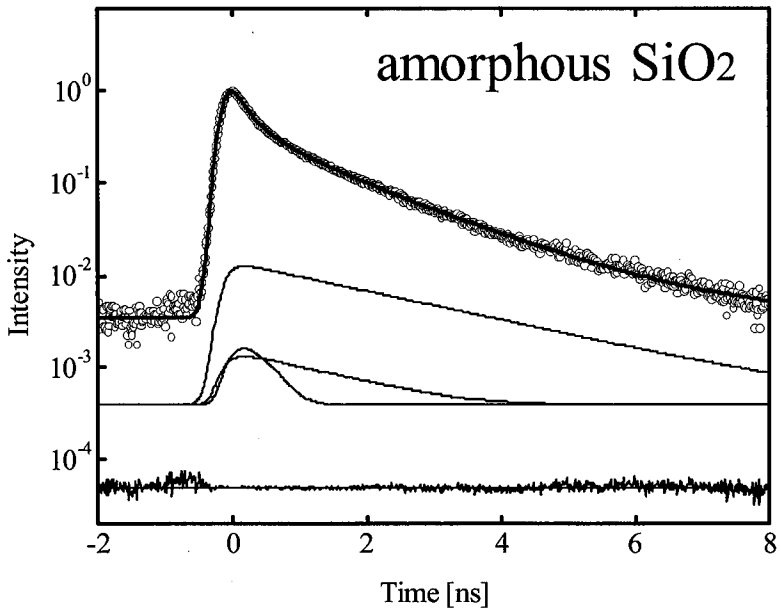


図 2.3-14　　測定された陽電子消滅寿命スペクトルの例(SiO_2)。

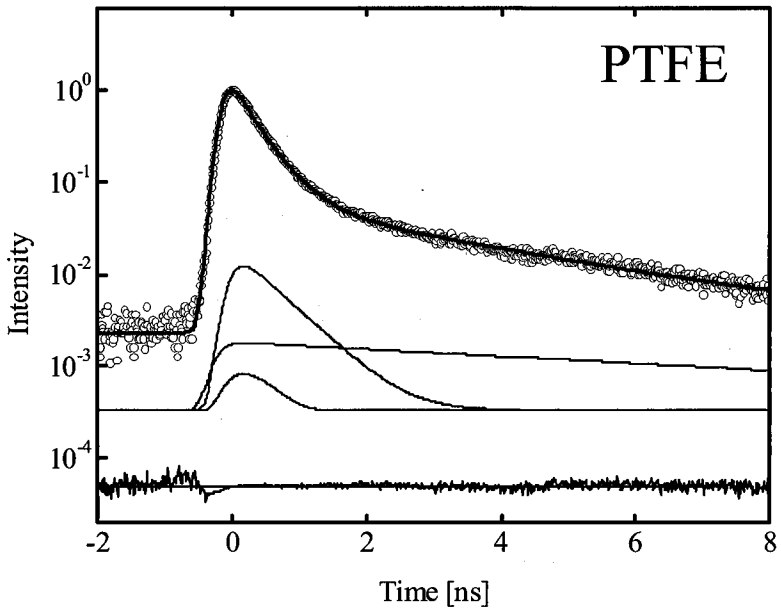


図 2.3-15　　測定された陽電子消滅寿命スペクトルの例(PTFE)。

る。PATFIT 解析の結果、220ps と 1.01ns という成分が観測された。このうち、220ps の成分はシリコンはバルク寿命 220ps に相当する[52]。1ns の成分は、シリコンは表面に存在する自然酸化膜由来の長寿命成分であると考えられる[54, 55]。 図 2.3-14 と図 2.3-15 には SiO_2 と PTFE を計測した例を示す。 これらの材料は、多くの自由空間(マイクロボイド)含むことが知られており、そのためにポジトロニウム(Ps)が発生する。そのため、観測される寿命曲線には、p-Ps の成分である短寿命成分(125ps)と o-Ps 由来の長寿命成分(～1ns)が観測される。このうち 125ps

表 2.3-1　得られた寿命成分をまとめたもの。

Sample material	Energy[keV]	τ_1[ns]	τ_2[ns]	τ_3[ns]	I_1[%]	I_2[%]	I_3[%]
polyimide	7	0.386	-	-	100.0	-	-
FZ-Si (p -type)	19	0.220	1.010	-	97.2	2.7	-
amorphous SiO_2	10	0.125(fixed)	0.555	1.549	21.7	18.4	59.9
PTFE	10	0.125(fixed)	0.380	2.999	13.1	60.8	26.0

の p-Ps の寿命を単利することは分解能の点で困難であるため、これを 125ps に固定して PATFIT 解析を行ったところ、更に二つの寿命成分を得ることが出来た。このうち、1.6ns 程度の長寿命成分は o-Ps のピックオフ消滅、400ns 程度の成分は物質内での陽電子の自由消滅である。これらの観測値は報告値[54]とほとんど同等であった。表 2.3-1 には得られた寿命をまとめた。

以上より、パルス陽電子ビームを用いた陽電子消滅寿命測定装置の開発に成功したことが確認された。バンチャーシステム全体の長さは、加速電極を含めても約 400mm であり、これは共振空洞を用いたパルス化システムと比べて 1/3 程度のサイズである。このコンパクトさ利用して、バンチャーシステムは一体カートリッジ構造となっている。本研究で開発したシステムを用いれば、比較的容易に他の低速陽電子ビームラインへの装着が可能である。これにより、世界的にも数台しか稼動していない、陽電子ビームを用いた寿命計測が可能になった。

2.3.3　まとめ

低速陽電子ビームでの寿命計測を目的に、時間構造制御の確立を目指し、エネルギー可変低速陽電子ビームのパルス化ユニットを開発した。目標性能としては、陽電子消滅寿命測定に必要なパルス幅～100ps、パルス間隔 25ns 以上、S/N 比 100 以上とした。これをエネルギー分散に強く高効率な小型化パルスユニットを開発することで実現した。低周波でも駆動する同軸円筒型バンチャー採用し、数値計算シミュレーションを駆使することで装置の設計・製作を行った。実際に低速陽電子ビームのパルス化を行ったところ、パルス幅 150ps、時間分解能 200ps、SN 比 200 以上のパルスビーム形成に成功した。いくつかの参照試料の寿命測定を実施したところ、いずれにおいても文献値を再現した。パルス化効率 25%程度であり、ほぼ設計シミュレーションを再現した。これにより、世界的にも数台しか稼動していない陽電子ビームを用いた寿命計測が可能になった。

2.4 陽電子マイクロビームによる空孔分布測定

陽電子のビーム径をマイクロメートルオーダーに収束できれば、試料上を平面走査することで欠陥の二次元分布を取得可能になり、例えば亀裂先端部にある構造(数マイクロ～数十マイクロメートル)が観測できるようになると期待される。そこで陽電子マイクロビーム装置の開発と製作を行った。開発技術要素は、小型陽電子線源、減速材及び多段電極を用いた陽電子ビーム形成、磁界レンズによるビーム輸送、アウトレンズ方式の対物レンズを用いたビーム収束、ビーム二次元走査、ビーム短パルス化、高効率ガンマ線検出器、および時間計測回路を用いた陽電子消滅測定装置となる。

マイクロビーム形成を実現するため必要な第1の要素は、高倍率な対物レンズを使用することである。これは開発の進んだ高性能な市販の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope：以下SEMと記載)の収束レンズ系を採用することで比較的容易に実現できる。しかし高性能な(収差の小さな)レンズ系の特性を活かすためには、入射する一次ビームの輝度が高いものである必要がある。高輝度ビームとは、小さなビーム径と小さな角度分散のビームを高い強度で実現するという意味である。これらは陽電子ビームを発生させる陽電子銃の動作条件に依存するが、一般的にはビーム径を小さくする方向に調整すると角度発散は大きくなってしまう。また、角度発散の小さい成分のみ取り出すとビーム強度が低下する。現有の装置ではビームの角度分散を十分に小さく抑えた条件で動作させているため、ビーム径の減少が大きな課題となるが、これを陽電子銃の構造の最適化だけで実現するのは難しい。根本的な解決法としては、線源サイズの縮小が一番効果的である。市販 ^{22}Na 線源の最小有効線源サイズは 4mm 程度であり、市販の線源のサイズはほぼ横並びである。すなわち市販品を利用する限り、現有の装置よりもさらに高輝度な一次ビームを得ることは出来ない。そこでマイクロビーム形成を実現するための第二の改良点として、市販品よりも更に小さな線源サイズをもつ小型線源の開発が必要となる。しかしながら、このような小型線源を製作した場合には、市販密封線源と同様の線源強度を実現するのは困難である。これは線源製作時における被ばくや汚染といった技術的な問題が線源量の増加とともに急速に増大することに加え、多くの線源量を確保しようとすると有効面積が広がってしまうという本質的な問題によるものである。従来の多くの陽電子ビーム装置に装荷されている線源の強度は1GBq 前後である。小型線源をハンドメイドで製作する場合、被ばくのリスクを考慮すると線源量としてはこの 1/10 程度の強度になると思われる。従って、高効率な陽電子減速材を使用する必要がある。現在調べられている減速材のうち、最も変換効率が高いものは固体希ガス(Rare Gas Solid：RGS)減速材である。これは、現有の装置に装荷されている陽電子減速材(単結晶タングステン箔)にくらべ、およそ1～2桁高い変換効率を持つとされている。これにより、ビーム強度の低下を回避することが出来ると考えられるが、RGS を使用するために必要な極低温冷却システムを組み込みつつビーム発生電極を構成しなければならない。本研究では、これらの技術開発を進め、マイクロビーム装置の構築を行った。

2.4.1 陽電子マイクロビーム収束技術の開発

本装置の開発の目的は、低速陽電子ビーム収束・走査、空間分布制御技術を開発することである。目標性能としては、直径 10μm の陽電子マイクロビームを、実用強度を確保して形成すること、及び自動走査計測システムを構築し、空孔型欠陥の面内分布を取得することである。上で述

べたように、陽電子ビーム収束には収差の少ない高性能な対物レンズを使用する必要がある。本装置では、市販線源並の強度を持ち、かつ、小型の線源を開発を目指し、固体ネオン減速材を採用してビーム強度を追及し、高輝度陽電子ビームの発生を目指した。その上で市販されている走査型電子顕微鏡(SEM)の高性能光学系を共用したマイクロビーム形成を試みた。開発した装置の概略図を図 2.4-1 に示す。また、全体写真を図 2.4-2 に示す。本装置は、有効面積の小さい線源を用い、冷凍機を用いて固体希ガス減速材によって生成した高輝度陽電子ビームを SEM の電子レンズを用いて収束し、試料を二次元的に走査することにより陽電子消滅パラメータの二次元イメージを得るものである。

2.4.1.1 陽電子ビーム輸送・収束部

あとで述べる小型線源と高効率減速材から構成される陽電子銃により陽電子ビームを発生させる。ビームエネルギーは 5～30keV 可変であり、ビーム径は 1～2mm 程度となっている。減速材としては、ネオンガスと冷凍機を使用した固体希ガス減速材と、電解研磨タングステンメッシュを用いたメッシュ減速材の二種類が使用可能である。ビーム強度に差異があるが発生するビームの形状等には大きな差はない。陽電子発生部にて形成された陽電子ビームは、陽電子収束部へと磁界レンズを用いて輸送される。概略図を図 2.4-3 に示す。発生部にて形成された陽電子ビームは、4 つの磁界レンズを用いて、真空ダクト内を収束しながら輸送される。磁界レンズはコイルにより発生した磁場を、ポールピース中央付近に集中させ収束レンズ界を発生するものである。このような磁界レンズは、中心軸上に次式のような鐘型の磁界分布を持つ[25]。

$$B(z) = \frac{B_0}{1+\left(\frac{z}{w}\right)^2} \qquad (2\text{-}31)$$

z はコイル中央を 0 とした軸上座標、B_0 は z=0 での磁場強度、W はいわゆる半減値幅($B=B_0/2$ となる幅)である。このようなレンズをグラザーレンズという。この場合、レンズの焦点距離 f は

$$f = \frac{w}{\sin\left(\frac{\pi}{\sqrt{1+K}}\right)}, \quad ここで\ K = \frac{q(wB_0)^2}{8mV} \qquad (2\text{-}32)$$

とあらわされる。q は電荷素量、m は電子質量、V はレンズを通過する電子の速度である。これらの式をもとに、図 2.4-4 のような磁界レンズを設計した。ポールピースは比透磁率の高い純鉄である。ポールピース中央付近の磁界強度は最大で 400 ガウス程度であり、ポールピースギャップ間隙は 15mm となっている。本設計では、使用ビームエネルギー5～30keV に対して、磁場強度を調節することにより焦点距離を 50～150mm 程度で調節可能であるという結果を得た。これは、ビーム輸送に必要な磁界レンズ間の距離の半分に相当しており、磁界レンズをこの距離の倍だけ離して設置しても、ビームを収束/発散の繰り返しで輸送することが可能であることを示している。第 1 磁界レンズは線源直後に配置され、ビーム発生直後に収束力を与えることで高効率なビーム輸送に寄与する。第 2 磁界レンズはそこからおよそ 50mm 下流に位置し、その下流に設置したゲートバルブを超えて 150mm 程度ビームを輸送するだけの収束力を与える。第 3 磁界レンズは偏向マグネット直前に配置され、偏向マグネットを通過して 200mm 程度輸送できるだけの収束力

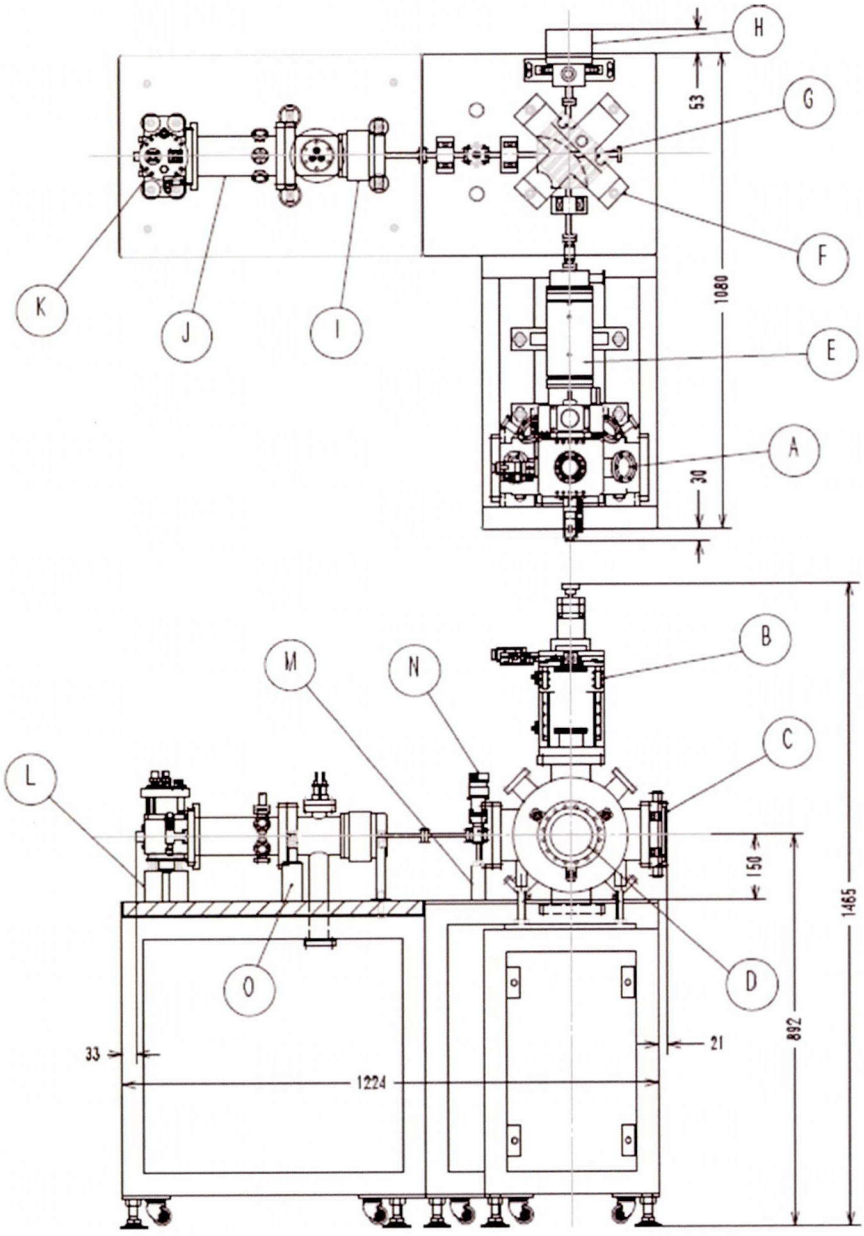


図 2.4-1　陽電子マイクロビーム装置全体概略図。

A:試料チャンバー、B:XYZ ステージ、C:試料アクセスドア、D:検出器用フランジ、E:収束レンズ、F:偏向マグネット、G:偏向マグネット支持、H:電子銃、I:陽電子発生チャンバー、J:コールドヘッドチャンバー、K:コールドヘッド、L:コールドヘッド支持、M:ゲートバルブ支持、N:ゲートバルブ、O:陽電子発生チャンバー支持

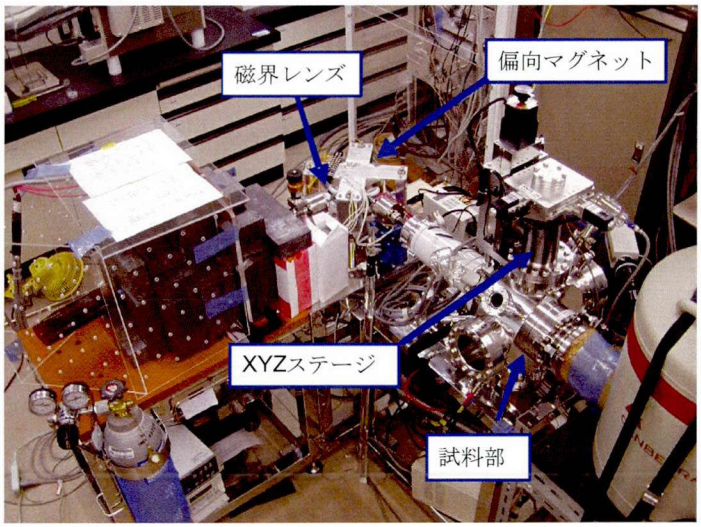


図 2.4-2　マイクロビーム装置全体写真。

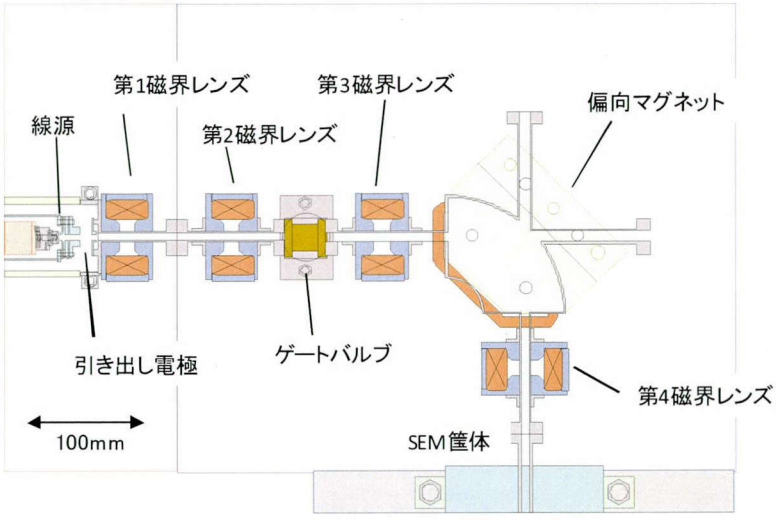


図 2.4-3　陽電子ビーム輸送・収束部の概略図。4 つの磁界レンズと偏向マグネットにより
ビームを線源部から SEM 筐体まで輸送する。

を与える。第 4 磁界レンズは偏向マグネットと陽電子収束部の間に位置し、偏向マグネット通過後のビーム発散を抑え適正なビームサイズで陽電子収束部にビームを収束させる機能を持つ。

一般的に陽電子ビーム装置では、線源と試料部の間には屈曲部を設ける。これは線源部から直接飛来する消滅ガンマ線を分離し測定のバックグラウンドを軽減し、なおかつ減速材を貫通した高エネルギー陽電子を弁別するためである。本装置では偏向磁界を用いたエネルギーフィルター型偏向マグネットを装備している。これは 30keV の陽電子ビームに対し、400 ガウス程度の磁場を印加することで曲率半径 75mm でビームを 90 度偏向することが可能である。偏向マグネットには、ビーム偏向方向に対して一方向の収束力が作用する[30]。そのためビームの形状が楕円形状

にひずむ。この歪を抑制し、また偏向マグネット自体にも収束力を持たせるため、ポールピース断面を2.347°傾斜させ縦方向にも収束力を持たせている。これにより、第3および第4磁界レンズとあわせビームに収束力を与えることが可能となる。以上4つの磁界レンズと偏向マグネットの作用により、輸送中のビーム径は1mm程度に抑えられ(ビーム輸送ダクトの内径は10mm)、ビームをロスなく輸送できる。

陽電子ビームは、陽電子収束部でビーム径10μmへと収束される。ビーム収束に用いる対物レンズには収差が少なく、高倍率で、なおかつ広いエネルギー範囲でビームを収束できることが望まれる。また、高効率な消滅ガンマ線の測定には検出器を試料直近に配置しなければならならず、このためアウトレンズ方式の磁界レンズの採用が必須である。しかしこのような要件を満たす高性能なレンズ系の設計は容易ではない。そこで、市販されているSEMのなかで要求仕様を満たす電子レンズ系を取り出し利用することとした。今回用いたSEMは、(株)トプコン社製SM-300である。これは、加速電圧0.5～30kV、分解能3.5nm、倍率×20～30000の電子レンズを有している。一般的に、走査型電子顕微鏡は分解能を向上させるために、レンズ鏡塔内部にビームスリットやアパーチャを備えている[27-29]。これらは、電子ビームの径を制限し、ナノメートルオーダーの分解能を達成するためには必要不可欠である。SM-300には、鏡塔内部に固定式の絞り(φ1mm)が2つ、可動式絞り(φ0.1mm)が1つ、レンズ出口に固定式絞り(φ1mm)が1つ装備されている。内部の固定式絞りは、φ6mmの銅製パイプに取り付けられ、これが一体となって鏡塔内部に設置されている。しかしながら、陽電子ビーム収束においては、もともと微弱な陽電子ビーム強度を極力維持したまま収束させていく必要があるため、アパーチャなどを利用せず、電子レンズの収束能力のみでビームを収束しなければならない。SM-300に備え付けられているアパーチャなどを取り外して電子ビームによる像取得試験を行ったところ、すべての絞りを取り外した状態では分解能の低下が見られたが、10μmを目指した陽電子マイクロビームの形成には十分な性能を持つことが実証されている。一般的に、陽電子ビームの収束は、電子ビームの収束と比較すると困難である。その理由としてもっとも大きな要因は、陽電子ビームの強度が電子ビームと比較して遥かに弱いことが挙げられる。低速陽電子ビームは、^{22}Naから発生する高エネルギーの陽電子を、減速材を通して低エネルギー化、単色化することにより得られる。発生陽電子数に限りがある上、減速材の変換効率も高いものではないため、得られる低速陽電子ビームの強度は毎秒10^3～10^4個程度、すなわちフェムトアンペア前後である。通常の電子銃では、容易に数μAの電流が得られる。陽電子源として電子加速器や原子炉を用いると強力な陽電子ビームが得られるが、それでも毎秒10^6～10^8個程度であり、電子ビームの強度には遠く及ばない強度である。この強度の差がもたらすビーム形成方式の違いは大きい。陽電子ビームでは、電子ビーム形成で通常行われているように、アパーチャやスリットなどを通して微細なビームを形成することは得策ではない。これは、弱いビームを有効利用する必要があるという観点からだけでなく、スリットでの陽電子消滅による不要な消滅ガンマ線が発生し、計測ノイズの増大につながるからである。このような理由から、陽電子ビーム装置でのスリットの使用はほとんど例がない。

一方で、電子顕微鏡のような磁界レンズを用いた微細ビーム形成には、入射するビームの発生面積が点状であり、ビームの角度分布とエネルギー分布が小さいこと、すなわちビームの輝度が高いことが要求される[25]。そのため、電子顕微鏡用の電子銃は一般的にポイントフィラメントとなっており、極力電子の発生面積を抑えるような構造がとられている[27-29]。ここで作成した小型陽電子線源は、一般的な市販の陽電子線源に比べ、線源の有効面積は1/3～1/10程度に

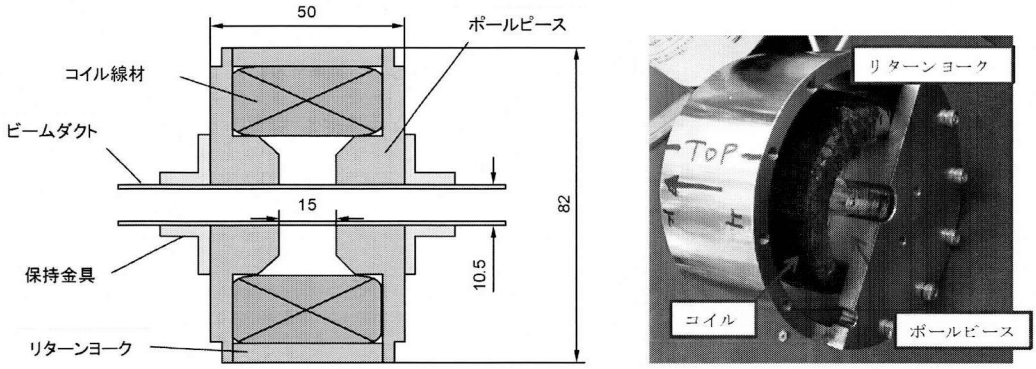


図 2.4-4　(左)磁界レンズ概略図と(右)分解写真。ポールピース間のギャップ間隔は 15㎜、リターンヨーク外形はφ82×50㎜。ビームダクト直径は 10㎜。軟鉄製。

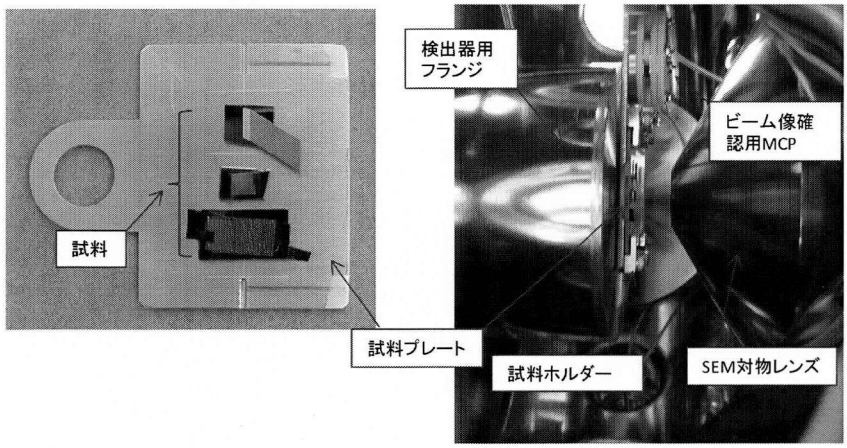


図 2.4-5　(左)試料プレートと(右)試料ホルダー近辺。

抑えられており、輝度が高いビームを発生できるが、電子銃と比較すると、やはり発生面積は大きい。また電子銃では、ビームの軌道を調整し、エネルギー分散を位置分散に置き換え、スリットでビームを削ることによって輝度を高めることも可能である[30]。したがって、更なる高空間分解能を追求するためには、既存の電子顕微鏡用光学系を用いる限り、ビームを何らかの形で制限する必要がある。陽電子銃の構造を保ったまま更なるビーム収束を図るためには、アパーチャの導入は不可避である。しかし単純にアパーチャを入れただけではビーム強度低下により測定に支障をきたす。そのため最適なアパーチャ位置とアパーチャ径の検討もあわせて行ったところ、SEM の中間絞り位置に 200μm 径のアパーチャを挿入することでさらなるビーム収束に対応できるようにした。

2.4.1.2　試料部

形成された陽電子マイクロビームは、試料部に取り付けられている試料上に収束される。試料はSEM対物レンズの焦点付近にXYZステージを介して保持される。XYZステージは自動制御されており、試料を走査することにより二次元の陽電子消滅パラメータの取得を可能とする(第 3.3 章にて詳細を記す)。側面には試料導入用アクセスドアを装備している。試料は図 2.4-5 のような試料プレート上に超高真空用導電性両面テープを用いて取り付け、アクセスドアを介し、試料ホルダーへ横方向から挿入することにより装着する。このほかにも試料ホルダーにはビーム像観測用として蛍光面付きMCP(浜松ホトニクス社製H2221)が装備されており、実験開始前にビームの形状を確認することが可能となっている。MCP の入力面と試料位置では、ビームの軸方向で 7.6mm の距離差が存在しているが、使用する際には正しい焦点位置にそれぞれが配置できるよう、XYZステージの機能を用いて焦点距離の調節が可能となっている。またこれを利用して、さまざまな試料厚さに対しても柔軟に対応可能である。試料の直後には消滅ガンマ線を検出するための半導体検出器を収める掘り込み型フランジを備える。高い検出効率を実現するためには、検出器は極力試料に近いほうが望ましい。そのため、掘り込み部をベローズで接続し伸縮可能とすることで、上記 7.6mm の距離差を吸収し、試料ステージに接近させることが可能となっている。斜め方向には試料の実体像を観測できる高倍率CCDカメラと光源を装備している。同じく斜め上方向に二次電子検出器を備える。二次電子検出器はSM-300に装備されていたものである。先端にはアルミ蒸着されたシンチレータが装備されており、ここに高電圧を印加することにより二次電子を引き込みシンチレータを発光させ、その光を光電子増倍管でとらえ電流量に変換する。信号はSM-300 の画像処理系統を使用して二次元イメージとして処理される。このほか試料チャンバーには、真空ポンプ、真空ゲージ、リークバルブが装備され、超高真空操作が可能となっている。

2.4.1.3 ビーム輸送・収束試験

前節までで示したようなビーム輸送および収束系を用いて、実際に陽電子ビームの収束を行った。以下にその結果について示す。

最初にビーム観測用MCPを用いて、ビームの輸送条件の決定および収束特性評価を行った。試料ホルダー上にマウントされたMCP(浜松ホトニクス社製F2221)は有効径10mm、定格増倍率は10^6

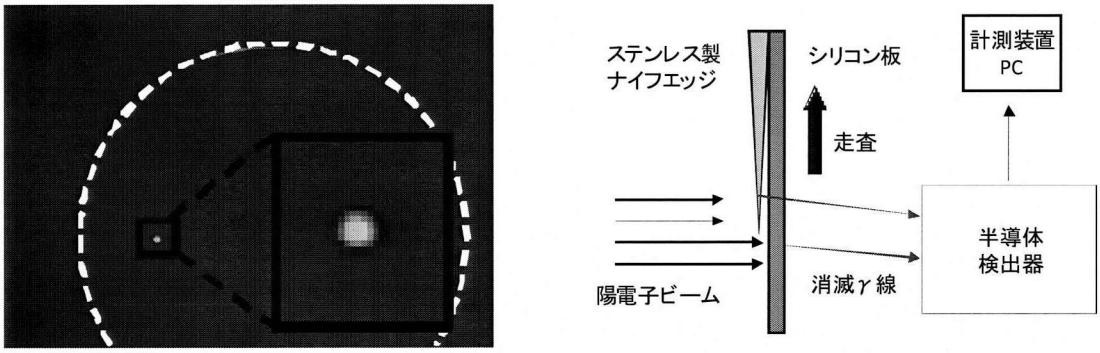


図 2.4-6　(左)MCP で観測された陽電子ビーム像。破線は直径 10mm の有効径を示す。(右)ナイフエッジ法によるビームサイズ決定法の概略図。

である。これを試料位置へ移動し、ビーム像をCCDカメラで撮影した。観測された陽電子ビーム像を図2.4-6に示す。必要磁場強度は概ね設計値通りであり、ビームエネルギーの増大につれ輸送用磁界レンズおよび偏向マグネットの磁場強度は増大した。これはマグネット類が設計どおり動作していることを示している。ビームエネルギーをMCPの有効径からビーム直径を見積もるとおよそ500μm程度となるが、MCPは高電圧を用いた電子増倍を行っているため、像から得られるビーム直径は正確ではない。そこでナイフエッジ法によりビーム径の精密測定を行った。

ナイフエッジ法は収束ビームのサイズ決定に良く用いられる方式で、図2.4-6に示すように、ビームを遮断するように断面形状の鋭いスリット(ナイフエッジ)を差し込み、その強度変化よりビーム直径を見積もるものである。通常、レンズ等を介して形成されたビームの断面形状はガウ

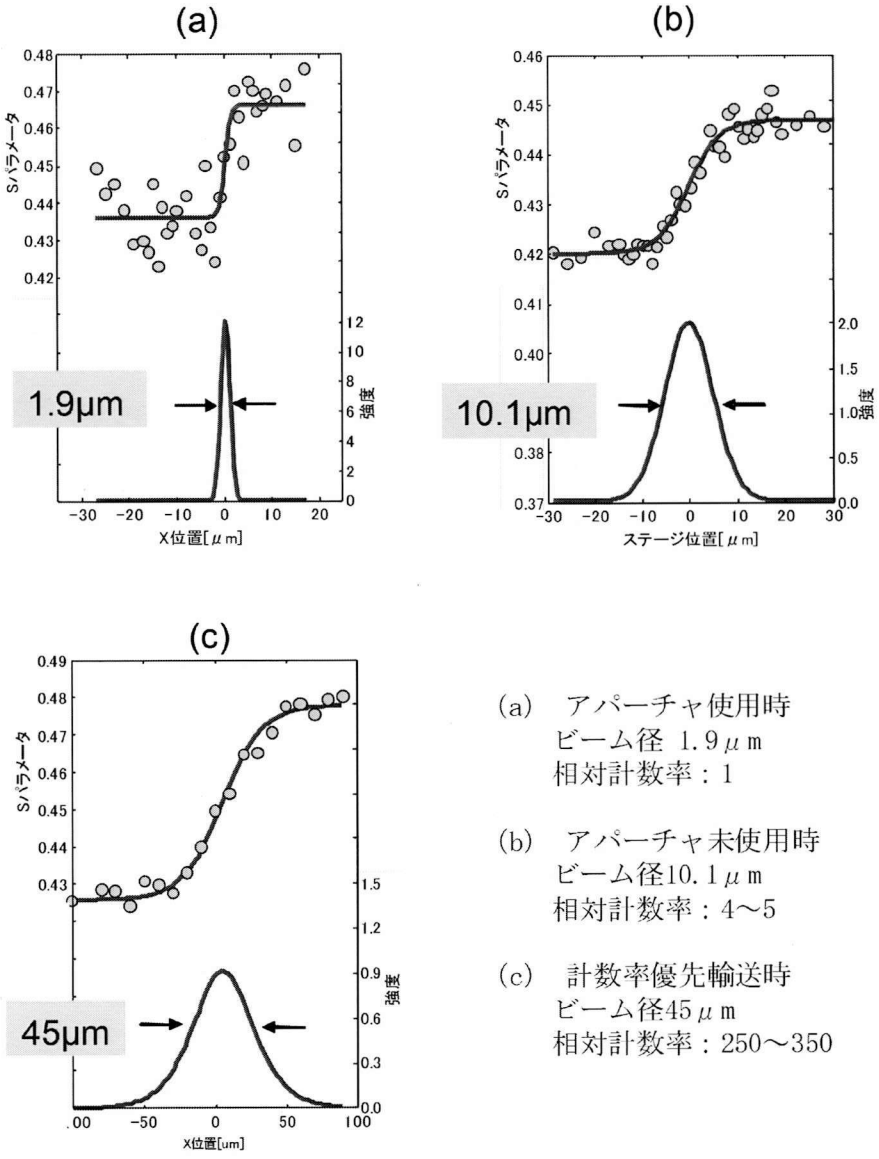


図2.4-7　ビーム収束条件によるビーム径と強度変化。

ス分布で表される。したがって、ナイフエッジ差し込みによる強度変化はガウス分布の積分となり、一般的には次式のような誤差関数で表される。

$$f(x) = \int_{-\infty}^{x} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}a} \exp\left(\frac{-x^2}{2a^2} \right) \right) dx \qquad (2\text{-}33)$$

ビーム強度変化をこの誤差関数でフィッティングし、その標準偏差 a をビーム径とする。

本装置においても同様の方式が使用可能であるが、陽電子ビームは強度が限られているため、ナイフエッジ差し込みによる単純なビーム強度変化の追跡は統計精度の上で有利ではない。そこで、ナイフエッジとその背後の物質のSパラメータの違いを利用して測定を行った。この方式では、スキャンの全域においてほぼ同じ統計精度を達成することが可能である。Sパラメータ変化を明確に捉えるためには、その差の大きい物質をナイフエッジとその背後に使用した方が有利である。本測定では、シリコン板上にナイフエッジにステンレス製の刃を貼り付け、それを横方向に走査することとした。測定結果を図2.4-7に示す。ビームエネルギーは20keVである。ナイフエッジとシリコン板で異なる明確なSパラメータ変化が観測された。また誤差関数フィッティング法を用いてビーム径の評価を行った。測定はアパーチャ使用時(最大収束)、アパーチャ未使用時およびビーム強度重視の3通りの状態で行った。アパーチャはSEM鏡筒中間部に備え付けられている可動式絞りに装着した厚さ50μmのタングステン薄膜で、アパーチャ径はおよそ200μmである。このアパーチャを用いて、ビーム径を測定した結果を(a)に示す。この時、ビーム径は最大収束1.9μmとなった。この値は、これまで開発された陽電子マイクロビーム装置の中でも最高度の収束度である[31-35]。一方で、(b)のアパーチャ未使用時には10.1μmであった。これは、同様のアウトレンズ型対物レンズを用いているボン大学開発の装置のビーム径が20μm程度であることと比較すると、大幅に低減されたビーム径であるといえる。またミュンヘン防衛大の開発した陽電子マイクロビーム装置がアパーチャ未使用で2μmを達成しているが、ここでは陽電子ビーム収束に専用開発したインレンズ型の対物レンズを用いている。このため、試料は収束磁界中に納めることとなり、鉄系の試料など磁化するものの測定には不向きである。さらに、検出器を近づけて設置することが出来ず、ガンマ線の計測においても測定効率を向上させることができない。また、収束磁界のため、試料表面で発生する2次電子は収束されてビームラインを逆走する。その検出にはTTL(Through The Lens)型の検出器配置を用いる必要があるが、設置位置に制限があり、光学系の設計を複雑なものにする。これらの要件の制約を受けないアウトレンズ型の対物レンズを用いた本陽電子マイクロビーム装置は、装置運用面において利点があると考えられる。また、アパーチャを挿入することによるビーム強度の減少は、挿入しない場合の1/6～1/3と、比較的小さく抑えられた。ビーム径で1/5になるにもかかわらず強度が1/25に減少しない理由として、収束されたビームの断面強度分布は均一な円筒形状ではなく、ガウス分布を持つため、アパーチャによりカットされた粒子の数は比較的少ないものとなったためと考えられる。また、図2.4-7には、ビーム輸送と収束の条件をビーム強度重視に最適化した場合の結果(c)についても示す。この場合のビーム径は45μm程度と増加するものの、計数率は1000cpsを超えるなど大幅に増加した。なお、減速材の違い(RGS及びタングステンメッシュ)、およびビームエネルギーの変化ではビーム形状に顕著な変化は見られなかった。

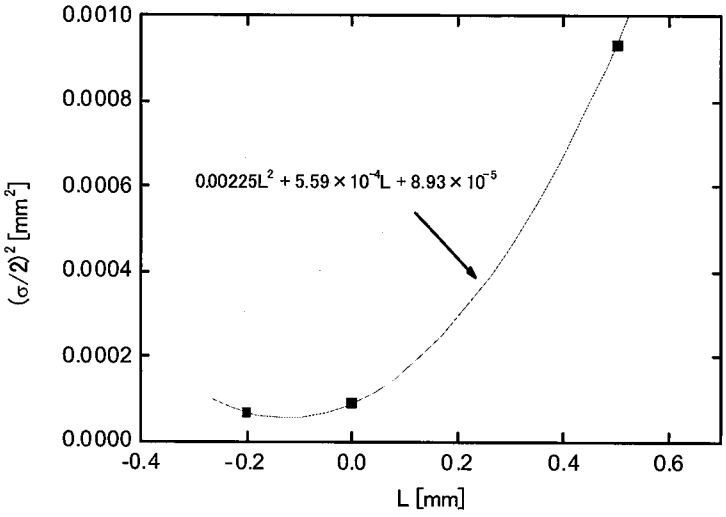


図 2.4-8　ビーム半径の 2 乗 σ^2 と像面位置 L の関係。曲線は 2 次関数によるフィッティング結果。実線は得られたパラメータを用いて描いた楕円関数(粒子の中心軸からの距離 R と角度 θ の関係、エミッタンス図)。

収束レンズの動作条件の再現性は高く、またアパーチャは可動式であるためいつでも任意に使用/不使用を選択できる。これにより、測定する対象やサイズに応じてビーム条件を変更することが可能で、高計数率あるいは高空間分解能といった、ビーム性能を任意に選択することによる柔軟な装置運用が可能であることが分かった。これはさまざまな試料を測定する上で重要な性能である。

上記ナイフエッジ法を用いて、ビームの重要な特性であるエミッタンスを評価した。ビームの品質を論ずる場合、ある像面でのビームの直径と発散角を二次元的にプロットしその分布を考える。ビーム径が小さく角度発散が小さいほど分布も小さくなる。ビームが単なる発散／収束を繰り返している場合には、その分布は楕円形状となり、その面積をエミッタンスと呼ぶ[36-38]。エミッタンスは像面位置によって一次変換的に変化するが、この楕円形状の変化を追うことで、レンズやドリフトによるビームの形状変化を任意の位置で知ることが可能となる。エミッタンスはビーム輸送系の解析に必要不可欠なパラメータである。エミッタンス測定には、レンズ系の収束力を固定したまま、ビームを収束させる像面を前後させ、その前後量とビーム形状変化からエミッタンスを算出した。測定は、ビームエネルギー20keV で行った。ビームを収束させた状態から像面を前後に移動させ、ビーム径の変化を測定し、それを二次関数でフィットしてツイスパラメータとエミッタンスを求めた。ビーム径の変化をプロットしたものを図 2.4-8 に示す。エミッタンスはおよそ 0.3π mm･mrad とマイクロビームを形成するのに十分高品質なビームが形成できていることが確認された。

2.4.2　陽電子マイクロビーム二次元走査技術の開発

本節では、前章で形成した陽電子マイクロビームを、二次元走査機構により試料表面上を走査する技術を開発した結果について示す。陽電子ビームを用いた試料の二次元走査のためには、マイクロビーム化した陽電子を試料上の任意の位置に打ち込み、それぞれの位置での消滅ガンマ線のエネルギー分布を捉えSパラメータを計算することが必要となる。試料はXYZ自動ステージを介して対物レンズ焦点近傍に設置される。XYZステージはガンマ線検出器とともに計算機制御されており、ステージ駆動と消滅ガンマ線計測を連続的に行い、試料上の任意の領域の二次元の陽電子消滅パラメータの取得を行う。試料は、SEM焦点近傍に位置する試料ホルダーに取り付ける。試料ホルダーは計算機制御可能なXYZステージシステム(VICインターナショナル社製1006-A3155)を介して取り付けられる。これは、鉛直方向(Z方向)移動距離100mm、水平(XY)方向移動距離±10mm、最小移動分解能1μmで、コンピュータ制御可能なステッピングモーターにより自動的に走査される構造となっている。試料内で発生した消滅ガンマ線は、キャンベラ社製ガンマ線検出器GC6519によって検出される。このガンマ線検出器のエネルギー分解能は1.85keV(@1.33MeV)、検出効率は65%(NaI相対効率)である。また、検出器は試料ステージの直後に設置され、幾何効率を極力大きくとる構造となっている。ガンマ線検出器によって検出された消滅ガンマ線は、内蔵されたプリアンプによって波形整形され、キャンベラ社製メインアンプ2026により増幅・整形されたのち、キャンベラ社製マルチチャンネルアナライザ(MCA)Multiport-IIによりエネルギー分布として計測される。取得したデータはコンピュータ上でSパラメータとして計算する。Sパラメータの計算には、511±0.75keVの領域をピーク中央部分として定義した。一点のSパラメータを計測するのに必要な計測時間は、およそ300秒程度である。仮に走査領域200μm×200μmを10μmステップで計測するとした場合、必要な測定時間は1日強となる。このため、ある1点の計測が終了した後は、次の計測点へと自動的に試料位置を移動し、測定を再開するような連続測定計算機プログラムを開発した。これにより、一度測定をスタートした後は自動で計測を完了することができる。測定系のブロックダイアグラムを図2.4-9に示す。

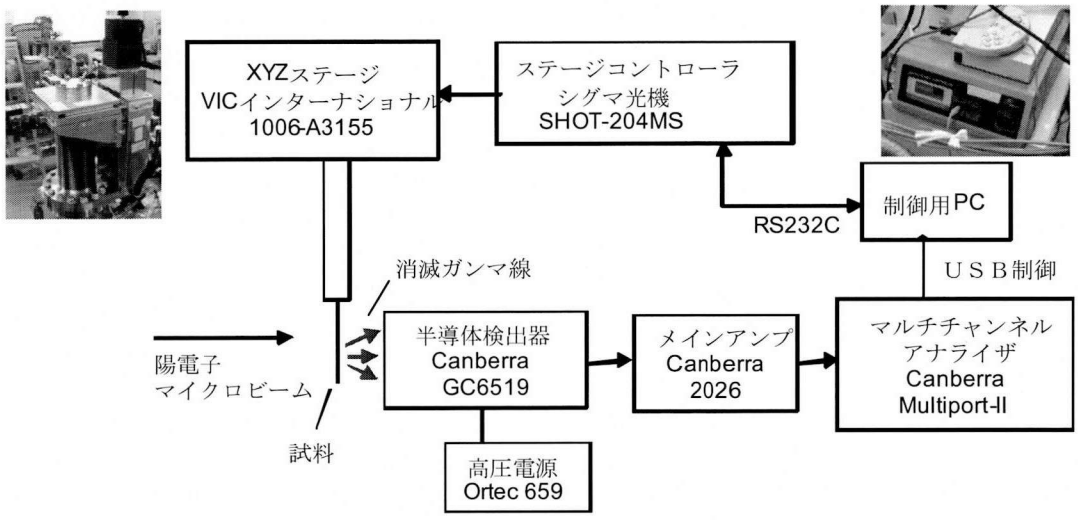


図2.4-9　陽電子マイクロビーム二次元走査測定系のブロックダイアグラム。

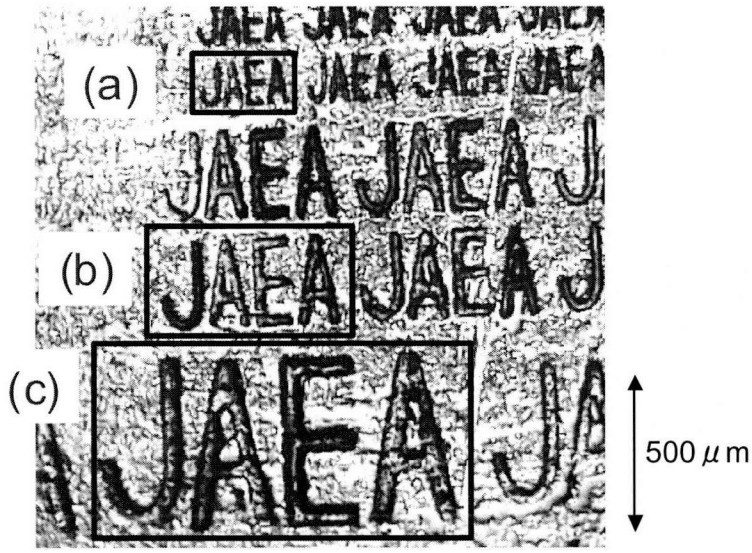


図 2.4-10　光学顕微鏡を用いて観測したテストパターン。上から、(a)小サイズ、(b)中サイズ、(c)大サイズ。

数十μm のマイクロビームで正しいデータ取得を行うためには的確なビーム照準が必要となる。SEM のようにライブイメージが取得できない陽電子マイクロビームでの測定では、大きな範囲から任意の範囲に絞り込んで測定を行うことは長い測定時間を要し、実用的ではない。そこで照準方法の開発を行った。ここでは、試料プレートを装荷前に高倍率デジタルカメラで撮影し、CAD ソフト上で実際の寸法にリサイズすることで対象物の座標を決定する方法を開発した。撮影は視差が極小になるよう長距離(40cm)からのマクロズームで行った。本手法により、位置誤差は最小で数十μm 程度に抑制することが可能となり、また照準までに要する時間は数十分で済む。さらに一旦撮影されていれば、試料プレート上にある試料のどの位置にも任意に照準できるため、複数試料の装荷を行っても迅速に照準可能となった。また複数試料の照準に必要なステージ移動パラメータを連続的に生成するプログラムなど、ソフトウェアの開発も積極的に進めた。

この陽電子ビーム収束系と走査系を用い、測定系が正常に動作し所定の空間分解能が得られることを確認するために、文字テストパターンを用いた空間分解能評価を行った。図 2.4-10 には光学顕微鏡を用いて観測したテストパターンの像を示す。これはステンレス製の板上に、深さ15μm のミゾを形成し、そこに樹脂(エレクトロンワックス)を流し込んで形成したアルファベットである。密度の高いステンレスの S パラメータは低く、低密度な樹脂の S パラメータは高くなることを利用し、空間分解能の評価に用いる。パターンは「JAEA」英文字とした。文字のサイズは、大サイズ(1000×600μm)、中サイズ(500×300μm)、小サイズ(250×150μm)である。文字の太さは、大サイズが 50μm、中サイズが 25μm、小サイズが 12μm である。このテストパターンに対し、陽電子マイクロビームを適用した結果を図 2.4-11 に示す。「JAEA」文字の全体走査と、「A」だけの詳細走査を行った。大サイズの走査ステップは 30μm、中サイズの走査ステップは15μm、小サイズの走査ステップは 8μm である。詳細走査のステップは、全体走査の半分である。この結果より、光学顕微鏡で観測された像とほぼ同じ形状が観測された。小サイズの文字においても十分な解像度を備えており、12μm の文字太さは明瞭に判別できる。さらに、線幅より微細

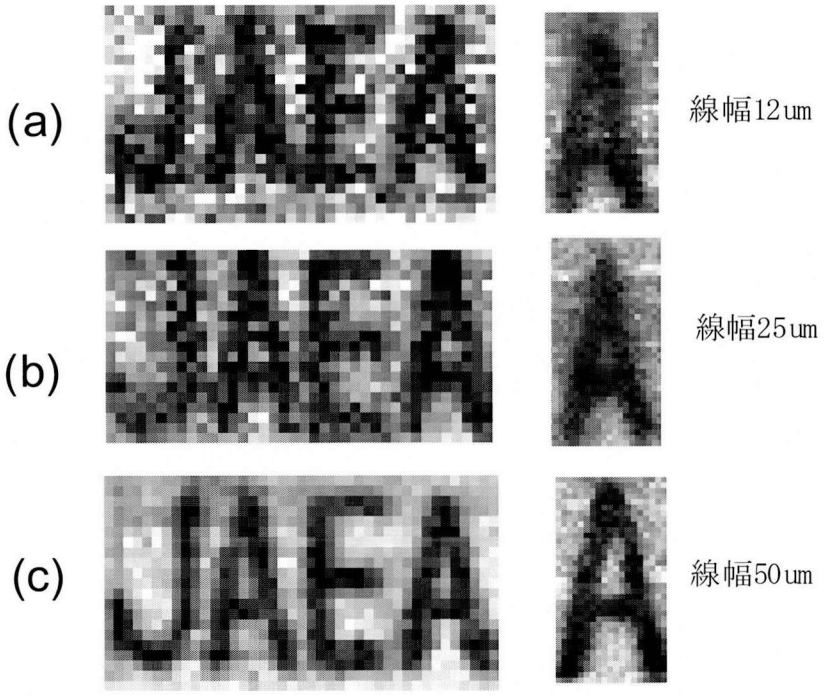


図 2.4-11　陽電子マイクロビームにより測定されたテストパターン。走査領域は図 2.4-10 の矩形領域に対応する。右は「A」文字の高精細像。

な「A」の中抜き部分も確認可能である。これより、本装置は数μm の空間分解能を有していることが明らかとなった。ビームのサイズは 2μm 程度であるため、試料ステージの移動精度はそれよりも小さく、また真空装置や空調等の振動による分解能の低下もほとんどないことが明らかとなった。

2.4.3　高輝度低速陽電子ビーム発生技術の開発

本節では、陽電子マイクロビームを形成するための高輝度陽電子ビーム発生に用いる ^{22}Na 小型陽電子線源、および陽電子ビーム単色化に用いる高い減速効率をもつ減速材の開発について述べる。

一般的に陽電子ビーム発生には、半減期が約 2.6 年と長く、長期間安定して使用可能な ^{22}Na 密封線源が使用される。以前は、密封 ^{22}Na 線源として最大 3.7GBq 程度と比較的大強度のものが流通していたが、現在は全世界的に高強度の密封 ^{22}Na 線源は供給されていない。また、このような市販の線源が入手できたとしても、線源の有効径は 3～4mm と大きくマイクロビーム発生には不適である。そのため、比較的強度を持ちつつも有効径の小さい密閉線源を新たに開発した。

陽電子の発生は、線源をコールドヘッドに取り付け 4K に冷却し、ネオンガスを線源上に直接結晶成長させることにより高効率な固体希ガス減速材により行う。またこの他にも高効率減速材として電解研磨タングステンメッシュを用いたメッシュ減速材も使用可能である。本研究ではこれら高効率減速材の開発を行った。

2.4.3.1　小型密閉線源の製作

有効径の小さい線源の製作は、市販されている ^{22}Na 水溶液を購入し、これを極小領域に滴下し、水分を蒸発乾固させることで行う。そのため、線源を乾固させる部分(線源カプセルA)と、その上からかぶせて密閉するカバー(線源カプセルB)の2部分からなる線源カプセルを開発した。製作した線源の外観写真と概略図を図2.4-12に示す。

線源カプセルAは、線源の乾固部と、線源取り付けネジ、密閉用テーパーから構成されている。線源乾固部には、φ4mm、高さ3mmのタングステン-銅合金の円筒上に、1mmの円筒状くぼみを形成したものを用いた。このように比重の大きい金属を使用することで後方散乱の成分を増大させ、陽電子の後方への逸脱を抑えることが可能である。線源カプセルBは、厚さ5μmのチタン箔を挟み込んで電子ビーム溶接したカバーである。内側には線源カプセルAと面接触するテーパーが設けられており、これらを締め付けることで面接触により密閉を保つ。このような密閉の構造は、気体や流体のパイプラインの継ぎ手(いわゆるスウェジロック)と同様であり、信頼性の高い密閉構造である。

実際の線源の製作法としては、以下のような手順を開発した。

1、線源カプセルAを上向けに固定する。
2、100μℓのマイクロシリンジに $^{22}NaCl$ 水溶液を吸引する。
3、針先を線源カプセルA直上まで接近させ、NaCl水溶液を1滴(2～3μℓ程度)滴下する。
4、滴下後、液滴から針先を切り離すため針を上げ、その状態で数分待機する。やがて水分が蒸発し、塩分が線源カプセル窪み内に析出する。
5、再び3～4の工程を繰り返し、マイクロシリンジ内のすべての溶液がなくなるまで続ける。
6、すべての溶液を滴下したら完全に乾固させ、線源カプセルBを被せたのち、減圧グローブボックス内で完全に締め付ける。

実際の線源滴下作業は、作業者の被ばく量低減および汚染拡大防止のため、シリンジポンプとテレビモニタを用いた遠隔自動操作とした。作業者との間には鉛遮へいを設けた。作業面積はドラフト内で行い、線源カプセルの周辺には汚染を防止するための保護シートを設置した。開発した線源滴下装置を図2.4-13に示す。線源は100μℓのマイクロシリンジで吸い上げ、シリンジポンプに取り付ける。線源カプセルは電動の上下ステージに取り付ける。まず線源カプセルが自動でシリンジ針先まで上昇し、その後シリンジポンプを駆動して1～2μℓの ^{22}Na 水溶液を滴下する。その後上下ステージを下げ、液滴の先端から針先を切り離す。およそ5～10分の待機時間ののち、水分の蒸発を待って再びステージを上昇させて滴下を行う。すべての動作はパソコンにより自動制御されており、作業員は遠隔監視のみで一連の滴下作業が終了する。これを用いることにより、合計333M Bq分の ^{22}Na 線源を顕著な被ばくなしに滴下できた。なお、締め付けを真空内で行ったのは、実際の線源の使用状況は真空であるため、使用中にチタン箔に応力がかかるのを避けるためと、固体希ガス減速材を製作する際に線源を冷凍機で極低温(4K)に冷却するが、冷却過程において液体空気が生成して線源に付着するのを防止するためである。

作製した線源に対し、半導体検出器を用い、消滅ガンマ線量より線源量の推定を行うと、329MBqとなった。これより、ほぼ全量が滴下された。

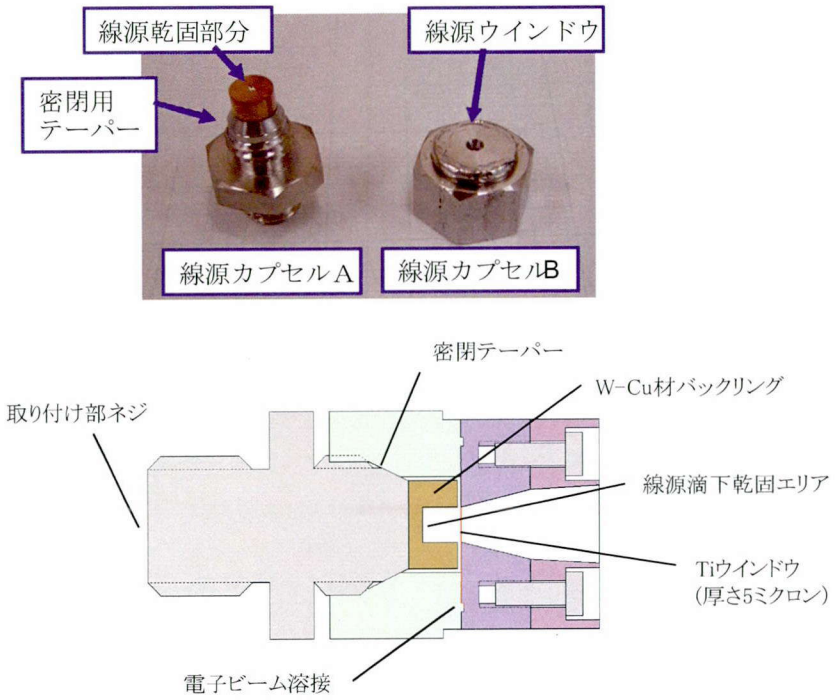


図 2.4-12　製作した小型密閉線源の概略図と外観図。^{22}Na 線源はタングステン-銅合金の上に設けられた窪み(線源乾固面積)に NaCl 結晶として付着させる。その後チタン箔を電子ビーム溶接したフタで、テーパー密着により密閉する。

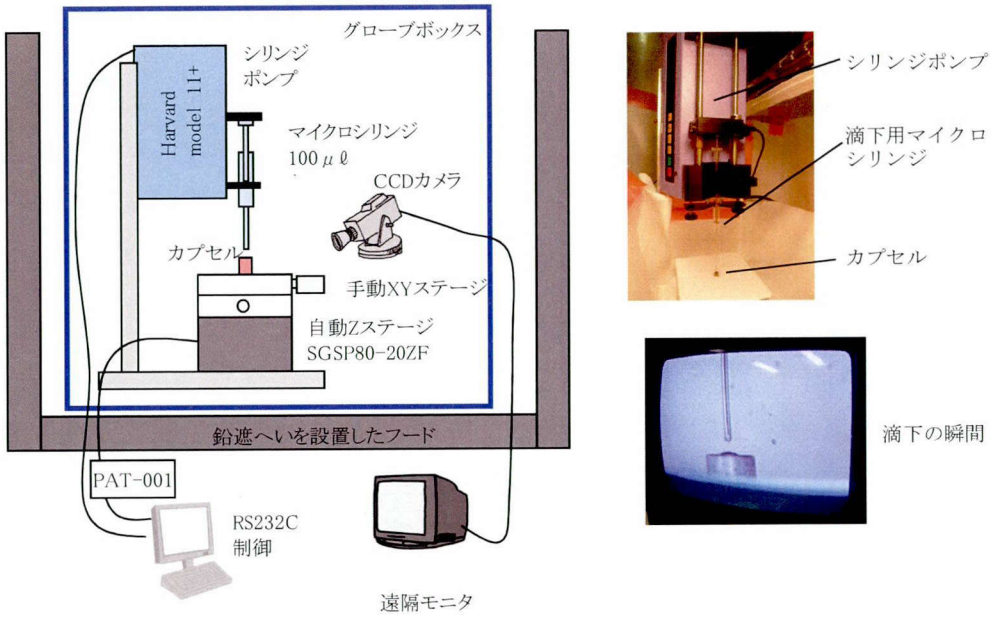


図 2.4-13　^{22}NaCl 水溶液自動滴下装置と、滴下の様子。

密閉後の線源からは漏えいは見つかっておらず、市販密封線源と同様の安全性を保っている。製作後、およそ3年にわたり冷凍機による4K冷凍、大気開放、真空引き、70度程度のベーキング作業などを繰り返したが、一度も漏洩は見つかっていない。

本システムを用いれば、線源量はいくらでも大きいものを製作することは原理上可能である。本研究では333MBqとしたが、これは技術的な理由(許可申請における被ばく量低減のための遮へい体設置量の問題、乾固時間が長くなることへの作業時間への制限など)によるものである。

2.4.3.2 高効率減速材を用いた陽電子発生部の開発

線源から発生した陽電子を低速陽電子ビームに形成するためには、減速材で陽電子を減速したのち、適当な引き出し電圧をかけて引き出し、ビームへと成型する陽電子銃が必要である。本装置ではビームエネルギーが比較的高い領域で有効な磁界レンズを用いたビーム輸送方式を採用していることから、陽電子銃には多段円孔レンズを用いた静電引き出し方式を採用した。陽電子銃部の概略図を図2.4-14に示す。本陽電子銃は、減速材から陽電子を引き出す引き出し電極、ビームを形成するウェネルト電極およびソア電極、加速電位を与えるアノード電極の4段構成となっている。減速材には、知られている中で最も高効率な固体希ガス減速材(Rare Gas Solid、RGS)を使用し、ビーム強度を追及した。RGSの再放出効率が高い理由はいまだはっきりしていないが、比較的バンドギャップが広くてエネルギーが高いまま固体内を通過できること、また希ガスは閉殻構造ゆえ陽電子との消滅割合が小さいことなどが挙げられている。RGSを使用するためには、線源をコールドヘッド先端に取り付け、低温になった線源窓に希ガスを吹き付け、固体を成長させる必要がある。使用したコールドヘッドは、住友重機製SRDK-101Dである。これは冷凍能力0.1W、最低到達温度4.2K、冷却時間150分の性能を持つ。適合するコンプレッサーCNA-11は空冷であるため水冷装置が不要で、後述するように高電圧を印加した条件下での使用に適している。コールドヘッド先端には線源取付け部のほかに温度センサーを取り付けた。本装置で用いたような冷凍能力の小さいコールドヘッドで極低温を実現するためには、熱負荷を極力少なくする必要がある。そのため、本装置ではコールドヘッド先端と真空チャンバーの間に輻射熱シールドを設置した。これは電解研磨されたステンレス製の円筒カバー形状であり、コールドヘッドの1段エンドに取り付ける。ビーム形成電極はいわゆるmodified SOA gun構造であり、引き出し、ウェネルト、ソア電極が存在する。これらの電極は熱負荷を低減するため輻射熱シールドに取り付けられる。本装置では、線源およびコールドヘッド、輻射熱シールドを電気的に絶縁し、正の高電圧を印加する。

これに対抗する真空チャンバー(接地電位)側にアノード電極を取り付け、その電圧差でビームに加速電圧を与える。この方式では、コールドヘッドおよびコンプレッサーを高電圧に印加する必要があるが、SEM側を接地電位で使用できるため、装置構成上有利である。コールドヘッドに高電圧を印加するため、真空チャンバーにはセラミックスの絶縁フランジを取り付けた。チャンバーを取り付ける架台にもベークライト板を取り付け絶縁を保持する。冷凍機も同様に絶縁されている。電源は絶縁トランスを介して供給する。コールドヘッド先端にマウントした線源と、製作した陽電子銃を図2.4-15に示す。冷凍機を動作させるとコールドヘッドは収縮し全長が変化するため、陽電子銃部のジオメトリに変化が出ることが予想される。そこでこの収縮量を考慮して電極の製作を行った。最終的な電極形状は計算機シミュレーションにより決定した。使用したのはSIMION7コードである[39]。シミュレーション結果を図2.4-16に示す。その結果、ビー

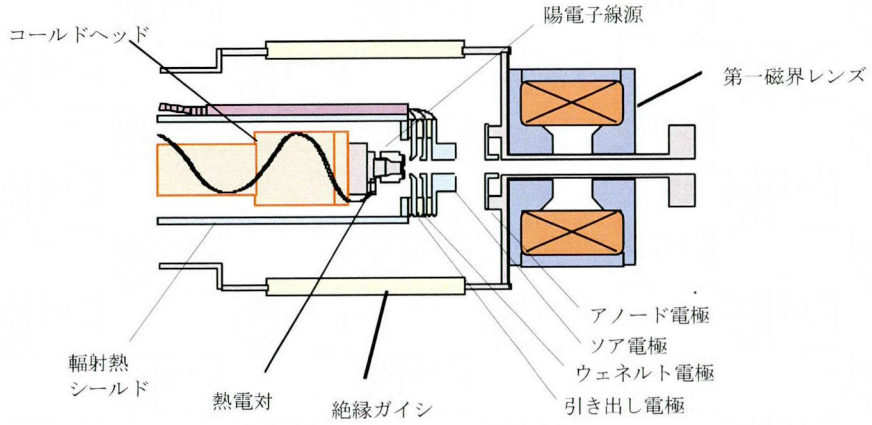


図 2.4-14　陽電子銃部概略図。線源はコールドヘッド先端にマウントされ、ビーム形成電極を取り付けた輻射熱シールドで覆われる。

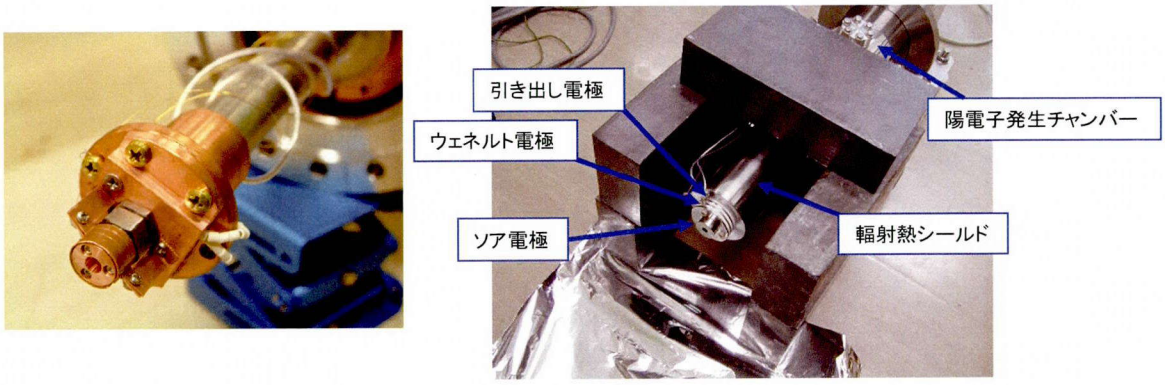


図 2.4-15　左：コールドヘッドにマウントされた線源。右：陽電子銃部外観図。

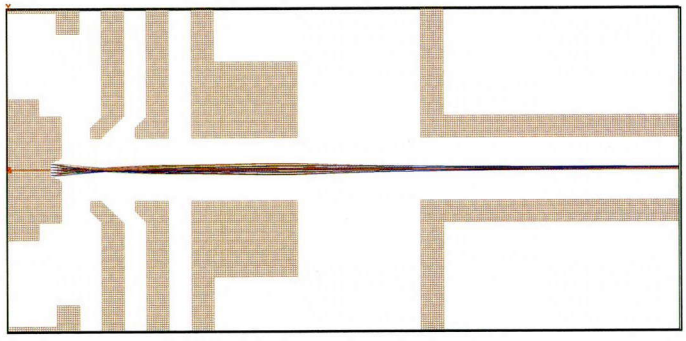


図 2.4-16　SIMION7 コードを用いて計算した陽電子銃部でのビーム挙動計算結果。最終的にビーム径 0.2mm のビームが得られた。ビーム加速電圧 20kV。

ム径として0.2mm程度のものが形成できることが分かった。

線源をコールドヘッド先端に取り付け、4Kに冷凍後、ネオンガスを導入し、RGS減速材の形成を行った。ガス導入前のベース真空度は2×10^{-5}Paであり、ネオンガス導入中のガス圧力は3.5×10^{-3}Pa程度であった。ガス導入は微小流量を制御できるマスフローコントローラで行った。線源部の温度は冷凍から数時間で4.2Kに達し、その後も維持し続けた。ガス導入後、30分の真空引き時間をおいて高電圧を印加してビームを発生させた。ガス導入時間については、5秒のネオンガス導入を6～8回繰り返す工程が最も効率よくネオンを付着できることが分かった。発生した陽電子ビーム強度としては、試料部で最大で1400cps程度となった。減速材の変換効率としては2.5×10^{-3}という高い変換効率を得た。この値は、これまで報告されている固体希ガス減速材と比較しても十分な再放出効率であるといえる[40-43]。減速材製作後は、数時間程度で計数率はほぼ一定し、1～2 週間ほどの半減期を持つ。これは、報告されている固体希ガス減速材の劣化率とほぼ同等であることが確認された。

2.4.4 まとめ

低速陽電子ビーム収束・走査による空孔型欠陥の面内分布の取得を目的として、低速陽電子ビーム空間分布制御技術を開発し、陽電子マイクロビーム形成を試みた。ビーム径としては10μm、これを実用強度を確保しつつ実現させることを目標とした。これに対し、市販線源並の強度を持ち、かつ、小型の線源を独自に開発し、また固体ネオン減速材を採用してビーム強度を追及することで高輝度陽電子ビームの発生を試み、これにより高性能市販SEMの光学系を共用してビーム収束を図った。開発の結果、330MBq の小型線源作成技術、固体ネオン減速材形成を確立し、高輝度陽電子ビームの発生に成功した。対物レンズにより収束したビーム径は最小ビーム径 1.9ミクロンを達成した。ビーム強度最大1400cpsであった。欠陥の二次元分布が1日程度で取得可能となった。徹底した制御プログラム安定化、自動計測システムの構築などで長時間動作安定性を確保し、任意領域における欠陥面内分布取得が可能となった。このようなマイクロビーム装置により、従来の陽電子ビームでは実現できなかった、亀裂先端といった局部領域の測定、微小試料測定、欠陥二次元分布の取得などが可能となった。

2.5 第一原理計算による陽電子状態計算

陽電子消滅測定では、ドップラー幅広がり測定、寿命測定ともに、得られた計測データそれ自身から直接原子構造や空孔濃度を計算できるわけではない。多くの場合性状が明らかとなっている物質について測定を同時に行い、それとの比較が必要となる。しかし、すべての場合において参考となる試料が得られるわけではない。特に欠陥構造が未知である物質については参照試料の作成さえ不可能である。そこで実験データを詳細に解釈する方法として、近年急速に発達してきた第一原理計算によるモデル計算を行う。これは任意の原子構造をモデル化して計算機内に取り込み、電子状態と陽電子状態を経験的パラメータの導入なしに数値計算によって求めるものである。求めた陽電子状態から電子運動量分布および陽電子消滅寿命を計算し、実験データと比較することで欠陥構造の推定を行う。

2.5.1 電子運動量分布と陽電子寿命の計算

電子運動量分布と陽電子寿命の計算の概略について述べる。価電子の運動量分布 $\rho_v(\mathbf{p})$ は以下の式を用いて計算される。

$$\rho_v(\mathbf{p}) = \pi r_e c^2 \sum_n \left| \int e^{-ipr} \Psi_+(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{r}) \sqrt{\gamma(\mathbf{r})} dr \right|^2 \qquad (2\text{-}35)$$

ここで r_e は古典電子半径、c は光速，$\Psi_+(\mathbf{r})$ は陽電子の波動関数、$\Psi_n(\mathbf{r})$ は n 次のバンドの価電子の波動関数、$\gamma(\mathbf{r})$ はエンハンスメント因子である。これをバンドを占有している電子すべてについて行う。内殻電子の運動量 $\rho_c(\mathbf{p})$ については、Alatalo の方法を適用する[44]。

$$\rho_c(\mathbf{p}) = \pi r_e c^2 \sum_{n,nlm} \left| \int e^{-ipr} \Psi_+(\mathbf{r}) \Psi_{i,nlm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}i) \sqrt{\gamma(\mathbf{r})} dr \right|^2 \qquad (2\text{-}36)$$

ここで $\Psi_{i,nlm}(\mathbf{r})$ 主量子数、方位量子数、磁気量子数という 3 つの数字 nlm で指定される i 番目の内殻電子の波動関数を表す。 $\mathbf{R}_i$ は陽電子の速度を示す。 内殻電子については、Clementi と Roetti の解析解を用いる[45]。全運動量分布 $\rho(\mathbf{p})$ は内殻電子と価電子の寄与をあわせて

$$\rho(\mathbf{p}) = \rho_v(\mathbf{p}) + \rho_c(\mathbf{p}) \qquad (2\text{-}37)$$

と記述される。

角度相関(ACAR)スペクトルは、$\rho(\mathbf{p})$ を運動量空間で 1 次元方向(2D-ACAR)及び 2 次元方向(1D-ACAR)に積分することによって得られる。

$$N(p) = \iint \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad \text{(1D-ACAR の場合)} \qquad (2\text{-}38)$$

ドップラー幅広がりは、これを測定系のエネルギー分解能の幅を持つガウシアン関数でコンボリューションして得られる。本論文では、半導体検出器のエネルギー分解能が 1.85keV@Co-60 であることを勘案し、FWHM を 4mrad として計算した。最後に、陽電子消滅寿命すなわち消滅率の逆数は、運動量密度の全運動量空間における積分として表される。

$$\tau^{-1} = \int \rho(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \qquad (2\text{-}39)$$

2.5.2 電子状態の計算

式(2-38)および式(2-39)で見たように、ドップラースペクトル及び陽電子消滅寿命を得るためには、ある電子状態中における陽電子の波動関数を計算する必要がある。計算方法の概要を以下に示す。理論的には、系の基底状態の電子状態は、存在するすべての電子についてのシュレーディンガー方程式である、

$$H\Psi()=E\Psi() \qquad (2\text{-}40)$$

を解くことによって得られる波動関数より求めることができる。しかし、物質内では原子および電子が多数で多体問題となり解析的に解くことは不可能である。そこで近似を用いる。まず基本的な近似として、原子核は重く固定されていると考え、その静的な原子核の作る場の中にある電子系のシュレーディンガー方程式のみを解く(ボルン・オッペンハイマー近似)。したがって電子についてのみ考えればよいが、いずれにしても多体問題となり一意には解けず、さらなる近似を適用する。最も簡単な近似は1電子近似である。これは多体のシュレーディンガー方程式の解を1電子状態の積としてあらわすものである。具体的には、他の電子により決まるポテンシャルの中にある波動関数に対するシュレーディンガー方程式を、反復を用いた自己整合的(セルフコンシステント)な手法で見出す。この手法は多くの問題に対して有効であるが、電子間の相関をある程度無視していること、また近似されたシュレーディンガー方程式(ハートリー・フォック方程式)は占有電子軌道に依存し非局在化するため、広がった系に対して適用するのが難しく十分な精度を得ることができないこと、などの理由により、1電子近似よりも高精度な近似法の研究がなされてきた。現在最も広範囲に用いられている手法は密度汎関数理論(Density Functional Theory、DFT)である。これは、個々の電子軌道(基底状態の固有関数)よりもむしろ電子密度に注目し、電子密度に依存しているシュレーディンガー方程式の解を与えるものである。DFT では、1電子近似よりも高い精度の結果を与えることができるといわれている。ところが、原理的には1つの電子のハミルトニアンの電子密度への依存性は非局所的である。そこで実際の計算においては近似が必要となる。その一つが局所密度近似(Local Density Approximation、LDA)法である。これは 1 電子のハミルトニアンを電子密度の局所的な値のみに依存するように限定する手法である。現在のところ、個体での DFT 電子構造計算の大多数でこの近似が採用されており、十分信頼できる結果が得られている。

実際の波動関数の計算では平面波展開を行う。これは波動関数を多数の基底関数(平面波＝単純なサイン波)で展開した形で記述するもので、バンド計算における表式化が比較的簡単で、それ故プログラムも構築し易く、実装が比較的容易である。使用する平面波の数が多いほど高精度な結果が得られるが計算機資源をより必要とするため、実際の平面波の数(カットオフ)は実際に計算して求める必要がある。

シュレーディンガー方程式を解く際には、外場のポテンシャルとして価電子と内殻電子の作る電場を考慮する必要がある。これには、価電子にはノルム保存擬ポテンシャル、内殻電子には Hartree-Fock 法互換修正 Slater 関数を使用する。

陽電子状態の計算方法については、電子及び陽電子の2成分の密度汎関数法を適用する。DFT の枠内で LDA を適用し、ノルム保存擬ポテンシャル法と修正 Slater 関数に基づいた基底状態の価電子状態と安定な原子構造を計算し、求まった価電子密度と内殻電子密度と核電荷によって形成されるポテンシャルによってセルフコンシステントに計算する。

2.5.3 実際の計算手順

実際の計算手順は、

1. 結晶構造(原子構造)を定義する
2. その系における電子の波動関数を求める
3. それをもとに陽電子の波動関数を求める
4. 運動量分布および陽電子寿命を計算

となる。電子の波動関数は、公開されている第一原理電子状態計算パッケージ ABINIT4.1.4 コードを用いて求める[46]。したがって計算対象の系の原子構造等は ABINIT コードの入力ファイルそのものとなる。原子構造は文献等で知られている原子構造や格子間距離を用いて定義する。欠陥は、そこから任意の原子を抜き出して作成する。必要に応じて格子緩和効果を導入し、より精度の高い電子状態を計算することが可能である。これらの入力パラメータに対し、原子構造のΓ点でサンプリングを行い波動関数が収束するまで反復計算を行う。陽電子の波動関数は、新たに開発した kappa コード[47]を用いる。これには、陽電子状態の計算に必要なカットオフやエンハンストメント因子などを入力パラメータとして定義する。このコードにおいても同様に入力パラメータに対し、原子構造のΓ点でサンプリングを行い波動関数が収束するまで反復計算を行う。波動関数が求まったあとは電子運動量分布および陽電子寿命を計算する。

計算可能な系の原子数は、使用する計算機のメモリサイズに依存しており、今回では 4GB で 200 原子強である。計算に必要な時間は 2.8GHz の Xeon プロセッサ(ハイパースレッディング有効)の 2CPU 構成で、1 日から 1 週間程度である。

2.5.4 計算例

図 2.5-1 には、完全結晶 SiC に対して得られた計算結果を示す。別に求めた CDB 測定の結果と比較した場合、低運動量分布領域から高運動領域においてよく一致することが確認された。また単空孔欠陥を導入した場合の、陽電子の波動関数の局在を可視化したものを図 2.5-2 に示す。導入した位置において陽電子歩道関数が収束していることが確認された。これより求められた運動量分布から計算される S パラメータの完全結晶からの増加率(規格化 S パラメータ)は 1.05 となり、これまで報告されている値と比較してよい一致を示していることがわかる。

以上より、構築された陽電子状態計算システムにより得られた結果は、十分な精度で実験値を再現することが確認された。

2.5.5 まとめ

実験データのシミュレーションによる解析を目的として、第 1 原理的な計算手法により、陽電子消滅寿命、運動量分布計算を行う計算コードを開発した。価電子状態計算に既存コードを利用し、セルフコンシステントな繰り返し計算で陽電子波動関数を計算した。分解能関数などを入れ込むことで実験データと直接比較できる結果を出力することが可能である。計算結果は、いくつかの参照資料について実験結果および文献値をほぼ再現した。これにより、完全結晶、点欠陥、欠陥クラスターなどについて、寿命および運動量分布の実験データと比較することで、実験データのみではわからない欠陥構造の推定が可能になった。

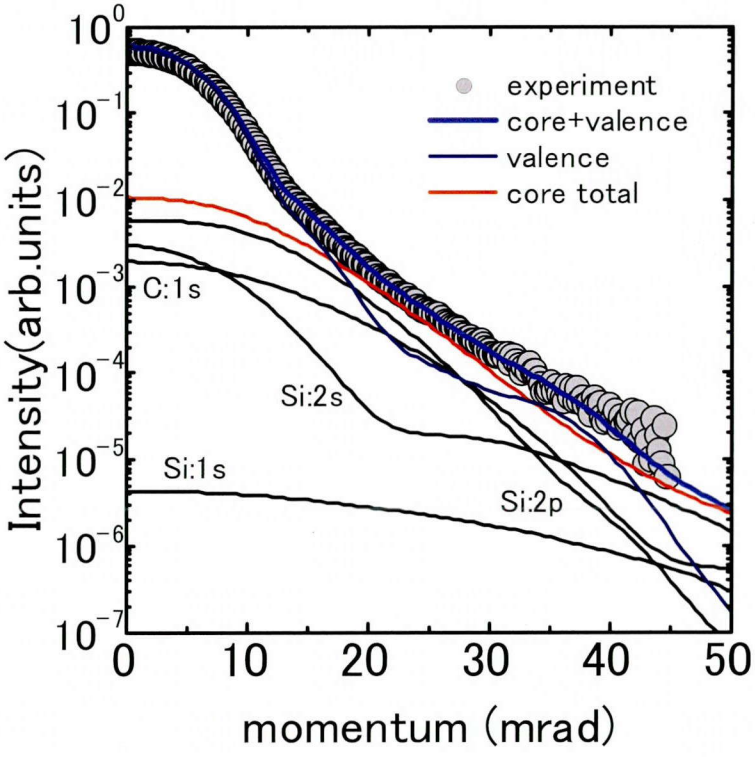


図 2.5-1　陽電子状態計算コードにより計算されたSiCの運動量分布およびCDB測定によって得られた実験値との比較。

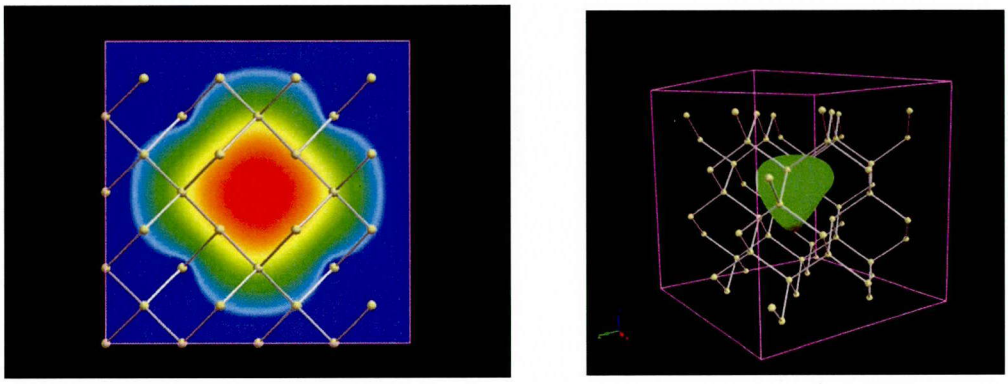


図 2.5-2　原子空孔を導入した結晶構造において計算した陽電子の波動関数分布。欠陥に局在している。

2.6 まとめ

第 2 章では、陽電子消滅法に関する手法を解説し、また陽電子ビームを用いた測定装置の概要および開発について述べた。

2.1 章では、陽電子消滅法には消滅ガンマ線の角度相関から電子運動量を測定する角相関法およびドップラー広がり法、さらにコインシデンスドップラー測定法について述べた。さらに、陽電子が物質内で消滅するまでの時間を計測する陽電子消滅寿命測定の原理について述べた。これらの手法を用いることで、物質内にある空孔型欠陥を非破壊なおかつ高感度に検出できることを示した。また、陽電子ビームとして打ち込みエネルギーを制御して物質に入射させることで、表面近傍領域での欠陥分布プロファイルを測定できることを示した。

2.2 章では、低速陽電子ビームを用いたドップラー幅広がり測定装置の概要について述べた。密封 ^{22}Na 線源より発生した陽電子を低速陽電子ビームに形成し、エネルギーを調節して試料に打ち込み、試料内で発生する消滅ガンマ線を計測することで、表面近傍領域での欠陥分布プロファイルを測定できることを示した。また同時にコインシデンスドップラー測定を行うことで陽電子が捕獲された欠陥サイトにおける化学状態の同定が可能であることを示した。

2.3 章では、陽電子ビームをパルス化することにより寿命計測を可能とするパルス化陽電子ビーム形成装置の開発と製作について述べた。同軸円筒型電極とタングステンメッシュから構成されるバンチャー及びチョッパーを用い、40MHz の高周波電力を供給することで、陽電子寿命計測に必要な 25MHz 間隔およびパルス幅 150ps のビームを高い S/N 比で形成できることを示した。またこのビームを用いて実際に寿命計測を行い、期待される寿命値を持つスペクトルが得られることを実証した。

2.4 章では、陽電子ビームの径をマイクロメートルオーダーに収束する陽電子マイクロビーム装置の開発と製作について述べた。独自開発した小型線源を用い、固体希ガスモデレーターで発生した低速陽電子ビームを磁界レンズで輸送したのち電子顕微鏡の対物レンズで収束することによって試料上に最小 1.9μm のビーム径を実現した。これを用いて十分な空間分解能で S パラメータの分布観察が出来ることを実証した。

最後に、2.5 章ではデータ解析に必要な陽電子状態計算を第一原理的に行う計算コードの開発について述べた。これを用いることで任意の結晶構造における陽電子ドップラー幅広がり測定スペクトルおよび陽電子寿命の計算が可能であることを示した。

以上より、陽電子ビームを用いた陽電子消滅法におけるドップラー幅広がり測定、寿命測定を行える装置を構築することで運動量分布および寿命の両面から物性評価が可能となるとともに、実験結果の解釈に必要な理論計算コード併用することで、これまでの陽電子消滅法で行われてきた(参照試料などを用いた)間接的ではない欠陥構造推定が可能となった。すなわち実験で得られた電子運動量分布及び陽電子消滅寿命に対し、計算で欠陥モデルのシミュレーションを行い、両者の比較および適合系の探索を繰り返すことで、欠陥の単なる定性的な挙動を論ずるだけではなく、その原子構造にまで踏み込んだより詳細な情報を得ることが可能となった。このような標準化された陽電子スペクトロスコピー手法を開発することで、従来よりも詳細な情報を迅速に取得することが可能となった。

第3章　陽電子ビームを用いた材料評価

本章では、開発した陽電子ビーム装置を用いて実際に行った材料評価について述べる。3.1章においては、低速陽電子ビームによるドップラー幅広がり測定装置とパルス陽電子ビームによる陽電子消滅寿命測定装置を用いた炭化ケイ素半導体試料中に存在する欠陥の検出と評価について、また 3.2 章においては陽電子マイクロビームを用いて評価したステンレス鋼の応力腐食割れ亀裂の評価について述べる。

3.1　炭化ケイ素/熱酸化膜界面の評価

IV-IV 族化合物である炭化ケイ素(SiC)は、天然には存在しない物質であるが、ガリウム砒素とならびよく知られた化合物半導体のひとつである。SiC は古くより研磨剤(カーボランダム)として知られてきたとおり、高い物理的強度をもつ。そのため、高温下のような極限環境でも動作可能な電子デバイス材料のひとつとして注目されてきた。しかし、シリコンや GaAs が比較的容易に結晶成長が可能で、なおかつ高純度化が可能なことから電子デバイスに多用されてきたことと比較して、SiC は単結晶成長が困難であるため、電子デバイスへの転用は立ち遅れてきた。現在においても単結晶の SiC 結晶を供給できるメーカーは世界的に見ても数社しかない。しかしながら、着実に結晶成長技術が進歩してきており、近年では 4 インチを超えるような大口径のウエハも供給されている。SiC 結晶表面に CVD 法などの手法を用いることで良質なエピタキシャル膜を成長させることも可能であり、電子デバイスを構築には不可欠である。このエピタキシャル膜成長技術も年次を減るごとに洗練されてきており、いまや比較的良質なエピタキシャル膜つきのウエハも市販されており、入手はコスト面も含め容易になっている。一部のデバイス(ショットキーダイオード)については市販もされているが、結晶成長技術の進歩に比してプロセス技術の進歩は立ち遅れており、特にデバイスの基本構造となる金属/酸化物/半導体構造をもつプレーナ型の電界効果型トランジスタ(MOSFET)では、期待された性能が実現できないでいる。SiC の持つ優れた材料的優位性を生かしたデバイス開発にとって、プロセス技術の進歩は急務である。

本章では、数ある MOSFET 製作プロセスにおける課題の中でも、デバイス性能を向上させる上で重要であり、なおかついまだ完全に解明されていない、SiO_2/SiC 界面に生ずる欠陥評価を陽電子で行った結果について述べる。研究の目的としては、SiO_2/SiC 界面に空孔型欠陥が存在するかを明らかにした上で、欠陥が存在する場合にはその構造を推定し、電子準位への関与を明らかにすることである。これまで空孔型欠陥の観点で SiO_2/SiC 界面評価がなされておらず、他測定手法とは異なる視点での研究である。

3.1.1　炭化ケイ素の特性

3.1.1.1　炭化ケイ素の基本的特性と電力デバイスへの応用

SiC は常圧では液相が存在せず、2000 度以上の高温において昇華するという高い熱的安定性を持つことに加え、機械的、化学的安定性を有する堅牢な材料である。また SiC は広いバンドギャップをもつ IV-IV 族の化合物半導体として古くから知られており、1960 年にはすでに Shockley が SiC の優れた物性を利用して、Si の限界を突破できる高性能デバイスが実現可能であること

を予言している。1970年代にはデバイス化に向けての応用研究が開始されている。

SiCは12%のイオン性を有する共有結合結晶である。結晶学的には同一の組成で構造が異なる現象を多形現象というが、SiCもc軸方向に関して多様な結晶多形(ポリタイプ)を示す物質として有名である[48]。このポリタイプ現象は、SiおよびC原子単位層の最密充填構造を考えたときの原子の積み重なり方の違いにより記述される。ポリタイプはRamsdelの記号では重ねの周期を数字で表し、六方晶系Hexagonalであれば2H-、4H-、6H-等と、菱面体晶系Rhonbohedralであれば R を用いて15R-などと書く。立方昌系Cubicでは、3C-のみが存在する。これらのポリタイプのうち、発生確率が高くまた実用上重要であるものは、3C-、4H-、6H-である。SiC はポリタイプにより熱的安定性やバンドギャップ、移動度や不純物準位などの物性が異なっている。最も電子デバイスに適していると考えられているのが4H-SiCである。この理由として、電子移動度、バンドギャップ、絶縁破壊電圧が大きいこと、ドナーやアクセプタの準位が浅いことなどがあげられる。これらの物性上の特性は、高周波素子や高温動作素子、高電流素子の製作に有利である。

このようにSiCが広いバンドギャップを有し、熱的に安定であり高い熱伝導率を持つことから、一つには高温動作デバイスとしての用途が期待されている。通常シリコンをベースにした素子では動作温度は200度程度である。SiCでは500度でも真性キャリア濃度は$10^{10}cm^{-2}$程度に抑えられ、理論上は800度でも動作可能である。これは、耐環境性素子として期待できるばかりでなく、通常の環境においても冷却構造を考慮しなくても良いため素子の小型化が図れる。また、絶縁破壊電圧はシリコンの10倍であり、シリコンの理論限界を大幅に凌駕することから、高性能パワーデバイス実現の期待も大きい。実際に産業界からの期待が高いのは電力用のパワーデバイスであり、SiCの高耐圧ショットキーバリアダイオードとパワーMOSFETはきわめて低いON抵抗を示すためにパワー損失を大幅に抑えられると考えられている。ドリフト領域の抵抗がON抵抗を支配するため、SiCはON抵抗の小さいデバイスを実現できると考えられている。現在、シリコンパワーデバイスの性能は、材料物性で決まる理論限界に近づきつつあり、もはや大幅な性能向上は望めないと考えられている。特に、各種のモータのインバータ制御や高効率スイッチング電源などの分野で高性能パワーデバイスのニーズが大きい。これらは今後の省エネルギー世界を実現するために不可欠なモータの最適制御、電気自動車や高性能電源の実現に欠かせないものであると考えられる。SiCパワーデバイスは、冷却設備の簡素化とあわせて、システム全体のパフォーマンス向上に大きな役割を果すと考えられる。

以上のような背景を鑑み、さまざまなSiCデバイスの作成が試みられてきた。SiCは各種ドーパントを添加することにより伝導型制御が可能であること、結晶表面を熱酸化することにより良好な絶縁物であるSiO_2膜が作成できるというデバイス作成上の大きな利点を持っている。1980年代後半には素子作成に必要な大面積高品質の単結晶が比較的容易に製作できるようなった。さらに純粋なSiC結晶を成長させる技術として結晶成長時にオフ角と呼ばれる数度の角度をわざとつけることにより高品質の6H-SiCを再現良く成長させる技術(ステップ制御エピタキシー)が開発され、1991年には米国CREE社において単結晶表面にCVD成長させた不純物濃度制御ホモエピタキシャル膜つきの単結晶ウエハの市販が開始された。シリコンテクノロジーを存分に流用し、酸化膜と炭化ケイ素半導体の積層構造の界面(SiO_2/SiC 界面)の形成を行った金属/酸化物/半導体キャパシタ(MOSキャパシタ)が試作された。

3.1.1.2 SiC トランジスタ形成と問題点

SiC デバイスの有用性が認識されるにつれ、トランジスタ開発研究が精力的に展開されるようになった。SiC 表面上には、シリコンと同様の熱酸化プロセスにより比較的高品質の SiO_2 膜が形成できるので、シリコンの集積化技術を応用できる MOSFET が数多く製作されてきが、SiC の物性から期待される性能には到達できていない。通常は 4H-SiC(0001)面上に MOSFET が製作されるが、反転層の電子移動度は予想値の 1/10～1/100 と小さく、わずか数 cm^2/V 程度に留まっている。SiO_2/Si 界面と比較すると、SiO_2/Si 界面には SiO_2/Si 界面準位密度や酸化膜中のトラップ密度が大きいため、それが電子準位となりチャネルを流れる電子を散乱するためであると考えられている。これは、熱酸化による SiO_2/SiC 界面形成時にさまざまな欠陥が残留していることを示している。シリコンでは効果的な 400 度 H_2 アニールといった界面準位低減技術は有効ではなく、シリコンとは異なる構造欠陥が界面準位の原因となっていることが明らかとなった。

高温酸化や水素燃焼酸化など酸化膜形成法の改良や、NO あるいは N_2O アニールなど酸化膜形成後の熱処理により電子移動度は徐々に改善されてきているが、いまだ期待される移動度の 1/10 でしかなく、さらなる改良が望まれている。そこで、より効果的な電子移動度の向上方法と、電子移動度向上の基礎的なメカニズムの解明に向けて、電子準位の由来となる構造欠陥の解明が精力的に行われてきた。CV 測定や DLTS 測定により界面密度準位が測定され、伝導帯近傍の浅い界面準位密度(N^{it})が電子移動度に与える影響が大きいことがわかってきた。この浅い界面準位の原因となる物理的な欠陥構造を探索すべく、X 線スペクトロスコピー(XPS)、赤外吸収(FT-IR)、光学エリプソメトリーなど、さまざまな物性評価手法が適用された。その結果 SiO_2 と SiC の接合部分には明らかに性質の異なる SiO_2/SiC 界面中間層が存在するということが明らかとなってきた。この界面中間層の厚さは数 nm 程度といわれており、これは SiO_2/Si 界面には存在しない SiO_2/SiC 界面特有の現象である。この中間層は SiC から SiO_2 に構造が遷移するように存在し、SiC に近いのか SiO_2 に近いのか判明していない。界面中間層には多くの構造欠陥が含まれており、これらのうちの何かが移動度に関連する浅い界面準位として作用していると考えられている。そのような界面準位の起源となりうる欠陥構造としては、炭素クラスター、酸化膜の構造欠陥、シリコンおよび炭素のダングリングボンドなどが提案されているが、界面準位と構造欠陥の関連を完全に説明できるモデルはなく、現在までその解明が待ち望まれている。本研究では、SiO_2/SiC 界面を陽電子ビームで評価し、空孔型欠陥の観点で観察することで、空孔に相当する構造欠陥が存在するか、存在する場合にはその構造や電子準位への相関などを明らかにすることを目的とした。これまでこのような視点で SiO_2/SiC 界面欠陥が評価されたことはない。

3.1.2 酸化膜の形成方法

前章において述べたように、SiC トランジスタとして現在研究の主流となっている SiC-MOSFET の構造は、4H-SiC エピタキシャル基板の熱酸化によって形成される SiO_2 膜上に金属電極を形成したものである。本研究においてもこの構造をもつ試料を作成し、SiO_2/SiC 界面の評価を行った。本章では、試料作成方法の詳細について述べる。

3.1.2.1 基板およびエピタキシャル膜

基板には、米国 CREE 社製の SiC 基板を用いた。基板の伝導型は n 型、ポリタイプは 4H である。結晶の基板サイズは 1 インチ、厚さは 0.3mm である。基盤の不純物濃度は $1\times10^{18}cm^{-3}$ 程度であ

る。更に基板上には8度のオフ角をつけた4H-SiC(0001)面上にCVD法により5ミクロンのエピ膜を成長させた。エピ成長はCREE社によって行われた。エピ膜の伝導型はn型で、ドーパントは窒素である。ドーピング密度はおおよそ $5\times10^{15}cm^{-3}$ である。本研究で使用したエピ膜は、プロダクショングレード(4Hであることが保障されている)と呼ばれる高品質グレードで、マイクロパイプ密度は10～$20cm^{-2}$程度である。これは、本研究遂行時点で最も低密度なグレードに相当する。エピ膜表面には機械研磨あるいは化学研磨による鏡面研磨を施した。

購入したエピ膜つき結晶は2インチ径である。2.2および2.3章で説明したとおり、陽電子ビームの直径は数mmであり、エネルギー制御による数mmの位置ドリフトも考慮して、試料サイズは10mm角に切り出した。その後、犠牲酸化による結晶表面の剥離による洗浄を行った。これはシリコンで行われているRCA洗浄呼ばれる化学物質を使った表面洗浄法や、プラズマオゾン、高温水素ガスなどを使った方法と同様の効果があると報告されている。

1) アセトン溶液中での5分間超音波洗浄、煮沸による脱脂、超純水リンス
2) 加熱濃硫酸中での15分煮沸による表面有機物除去、超純水リンス
3) 王水中での15分煮沸による表面重金属除去および表面化学酸化、超純水リンス
4) 5%フッ酸中での10分間静置による表面酸化物除去、超純水リンス
5) 熱酸化による犠牲酸化。表面に50nmほどの酸化膜を形成することで、25nmほどのSiC結晶を反応させて剥離する。
6) 炉外急速引き出しによる急冷後、工程4による表面酸化膜除去

表面清浄工程の後、直ちに酸化膜形成工程を行う。

3.1.2.2 熱酸化

SiCは熱酸化によりSiO_2膜を形成できるため、Siと同様の工程によりMOSFETを製作できる。SiCの熱酸化は、Siと比較して幾つかの点で異なっている。ひとつは酸化機構である。Siでは酸化時にSiとO_2が反応してSiO_2が形成されるのみであるが、SiCの場合にはSiO_2が形成する過程に加え、Cの燃焼がある。CはCOあるいはCO_2となって酸化膜内を拡散した後、表面から消失すると考えられている。この時、すべてのCが消失するのではなく、一部はSiO_2内や界面に残留すると考えられている。実際に熱酸化膜の二次イオン質量測定(SIMS測定)により数パーセントのCが存在することが確認されている。もう一つの違いは、酸化速度である。シリコンの場合には酸化初期の反応速度はSiとOの反応により律速され膜厚は酸化時間に比例するが、酸化膜厚の増大に伴いOの拡散律速へと変化し、酸化時間の平方根に比例するようになる。SiCの酸化速度変化についてもシリコンと同様であることが報告されている[49]。Cの燃焼および消失という過程が加わるにせよ、酸化によるSiO_2の生成は基本的にはSi同様OとSiの反応およびOの拡散という二つの機構によるものであると解釈可能であり、基本的にはシリコンの酸化プロセスを適用可能である。

本研究においては、乾燥酸素を酸化種に用いるドライ酸化法を利用した。これは、1200度にまで加熱した高温の乾燥酸素雰囲気中で酸化を行う手法である。酸化炉は最高到達温度1200度の電気炉で、内径22mmφ、長さ900mmの溶融石英製の反応管が装備されている。試料は合成石英製のボートに載せ反応管中央に設置され、高温酸素に曝され酸化が進行する。

酸化前には、残留しているガスや水分などを除去するため、アルゴンガスで1100度程度で反応炉の空焼きを行う。次に、反応管の温度を400度程度まで下げた後、アルゴンガスを導入し

たまま試料ボートを反応管中央まで挿入する。その後は酸素ガスを流しながら反応管温度を800度まで15分で上昇させる。さらに、800度で10分保持した後1200度まで15分で上昇させる。ドライ酸化の場合にはこのまま2～3時間放置する。酸化終了時は、試料を反応管から大気中に取り出し急速冷却(クエンチ)する。

酸化後、熱アニールを施す(Post Oxidation Annealing, POA)場合には、酸化炉に乾燥アルゴンを導入し、400～1100度で3時間の加熱を行った。加熱プロファイルは設定温度までの一括上昇とした。アニール時間経過後は炉内に放置し、室温までの自然冷却とした。

3.1.2.3 電気測定による評価法

試料作成後、電気特性の測定を行いSiO_2/SiC界面準位の測定を行った。作成したSiO_2/SiC試料上に金属電極(アルミニウム)を蒸着してMOSキャパシタを形成し、容量-電圧測定(C-V測定)を行った。測定には、高周波容量測定装置により行った。得られたC-Vカーブから実際の界面準位の導出は、理論C-V曲線との比較により行う。界面準位は電荷を捕獲する働きを持つため、C-V曲線を歪ませる働きをする。このひずみ形状やシフト量の変化などから界面に捕獲された電荷量を推定し、準位を計算する。詳細は文献[50]。

3.1.2.4 低速陽電子ビームによる評価法

低速陽電子ビームによるSiO_2/SiC界面の欠陥構造測定の場合には、試料は第2.2章で説明したエネルギー可変陽電子ビーム装置の試料ホルダー先端に導電性両面テープを用いて取り付けた。室温において0.2keVから20.2keVまで陽電子の打ち込みエネルギーを変化させ、高純度ゲルマニウム半導体検出器で消滅ガンマ線のエネルギー分布測定を行うことで、ドップラー幅広がり測定を行った。測定されたエネルギースペクトルより、計算機コードを用いてSパラメータとWパラメータを計算した。Sパラメータのエネルギーウインドウは510.2から511.8keV、Wパラメータのエネルギーウインドウは513.6keVから514.5keVとした。別途、酸化を行っていないSiC試料についても測定を行い、表面の影響を無視できる打ち込みエネルギーの十分に高い領域(15～20keV)のSパラメータ及びWパラメータの平均値を未処理エピタキシャル層のSiCの値として、これを用いてすべてのSパラメータとWパラメータを規格化した。それぞれのスペクトルは、50万～100万カウント蓄積した。

陽電子の消滅サイトの化学状態を詳細に調べるためにCDB測定を行った。測定は打ち込みエネルギーを固定し、2×10^7カウント蓄積することで2次元スペクトルを測定した。これを0mradを中心に対照に折りたたむことにより4×10^7万カウント相当とした。測定後、511keVピークより±60mradの領域でデータを積分した。

パルス陽電子ビームを用いた陽電子寿命測定も行った。測定温度は室温で、ビームエネルギーを固定した状態で500万カウントの計数を蓄積した。装置の時間分解能は260ps程度であった。

3.1.3 低速陽電子ビームを用いた評価

3.1.3.1 ドライ酸化試料の評価

図3.1-1にはドライ酸化法にて作成したSiO_2/SiC構造試料に対し、エネルギー可変低速陽電子ビーム装置を用いて測定したドップラー幅広がり測定の結果を示す。試料は1200度でのドライ酸化にて作成したものである。(a)は縦軸にSパラメータ、横軸に陽電子ビームの打ち込みエ

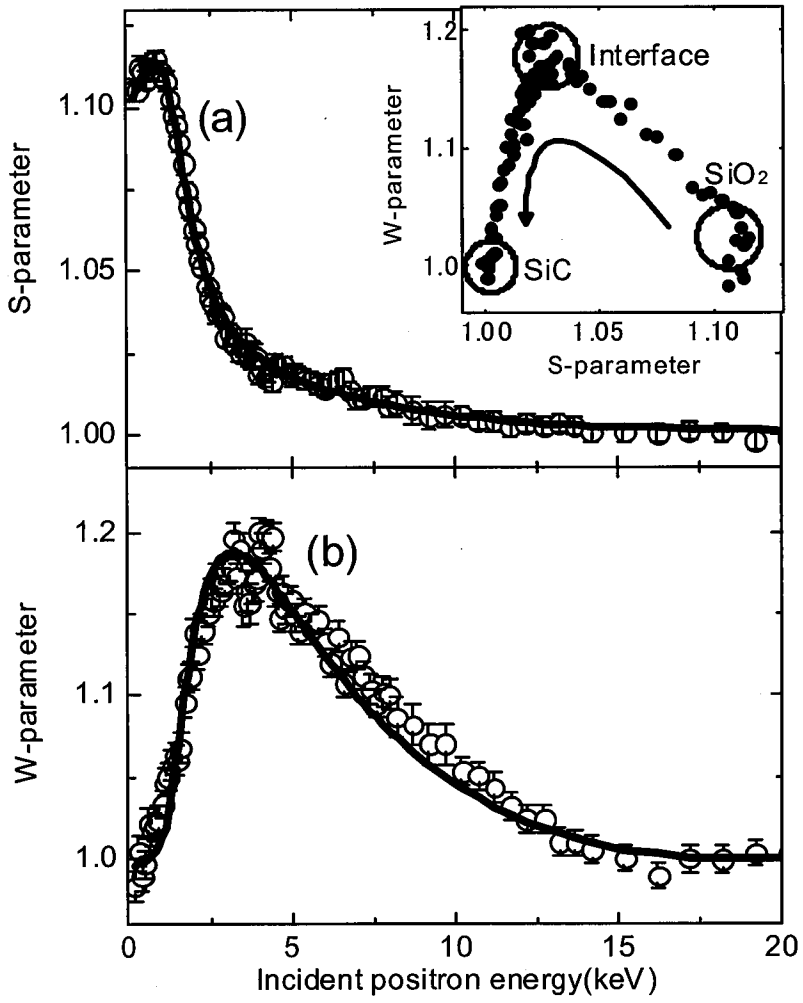


図 3.1-1　ドライ酸化試料に対する(a)S パラメータ、(b)W パラメータの陽電子打ち込みエネルギー)依存性。(a)には S-W プロットをあわせて示す。

ネルギーをプロットした図(S-E プロット)を示す。(b)は同時に測定された W パラメータの打ち込みエネルギー依存性(W-E プロット)である。(c)は S パラメータと W パラメータの相関図(S-W プロット)である。S パラメータ及び W パラメータは別途測定した未処理 SiC 結晶のバルクの値(第 2.2 章)で規格化してある。表面より、打ち込みエネルギーE が増大するにつれ、S パラメータはまず 1keV 付近で増大する。その後減少し、15keV 以上ではほぼ一定の値となる。この 1keV 付近での増大は、およそ 1.1 という規格化 S パラメータの値から SiO_2 層での消滅に対応すると考えられる。また、15keV 以上で一定になる S パラメータは、ほぼ 1 の値となることから、SiC のエピ層での消滅によるものであると考えられる。これらの結果は、平均陽電子打ち込み深さから考えられるうち込み深さと試料構造に矛盾しない。しかしながら、SiO_2 と SiC の中間に当たる 3～10keV の打ち込みエネルギーにおいて、S パラメータは速やかに SiC の値に収束するのではなく、テールを引いているように思われる。これは、W パラメータの変化で明らかとなる。図 3.1-1

(b)に示すように、Wパラメータは E=3keV 付近で増大することより明確である。その後は、Sパラメータの変化と同様、打ち込みエネルギーの増大に伴い、Wパラメータは徐々に SiC の基板の値に近づいていく。これは、3～10keV のエネルギー領域に SiO_2 あるいは SiC とは異なる特性を持つ層が存在していることを示している。この変化を明確にするため、図 3.1-1(c)に示す S-W プロットで説明する。SiC 層は、(S, W) = (1.00, 1.00)となる。これは S パラメータあるいは W パラメータは SiC バルクの値で規格化しているためである。一方で、SiO_2 層は(S, W) =(1.11, 1.03)となる。もし試料に SiO_2 と SiC しかなく、陽電子はこの 2 者のいずれかでのみ消滅するのであれば、S パラメータと W パラメータの鏡面対称性から、S-W プロットはこの二つの点を結ぶ直線状になる。これは打ち込みエネルギーの増大に伴い SiO_2 での消滅割合が減少しその分 SiC での消滅割合が増大することに対応する。しかし、図 3.1-1(c)で明らかなように、S-W は直線状ではなく、(S, W) = (1.03, 1.18)を頂点とするような三角形状となっている。これは、SiO_2 と SiC の間にこの両者とは明らかに異なる性質をもつ層が存在していることを示している。すなわち、これがいわゆる SiO_2/SiC 界面中間層に相当するものであると考えられる。S パラメータと W パラメータの両者は 3keV 以上で徐々に減少している。このことより、界面中間層が試料奥深く(～500nm)にまで広がっているとは物理的により仮定しづらい。しかし W パラメータの増大している領域は 3～10keV と広く、これをそのまま陽電子の平均打ち込み深さと対応させると界面中間層の厚さは数百 nm に渡るということになる。しかしながら、報告されている界面中間層の厚さはせいぜい数 nm 程度である。このような薄い層が表面から 50nm の深さに単に存在していただけの場合、数 keV の陽電子の打ち込み深さプロファイルのボケを考慮すると、陽電子がこの層に集中的にトラップされたとは考えにくい。これは、以下のように説明される。まず SiO_2/SiC 構造においてバンド曲がりが生じたため、内部電界が発生し、結果的に深い領域に打ち込まれた陽電子が SiO_2/SiC 界面に引き戻される現象が発生する。実際に、SiO_2 層と SiC 層の間の SiO_2/SiC 界面で、電子空乏層の形成があることが C-V 測定より明らかになっている。これは、SiO_2/SiC 界面付近あるいは SiO_2 層内に捕獲された固定電子により引き起こされ、つまり外部よりバイアス電位を印加しないでも形成する。すなわち、正の電荷を持つ陽電子にとっては、これが SiC 層から SiO_2 層に向かうドリフト電界として働き、陽電子の界面方向への移動を促したと考えられる。また SiO_2 と SiC の間では、陽電子親和力(アフィニティ)が大幅に異なることが理論計算よりも明らかになっている。陽電子はアフニティの低い物質から高い物質へ移動する。これは鉄中に析出した銅微結晶に陽電子がトラップされることからも実証されている。SiC のアフィニティは-4eV 程度であり、SiO_2 のアフィニティは-11eV である。これより陽電子は SiO_2 層のほうへ大きくは滲出しない。以上の理由により、SiO_2 層に近い SiC 層に打ち込まれた陽電子は、SiO_2/SiC 界面近傍に蓄積することとなる。内部電界とアフィニティの効果だけでは陽電子は単に SiO_2/SiC 界面近傍に蓄積し、S パラメータと W パラメータはその中間の値となるのみであり、結果的に S-E あるいは W-E プロットの形状が変化するのみである。S-W は直線となる。しかし図 3.1-1(c)の通り S-W プロットは変形している。これは同時に、SiO_2/SiC 界面付近には陽電子を強力に捕獲する捕獲中心があることを示している。以上より、陽電子は SiO_2/SiC 界面中間層に対し検出能を持つことが明らかとなった。

この S-E と W-E の形状変化を説明するため、一次元の陽電子拡散を考慮した層状モデルにより解析を行った。ある深さ z における陽電子の存在確率 n(z)は式(2-21)のように与えられる。また、L(z)、D はそれぞれ陽電子の拡散長、陽電子の拡散定数である。いま、系がそれぞれ異なっ

表 3.1-1　ドップラー測定および寿命測定により得られた酸化膜及び SiO_2/SiC 界面の S パラメータおよび寿命成分。

Region	S	W	Δ_i(nm)	L(nm)	$\mathcal{E}$(kV/cm)
		As-oxidized			
SiO_2 surface	1.10±0.005	0.99±0.004			
SiO_2	1.13±0.008	1.00±0.009	45±5	10.6±1.0	
SiO_2-SiC interface	1.02±0.005	1.25±0.01	3.9±3	1.8±0.2	
SiC(depletion)	1.00(fixed)	1.00(fixed)	95±3	221±20	5.4±0.1
SiC(bulk)	1.00(fixed)	1.00(fixed)	Semi-infinite	221±15	
		Postoxidation annealing			
SiO_2 surface	1.10±0.005	0.99±0.004			
SiO_2	1.16±0.011	0.93±0.004	46.8±5	9.6±1.2	
SiO_2-SiC interface	1.02±0.002	1.17±0.008	2.1±2	1.8±0.1	
SiC(depletion)	1.00(fixed)	1.00(fixed)	95±4	221(fixed)	2.73±0.05
SiC(bulk)	1.00(fixed)	1.00(fixed)	Semi-infinite	221(fixed)	

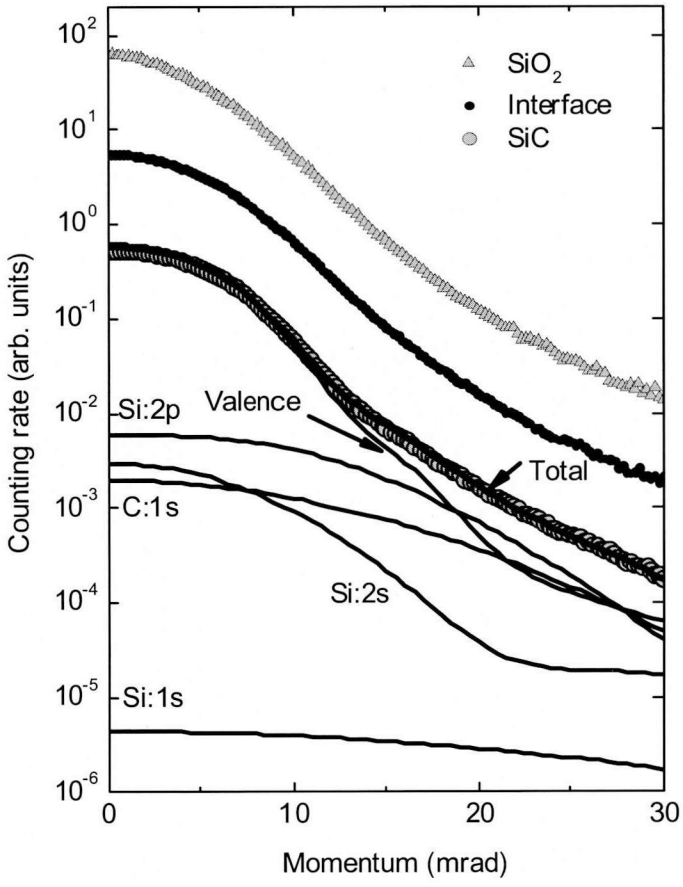


図 3.1-2　　CDB 測定によって得られた運動量分布および計算によって得られた SiC バルクに対する運動量分布。

たSパラメータをもつ独立した複数の薄い層から構成されているとすると、ある打ち込みエネルギーE のとき得られる S パラメータは式(2-22)のようになる。今回のような試料の場合では、SiO_2/SiC 試料の構造は 4 つの層として記述されるべきである。すなわち、SiO_2表面、SiO_2層、SiO_2/SiC 界面中間層、SiC 層である。加えて、SiC 層は電界の存在する空乏層領域と電界の存在しないバルク領域の二つに分割して取り扱う。つまり $j=5$ となる。以上の一次元の拡散方程式を解くことによって、理論S-E と W-E プロットを得ることができる。これを実験結果と比較し、最適なS-EおよびW-E曲線を得ることができる層構造を最小二乗法フィッティングにより求めた。フィッティングパラメータは S_j、W_j、L(z)、E、それぞれの層の厚さΔt である。解析は VEPFIT プログラムによって行った。このような複雑な系において、S-E、W-E の両方を表現できる複数のフィッティングパラメータを一度に求めることは困難である。 そこで、順次段階的にフィッティングを行った。まずL(z)、E、Δt を適当な初期値に固定してS-E を解析し、各層でのSパラメータを求めた。次にこれらの S パラメータを用い、L(z)、E、Δt をフィッティングにより最適化した。この手順を繰り返し、物理的に意味のある値に収まるように最適値を求めた。最後に、L(z)、E、Δt を固定し、W をパラメータとして W-E プロットの最適化を行った。なお層厚さΔt の初期値としては作った試料構造の推定厚さ、S 及び W の初期値は S-E および W-E プロットの該当箇所の値、L の初期値は結晶中での陽電子の拡散距離、E の初期値は C-V 測定から求まったフラットバンド電圧から推定される内部電場を用いている。図 3.1-1(a)および(b)に示す実線は、このようにして求められた最適曲線である。表 3.1-1 には求められたパラメータを示す。この結果より、界面中間層のSパラメータおよびWパラメータはそれぞれ 1.02 および 1.16 となった。これはS-Wプロットより予測された界面領域の値とほぼ一致する。SiO_2層の厚みは45nm となり、予測された試料構造を良く反映するものとなった。界面中間層の厚みとしては 3nm が得られた。これは他の手法で報告されている界面中間層の厚みと無矛盾である。空乏層の厚みは 120nm 程度と、C-V 測定により得られた値と同程度であった。電場強度は、以前に報告されている SiO_2/Si 界面のものよりも強い。これは SiO_2/Si 界面よりも多数の欠陥が SiO_2/SiC 界面に存在していることを示している。SiC 層の拡散長は 221nm となったが、これは典型的な無欠陥結晶の拡散長に相当している。SiO_2層の拡散長は 10nm 程度と短くなるが、これは SiO_2がアモルファス構造であり、多くのマイクロボイドを内包しているため、多数のポジトロニウムが形成するためであると考えられる。界面中間層の拡散長は、他の層と比較して無視できるほど小さい。これは、SiO_2/SiC 界面中間層は陽電子の完全な吸収体としてみなせることを示している。すなわち、界面中間層には陽電子の SiO_2層への拡散を阻む多数の欠陥が存在していることに相当する。 界面中間層があると考えられる 3～4keV の打ち込みエネルギー領域では、陽電子の打ち込みプロファイルのボケは 150～200nm ほどになる。これに対して薄い界面中間層の厚み(3nm)を検出できるのは、界面中間層が陽電子をオールトラップするためであると考えられる。

図 3.1-2 は同じ SiO_2/SiC 構造試料に対して得られた CDB 測定の結果を示す。陽電子の打ち込みエネルギーは、SiO_2層に相当するものとして E=1.8keV、界面に相当するものとして E=3.7keV、SiC のバルクに相当するものとして E=15keV を選択した。横軸には、運動量分布を mrad 単位で表した。0mrad が運動量広がりがゼロすなわち 511keV に相当する。また 1keV の広がりは 3.9mrad に相当する。図には 2.5 章に示した理論計算により得られた SiC の CDB スペクトル(価電子および内殻電子)についても示す。実験により得られた SiC のスペクトルと理論計算により得られたスペクトルは良く一致することが分かる。また、計算により得られた SiC のバルク寿命は 139ps

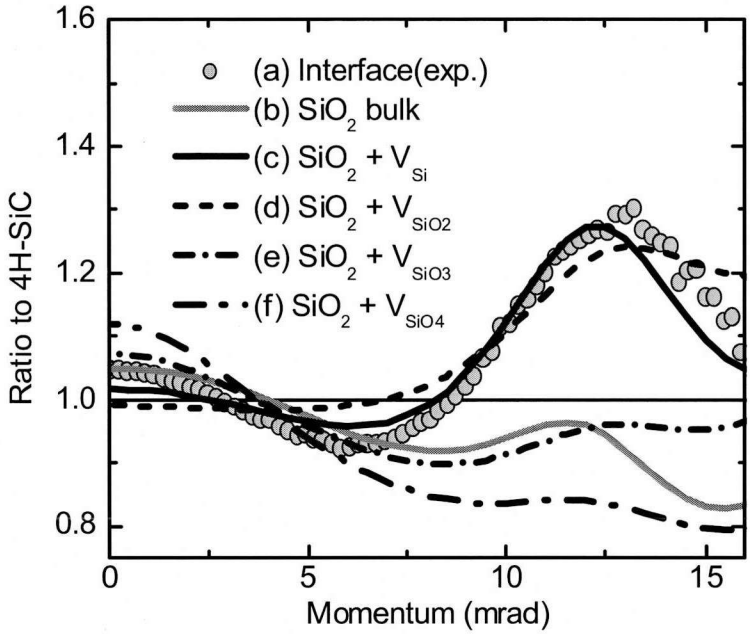


図 3.1-3　測定された E=3.7keV での運動量分布の比率曲線、および第一原理計算によって得られたいくつかの欠陥構造の運動量分布。

であった。これはこれまで報告されている実験値とほぼ同じである。このことからも理論計算の正当性を裏付けることができる。界面中間層の CDB スペクトルにある微細な構造を明確にするため、SiO_2 と界面の CDB スペクトルを SiC のバルクのスペクトルで除したいわゆる比率曲線を作成した。それを図 3.1-3 に示す。もしスペクトルが SiC と同一であれば比率=1 一定となる。p=10～15mrad 付近の強度は 1 よりもかなり大きい値を示した。これは W パラメータが界面中間層で増大する原因となっている。この運動量領域での強度の大幅な増大が、界面中間層の運動量分布の大きな特徴となっている。しかしながら、この領域での CDB 強度の増大は、他の物質においてもしばしば観測される。その原因としては、欠陥などの導入による結晶性の低下による電子構造の並進対称性の崩れ、あるいは特徴的な運動量分布を持つ物質(たとえば酸素)の影響などが考え

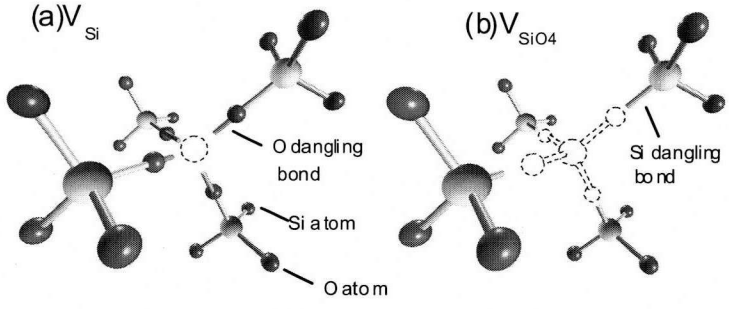


図 3.1-4　　計算に用いた欠陥構造の模式図。(a)Si 空孔、(b)SiO4 空孔。

られる。この原因を究明することが界面中間層の欠陥構造の解明につながると考え、理論計算を用いて運動量分布の解析を行った(後述)。

図 3.1-5 には SiO_2 層、界面中間層、SiC 層について行った陽電子消滅寿命測定により得られた陽電子消滅寿命曲線を示す。各層での打ち込みエネルギーはそれぞれ 0.8keV、3.7keV、15keV である(CDB 測定と同一)。SiO_2 層だけを評価するために、陽電子の打ち込みエネルギーは 0.8keV に設定した。このエネルギーではすべての陽電子は完全に SiO_2 層内に留まる。それぞれの層で測定された陽電子の寿命曲線はすべて異なっていた。これは各層がそれぞれ異なった空隙をもっていることを示す。これらの寿命曲線は $L(t)=\sum_i I_i \exp(-t/\tau_i)/\tau_i$ なる指数減衰する関数により解析した(式(2-17) と同義)。ここで τ_i および I_i は陽電子寿命とその強度である。解析は PATFIT プログラムによって行われた。表 3.1-2 には解析によって得られた寿命値と強度を示す。SiO_2 のような空隙の多い(ポーラス)物質では、ポジトロニウムの消滅による特徴的な寿命成分が観測される。ポジトロニウムは陽電子と電子の束縛状態であるが、スピン平行のオルソポジトロニウム(o-Ps)と、反平行のパラポジトロニウム(p-Ps)が存在する。それぞれの固有の寿命は 142ns および 125ps である。 o-Ps の寿命はマイクロボイドのサイズにより短くなることが知られている[51]。SiO_2 層の解析では、τ_1 を p-Ps の寿命値 125ps に固定して行ったところ、さらに二つの寿命成分を分離することが出来た。一つは τ_2=472ps の成分、もう一つが τ_3=1610ps の長寿命成分である。SiO_2 がこのような 3 成分に分解されることは、以前から報告されている。τ_1 と τ_3 は p-Ps および o-Ps に由来するものである。τ_2 は SiO_2 のネットワーク構造での消滅に由来する成分であると考えられている。一方 SiC 層では寿命成分として 139 ps 単一のもののみが得られた。この寿命はこれまで報告されている SiC 寿命の文献値[52]よく一致する。界面中間層では、τ=451ps の単一の寿命成分のみが得られた。SiC 層で観測された短い寿命成分を持たず、SiO_2 で観測されたような長寿命成分も持たないことから、界面中間層は SiC と SiO_2 の単なる混合成分ではないことが寿命測定の結果からも明らかとなった。界面中間層の寿命は 451ps で、これは SiO_2 層の τ_2 成分と近い値である。このことから、界面中間層の原子構造は SiO_2 層のような多くの空隙を持つ構造であることが類推される。

表 3.1-2　陽電子寿命測定により得られた各試料における寿命成分。

E(keV)	Region	τ_1(ps)	τ_2(ps)	τ_3(ps)	I_1(%)	I_2(%)	I_3(%)
			As-oxidized				
0.8	SiO_2	125(fixed)	472±2	1610±5	20.0±0.2	20.5±0.2	59.5±0.2
3.7	SiO_2-SiC interface		451±1			100	
15	SiC	139±1			100		
			Post-oxidation annealing				
0.8	SiO_2	125(fixed)	486±3	1477±3	19.1±0.2	12.0±0.3	68.9±0.2
3.7	SiO_2 SiC interface		462±1			100	
15	SiC	139±1			100		

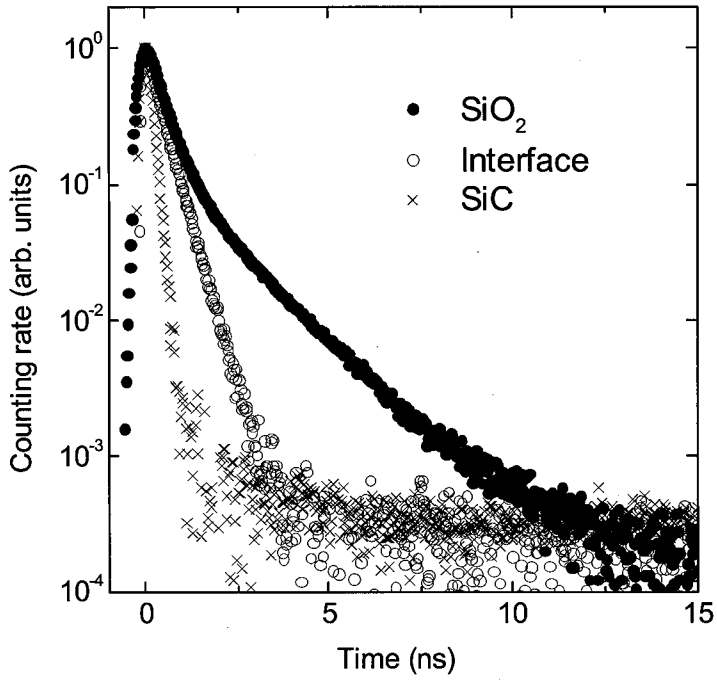


図 3.1-5　SiC 層、SiO_2層及び界面層における陽電子消滅寿命測定の結果。

先に、空乏層に打ち込まれたほとんどの陽電子は内部電界により SiO_2/SiC 界面中間層に向かってドリフトすると論じた。これを寿命測定の結果からも検証する。マコビアン関数による陽電子の打ち込みプロファイルを勘案すると、E=3.7keV では 23%の陽電子が SiC 層に打ち込まれ、6%が SiO_2層に打ち込まれ、残りは界面中間層か SiC の空乏層に打ち込まれる[53]。空乏層に打ち込まれた陽電子が、SiC での寿命(140ps 程度)内にドリフトできる距離は、電場強度から計算すると数μm となる。すなわち、SiC の空乏層中に打ち込まれた陽電子は SiC とは消滅せず、ほとんどが SiO_2/SiC 界面に到達すると考えられる。また 23%の陽電子は SiC のバルクに打ち込まれることになるが、拡散距離は 200nm 以上あると考えられるので、SiC のバルク層に打ち込まれた半分の陽電子は空乏層に向かって拡散していると考えられる。すなわちおよそ 10%程度の陽電子が SiC 内で消滅すると考えられるが、SiC の寿命成分は 140ps と短く(測定系の時間分解能よりも短い)、このような低強度では分離不可能である。また SiO_2層での寿命測定結果をもとにすると、およそ 20%強度がアモルファスネットワークで消滅し、60%が o-Ps となって消滅する。これより SiO_2層へと注入された 6%の陽電子からは、1.2%のアモルファスネットワークの成分と、3.6%程度の長寿命成分が測定されると思われる。アモルファスネットワークの成分は界面の寿命成分と近いため、1.2%の強度は分離不可能であると思われる。また o-Ps の成分は同様に低強度であるため、測定の S/N 比の限界からバックグラウンドより分離できなかったものと考えられる。以上の理由により、451ps の寿命成分は界面中間層に固有の寿命値であるといえる。

SiO_2層において測定された高い S パラメータと低い W パラメータ、および長寿命成分は、それぞれポジトロニウムの消滅によるものであると説明できる。p-Ps の自己消滅の場合、電子と陽電子の束縛状態であるポジトロニウムの運動量分布は、価電子および内殻電子の運動量より小さいため、運動量分布はほぼゼロとみなせる。そのため p-Ps の消滅によって、ドップラー幅広が

りは狭小化し、結果的にSパラメータは上昇する。また第3成分(τ_3=1610ps)の成分は、o-Psのピックオフ消滅によるものである。第2成分(τ_2=472ps)はSiO_2のアモルファスネットワークの空隙構造での消滅である[54-56]

SiO_2/SiC界面中間層においては、SiO_2層の第2成分に近い単一の寿命成分が観測された。これは界面中間層がSiO_2と同様のアモルファスネットワークのような空隙構造を有していることを示している。しかし、SパラメータはSiC中の単一Si空孔程度の低い値しか示さない[52]。界面中間層に特有の増大したWパラメータは、このような小さな空隙によるものとしては解釈できない。このような寿命測定とドップラー幅広がり測定の矛盾する結果を説明するものとして、二つの可能性が考えられる。一つは界面中間層における陽電子の消滅サイトの化学状態すなわち生滅相手の原子が、シリコンとも炭素とも異なっている場合である。酸素の価電子は、そのコンパクトな波動関数から特徴的な高い運動量分布を示す[57-62]ことが以前より知られている。もし陽電子が酸素の価電子と優先的に生滅するのであれば、高い運動量分布がもたらす大きなドップラー幅広がりより、低いSパラメータと高いWパラメータは説明がつく。もう一つの可能性は、第2ブリュアンゾーンの効果によるものである。六方晶の半導体結晶においては、8個の価電子が完全に第2ブリュアンゾーンを占めており、自由陽電子はブロッホ状態にある。それゆえ、ドップラー幅広がり測定においては、この第2ブリュアンゾーンに相当する運動量領域で、不連続な分布が現れることが知られている[62-64]。実際には数mrad程度の検出器のエネルギー分解能がコンボリューションされて測定されるため、この効果は該当運動量領域での強度低下となって観測される。今回測定した試料においても、SiCのCDBスペクトル(図3.1-2)に現れているような、運動量分布の屈曲として観察されている。この効果は完全結晶の場合に最も顕著である。一方陽電子が格子欠陥に捕獲されるような場合には、そこで結晶の並進対称性が失われているため、第2ブリュアンゾーンの効果は薄れがちとなる。運動量分布は連続し、第2ブリュアンゾーン付近での強度低下も見られない。以上のような理由から、ある運動量分布を完全結晶の運動量分布で除した比率曲線を作成した場合には、第2ブリュアンゾーンでの強度増大として観測される。もしWパラメータのエネルギーウインドウをこの領域に設定していた場合には、Wパラメータの増大として観察される。

第2ブリュアンゾーンの効果によるものか、酸素原子の効果によるものかを調べるために、陽電子状態第一原理計算を行った。考えうる欠陥構造における電子運動量分布および陽電子消滅寿命を計算し、実験結果と比較することでこの2者の判別を試みる。まずは結晶構造の崩れたモデルに対し計算を行った。このモデルでp=10～15mradの強度上昇を得ることが出来れば、第2ブリュアンゾーンの効果であることが濃厚となる。まずは、界面中間層の崩れた原子構造として、アモルファスSiO_2構造での陽電子消滅を計算した。これは界面中間層の寿命がSiO_2のτ_2成分に近く、また実際の結晶構造的にも堅牢なSiCと柔軟な熱酸化アモルファスSiO_2の接合面では、柔軟なSiO_2がSiCの結晶構造に合わせる形で遷移層を形成していると考えられるからである。計算手法については2.5章を参照されたい。ここでは計算の用いた原子モデルについて述べる。まずバルク材となる炭化ケイ素については良く知られている単結晶4H-SiCとした。スーパーセル(複数のユニットセルからなる計算の単位となる結晶構造)には48個のSiと48個のCが含まれるものとした。一方、アモルファスSiO_2の結晶構造は一意に確定しておらず、何らかの方式により原子構造そのものを求める必要がある。本研究では、第一原理的分子動力学的手法の一つであるsimulated annealing method法を用いて計算した。ここでは24個のSiと48個のOを

含むβ水晶の周期構造を基本構造とし、セルサイズをアモルファス SiO_2 の密度 2.2 g/cm^3 から計算される 10.48×9.08×11.44Åに調整した後、系の温度を 4000K にして 3ps 保持し、その後 1000 K/ps の冷却速度で 300K まで急冷することにより得られた原子配置をアモルファス SiO_2 構造の原子構造とした。実際の計算には Vienna ab-initio simulation package (VASP) コード[65]を用いた。交換相互作用には、一般化された密度勾配近似(Generalized Gradient Approximation、GGA)を用いた。時間ステップは 1 fs である。得られた原子構造の妥当性を評価するため、平均結合距離を求めたところ、Si-O 結合、Si-Si 結合および O-O 結合がそれぞれ 1.62、3.17、2.62 Åであった。これらの値は他の理論計算や実験結果から報告されている値と良い一致を示した[66]。寿命計算に用いるエンハンスメント因子 $\gamma(\mathbf{r})$ については、4H-SiC に対しては Boroński-Nieminen (BN) 型を、アモルファス SiO_2 構造に対しては Puska 絶縁体型を用いた[67,68]。価電子の波動関数の計算には、公開されている第一原理電子状態計算パッケージ ABINIT4.1.4 コードを用いた[46]。アモルファス SiO_2 構造のバルクおよび 4H-SiC の結晶については、基底波のカットオフエネルギーをそれぞれ 60 and 90 Ryd とした。

以上の原子構造を用いた計算によって得られたアモルファス SiO_2 構造のバルク寿命は、581ps であった。この値は測定された SiO_2 の第 2 成分の寿命値 472ps とおおよそ近い寿命値ではあるが、100ps 以上長くなっている。これはアモルファス SiO_2 中での生滅を考える場合、自由陽電子の消滅のみならずポジトロニウム状態からの消滅も τ_2 成分に寄与すると考えられている[69,70]ため、実験結果を正確に反映する寿命を計算することが困難なためである。運動量分布の比較も同様に行った。アモルファス SiO_2 構造に対して、理論計算によって得られた比率曲線を図 3.1-3 に示す。実験値と比較すると、この構造では p=10～15mrad の領域での強度増大は弱いものであった。この結果より、界面中間層は単なる SiO_2 様のアモルファスネットワークではないことが分かった。以上より、単なる結晶構造の崩れだけでは p=10～15mrad 領域の強度上昇を説明することが出来ず、第 2 ブリュアンゾーンの効果だけが支配的ではないことが明らかとなった。つまり、界面中間層の原子構造として、陽電子と酸素価電子との強い相互作用を考慮する必要があることがわかった。

以上より、実験結果を再現するためには酸素価電子の効果を取り込むことが必要であることがわかった。そこで、各種の欠陥構造を導入し、酸素との消滅割合を増大させるような原子構造での計算を行った。なお SiO_2 内での計算では、寿命値が一致しないことからも明らかなように、本来ポジトロニウム形成の効果を考慮すべきである。しかし陽電子が欠陥に捕獲されているときには、波動関数が収束しているため、ポジトロニウムが生成していないとして計算可能である。加えて、実験結果より界面中間層ではポジトロニウムは生成していないことが分かっている。以上より、実験値と計算値の比較は高い精度で有効である。アモルファス SiO_2 構造で酸素価電子との消滅確率を上昇させるために、シリコン原子が一つ抜けた格子欠陥(V_{si})を有する原子構造での計算を行った。また比較のため、SiO_4 が抜けた構造(V_{sio4})構造についても計算を行った。V_{si} においては、欠陥の周囲は酸素の未結合手(ダングリングボンド)で覆われている。一方 V_{sio4} ではシリコンのダングリングボンドで覆われていることとなる。これらの原子構造の概略図を図 3.1-4 に示す。シリコンダングリングボンドを生成するために単なる O 原子欠陥を使用せず V_{sio4} 構造とした理由は、Vo では陽電子の波動関数はほとんど収束しないためである。欠陥の荷電状態としては中性とした。V_{sio4} 構造での計算を行った場合、p=10～15mrad での強度は弱い。一方で V_{si} の場合には当該領域での強度増大が見られるのみならず、全体的な曲線の形状が良く反映

されたものとなった。また、p=0 近辺での強度は抑制されたものとなった。これは、界面中間層での低いSパラメータを反映するものであると考えられる。以上より、酸素ダングリングボンドが界面中間層に大きく影響することが明らかとなった。

酸素ダングリングボンドの影響を系統的に調べるため、V_{siox}(x=1～3)にの原子構造についても計算を行った。ここでxは減少するほど酸素ダングリングボンド数が減ることになる。その結果、p=10～15mrad 領域の運動量分布の強度は、酸素ダングリングボンドの数が増大するほど増大することが分かった。加えて、V_{si}、V_{sio}、V_{sio2}、V_{sio3}、V_{sio4}にトラップされた場合の陽電子寿命はそれぞれ 469, 484, 486, 740, and 948 ps(絶縁体モデルによる)であることが分かった。この結果からも、V_{si}の寿命は界面中間層の寿命 451ps に対して最も妥当であることが分かる。SiO_2アモルファスネットワーク内では、酸素ダングリングボンドを含む欠陥での陽電子消滅が優先的に起こることを示している。計算されたV_{si}とV_{sio}、V_{sio2}の寿命はバルクの値 581ps より短い。この現象は、V_{si}などの欠陥において酸素価電子との消滅がアモルファス構造の空隙での消滅よりも優先的に起こっていることを示している。陽電子の波動関数が局在化しているところの欠陥での局所的な価電子密度は、バルクのものよりも高い。

以上より、界面中間層の欠陥構造としては、陽電子は酸素ダングリングボンドを伴った空孔型欠陥を検出していることがわかった。これは酸化プロセスが進行する間に形成された不完全酸化物と言えるものある。

3.1.3.2 酸化後熱処理の効果

陽電子によって検出された欠陥構造が、電子準位へ与える影響を明らかにするため、酸化後熱処理(Post oxidation annialing, POA)を施した試料を作成し、陽電子消滅測定を行った。POA

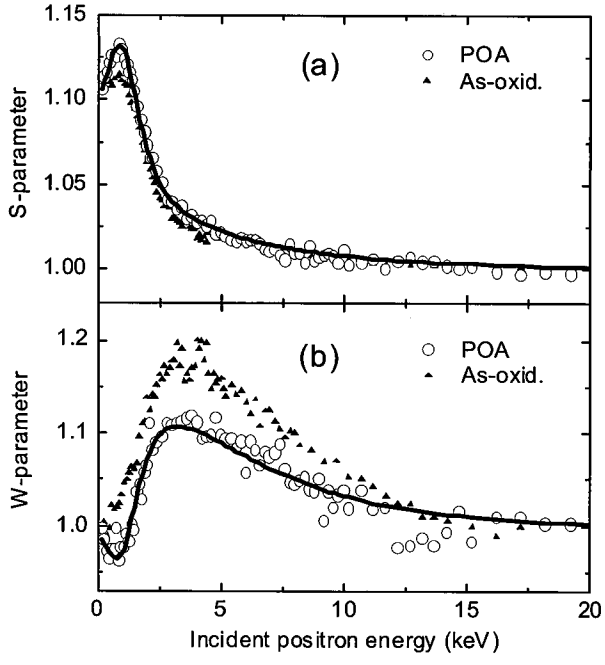


図 3.1-6　POA 処理後に得られた S-E 及び W-E カーブ。

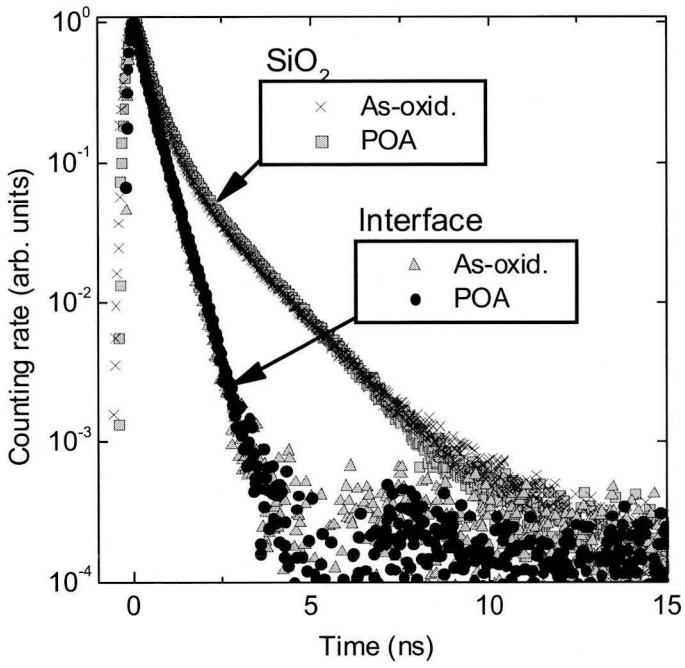


図 3.1-7　界面中間層及び SiO_2 層における POA 処理前後での陽電子寿命の比較。

はドライ酸化法により作成した試料に対し、アルゴンガス雰囲気中で 950 度までの温度で 3 時間加熱して行った。図 3.1-6 にエネルギー可変低速陽電子ビーム装置を用いて測定したドップラー幅広がり測定の結果を示す。前章と同様に VEPFIT コードによる 5 層モデル解析を行い、各層での S パラメータ、W パラメータ、層厚、拡散長などを求めた。その結果は、表 3.1-1 に示してある。また同様に陽電子消滅寿命測定も行った。図 3.1-7 に、POA 処理前後での陽電子寿命の比較を示す。解析結果は表 3.1-2 に示してある。

界面中間層では POA により S パラメータと寿命に大きな変化は見られなかった一方で、W パラメータは顕著に減少した。これは、CDB 測定によって得られた比率曲線からも明らかである。POA 前後での比率曲線の変化を図 3.1-8 に示す。不完全酸化物に起因すると思われる p=10～15mrad 領域の強度が POA により減少していることが分かる。この結果は、界面中間層にある欠陥構造自体は POA により大きく変化しないものの、陽電子の消滅サイトとなる酸素ダングリングボンドの数が大きく減少することを示している。POA は乾燥アルゴン雰囲気中で行われたため、影響は熱によるもののみである。したがって、SiO_2/SiC 界面中間層そのものを除去できるほど大きな構造的変化を促すことは不可能であったと思われる。一方で、酸化が急速に停止したことにより SiO_2 中や SiO_2/SiC 界面近傍に残留した酸素が再び拡散を開始し、SiO_2/SiC 界面中間層中に存在していた不完全酸化物が酸化されたものと考えられる。

POA の効果を明瞭にするため等時焼鈍を行い、W パラメータの変化を起こす酸素ダングリングボンドが、SiO_2/SiC 界面準位を増加させる SiO_2/SiC 界面欠陥と関連しているかを調べた。酸化試料に対し、金属電極を蒸着し MOS 構造を形成し、photo C-V 測定により界面準位密度 N_{it} を決定した。図 3.1-9 に、等時焼鈍を行って得られた W パラメータおよび N_{it} の変化を示す。N_{it} はおよそ 600 度で劇的に減少した。また、W パラメータも同じ温度領域で減少することが観測された。

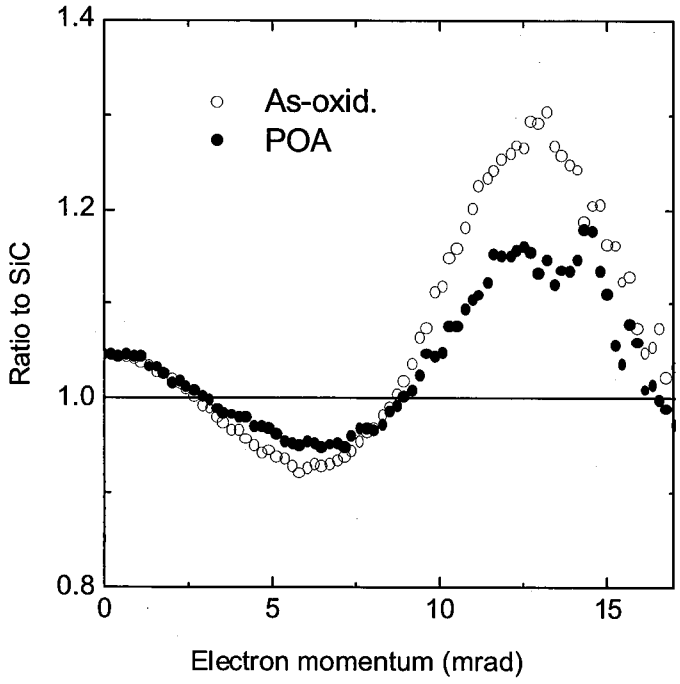


図 3.1-8　POA 処理前後での界面中間層における電子運動量分布の比率曲線の比較。

これは、SiO_2/SiC 界面欠陥の回復が陽電子が消滅する酸素ダングリングボンドの再配置を伴って起こることを示している。

界面準位の発生は、余剰酸素原子によって反応するような、未反応シリコンあるいは未反応のカーボン原子であることが、赤外吸収法(FT-IR)、エリプソメトリー測定、あるいは XPS 測定など他の構造評価手法によって示唆されている。これらの測定手法においては、POA によって SiO_2/SiC 界面中間層に残存している Si ダングリングボンドあるいはサブオキサイドが減少することが報告されている[71-74]。急激な酸化の終了に伴い、界面中間層の生成[75, 76]や未反応酸素原子が凍結されることが報告されている。そのような酸素原子は POA の再加熱により SiO_2/SiC 界面に移動し[77]、サブオキサイドを再酸化すると思われる。また、未反応カーボンはカーボンクラスターの形成の元となる[78]。もしカーボンクラスターが POA より消失(焼失)するのであれば、その後にはマイクロボイドが残されるであろう。しかし、陽電子消滅寿命にはマイクロボイドを示唆するような大きな変化は現れていない。このように、POA によって酸素価電子との陽電子消滅確率の減少は、界面中間層で起こる再酸化プロセスを良く説明できることが分かった。

さらに、SiO_2/SiC 界面準位の低減に大きな効果があるとされている、N_2O ガスを用いた POA の効果についても調べた。POA 温度は 950 度である。W-E カーブを測定した結果を図 3.1-10 に示す。また SiO_2/SiC 界面における陽電子消滅寿命も測定した。C-V 測定からは、N_{it} は As-Oxid. > Ar-POA > N_2O-POA となり N_2O ガスの効果が大きいことが分かっている。これは、加熱に加え窒素原子が SiO_2/SiC 界面準位の低減に効果的であるためであると解釈されている。 一方で、W パラメータおよび陽電子寿命の値は、アルゴン POA に対し大きな変化が見られなかった。これより、陽電子消滅に対する POA の効果は純粋に熱的なもののみであることが分かった。この結果は、ドライ酸化に対する水素燃焼酸化の結果と類似している。すなわち、酸化種の違いによる SiO_2/SiC

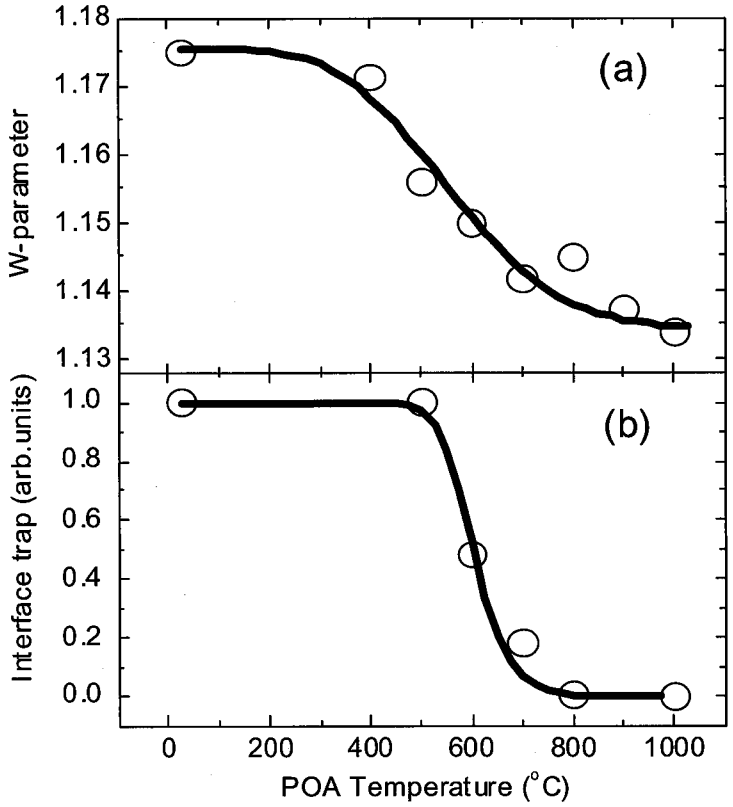


図 3.1-9　(a)電子運動量分布測定における p=10～15mrad 領域の強度変化、および(b)C-V 測定における界面準位量の熱処理温度依存性の比較。

界面準位の低減が界面中間層の W パラメータの減少に寄与しないのと同様、POA のガス種の違いによる SiO_2/SiC 界面準位の低減が界面中間層の W パラメータの減少に寄与しない。このことからも、SiO_2/SiC 界面準位の起源となる物理的な欠陥構造には、今回陽電子消滅法によって検出された酸素ダングリングボンド以外に幾つかの種類があることは明らかである。実際に POA によって p=10～15mrad 領域の影響を完全に除去できるわけではなく、950 度の POA によっても W パラメータは 1 にならない。同様に C-V 測定で現れる界面準位も POA により 1 桁低下するが、依然 $10^{12}cm^{-2}$ 程度残留している。このことより、今回陽電子が検出した界面準位は、酸化直後に残留する欠陥構造の 90%程度を検出しているが、陽電子が検出できない欠陥が依然残留しており、それが界面準位として作用しているとこを示している。例えば、陽電子は SiC 中の C 析出物(つまりカーボンクラスター)に対しては Si 空孔よりも感度がない。このような多種多様な欠陥構造が残留していることが、さまざまな評価手法を用いてもいまだに SiO_2/SiC 界面準位の起源となる欠陥構造を完全に同定できないでいる一因であると考えられる。翻ってデバイスプロセスにおいては、SiO_2/SiC 界面準位の低減にはただ唯一の欠陥構造を封じ込めればよいわけではなく、複数の処理を適用し多角的に SiO_2/SiC 界面準位を低減する必要があることを示している。

3.1.4　まとめ

第 3.1 章では、炭化ケイ素を熱酸化することによって得られる酸化膜 SiO_2/SiC 界面の欠陥評

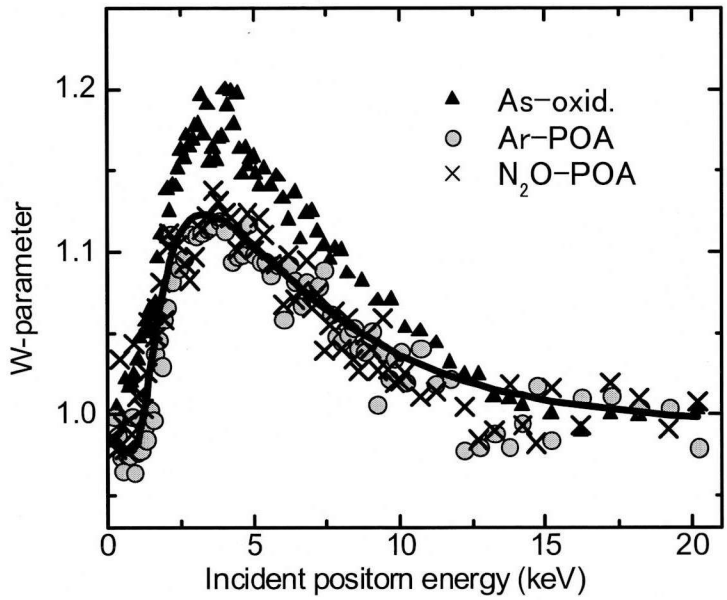


図 3.1-10　Ar および N20 ガスを用いた POA 処理の、界面中間層における電子運動量分布への影響。

価を陽電子消滅法について行った結果について述べた。熱酸化 SiO_2/SiC 界面の評価を低速陽電子ビームを用いて行った結果、SiO_2/SiC 界面には高濃度に構造欠陥を有する 3nm 程度の界面中間層を検出し、第 1 原理計算による欠陥モデル計算との比較から、これが酸素未結合手を含む不完全燃焼物であることを推定した。酸化後熱アニール挙動が電子準位のアニール挙動と酷似していることを見出し、このことから、電子準位の起源として、それまで着目されていなかった酸素原子の孤立電子対を提案するにいたった。これらの結果は、SiC デバイスの開発者や SiC 表面酸化過程の研究者に対し、酸素原子の界面準位に与える寄与に関する情報として提供した。

3.2　ステンレス鋼の応力腐食割れ亀裂の評価

本研究では、陽電子マイクロビームをステンレスの応力腐食割れの評価に用いた。応力腐食割れ(SCC)は、腐食性の環境におかれた金属材料に引張応力が作用して生ずる割れ現象であり、材料表面の酸化皮膜の保護性が局所的に失われることにより発生する。SCC の発生には、材料・環境・応力という 3 要因が必要である。原子炉材料においては溶接熱影響による材料の鋭敏化、高溶存酸素の水環境、溶接残留応力の 3 要因が合致し、SCC の発生を促した。本来、ステンレス鋼は耐食性に優れ、容易には腐食されない。ステンレスの耐食性は、ステンレスに含有されているクロム(Cr)が鉄よりも酸化されやすいために、ステンレス表面にクロム酸化物が生じ、これが不働態皮膜となり鉄の腐食を阻止することで発揮されている。不働態皮膜は、ステンレス鋼中に13%程度以上のクロムを含む場合に、安定的に生成すると言われている。代表的なステンレス鋼である SUS304 は、18%クロム、8%ニッケルを鉄に配合し製作されている。さらに、安定した耐食性の確保には、クロム濃度だけでなくその存在状態も重要な要因となる。ステンレス鋼は市販時にクロムを金属内に均一に分布させるために、一般に溶体化処理(高温から急冷する熱処理)を行った状態となっている。この状態では、14%から 16%程度のクロムが金属内に分布すると言われている。しかしながら、ステンレス鋼においては、鋭敏化と呼ばれる熱影響現象が存在する。これはステンレス鋼が、材料として成分に偏りが生ずる場合や不適切な熱処理を受けた場合に生ずる耐食性の劣化現象である。鋭敏化は、不適切な熱履歴等により金属内の結晶粒界に沿って、クロム欠乏部(クロム濃度が 13%以下となる部分)が生成する現象である。これは、不純物である炭素が結晶粒界に存在し、不適切な熱履歴等によりクロムを含む炭化物($Cr_{23}C_6$)が粒界に生成、成長するため周囲のクロムを集めてしまうために起こるといわれている。ステンレス鋼を溶接する場合、溶接部位においては高温で溶融しているためにそのような鋭敏化温度域とはならないが、溶接部位の周辺(熱影響部)においては鋭敏化が生じる。そのため、溶接熱影響部では結晶粒界にクロム炭化物が生成しやすくなり、これが SCC 発生の主要因と考えられている。すなわち、クロム炭化物が析出することにより、部分的にクロム濃度が低下した領域が発生し(クロム欠乏層)、ステンレスに耐食性を持たせる安定な不導体膜形成ができなくなり、腐食が進行する。このように、ステンレス鋼の炭素含有量が高いほど、炭化クロム析出が促進される結果、SCC が発生しやすいとの洞察が生まれた。この結果、低炭素ステンレス鋼(316L 及び 316 LC)が開発された。これにより原子炉材料での SCC の発生は大部分が抑制されるに至った。

しかし、このような SCC 対策を施した低炭素ステンレス鋼においても SCC が発生することが1994 年頃から海外で報告され始めた[79]。日本でも 2001 年以降に BWR 炉心シュラウドや再循環系配管の溶接部近傍で報告されている[80]。その後より現在にわたって、発生メカニズムや亀裂進展メカニズムの解明に向けて、さまざまな機関により鋭意研究が進められている。この低炭素ステンレス鋼の SCC の腐食および破壊の様相は、従来型ステンレス鋼の SCC と大きく異なっていることがわかっている。まず、SCC の発生は、溶接等による熱影響部ではなく、機械加工部において生じている。さらに、従来の SUS304 材のような粒界クロム欠乏なども認められない。SCC 発生の応力要因としては溶接や加工による引張残留応力、環境要因としては溶存酸素や過酸化水素の存在する水環境が挙げられる。加速試験では、強い冷間加工を受けたステンレス鋼で SCC の発生が確認されており、き裂進展試験では、鋭敏化 304 ステンレス鋼よりは進展速度が低いも

ののSCCが進展することが報告されている[81]。このようなSCCのメカニズムは解明されていない。

原子炉の長期にわたる健全性を確保するためには、この低炭素ステンレス鋼のSCC発生および亀裂進展メカニズムを解明する必要がある。もっとも直接的な方法としては、原子炉実機で用いられている材料を用い、実機同様の環境下に曝した試験片を詳細に調べることが望ましい。しかしながら、そのような材料はもともと高い耐食性を持つことから、実用的な時間スケールで有効な結果を得ることは困難である。そこで、SCCそのものの特性に立ち返り、亀裂を詳細に解明しようという機運が高まり、原子レベルの分解能を持つ評価手法を駆使し、これまでよりも微細な構造変化を捉える亀裂研究が進められている。

陽電子消滅法は、空孔型の格子欠陥を非破壊かつ高感度に検出することが可能な物性評価手法である。これは物質中に打ち込まれた陽電子は自ら空孔を探し出し、そこにとどまる性質を持つことを利用している。すなわち陽電子の挙動そのものがナノプローブとして作用するといえる。これまでも金属、半導体、絶縁体、高分子など多岐にわたる材料に適用され、空孔型欠陥の検出や欠陥構造の観察に用いられてきた。亀裂の発生は材料劣化の一現象であり、材料の劣化に先立ち微細な格子欠陥が導入されることは想像に難くない。陽電子消滅法を亀裂先端部に適用し、空孔型欠陥の発生と亀裂進展の相関を調べることで、材料劣化の機構解明への寄与が期待できる。しかしこれまでは陽電子を選択領域にのみ打ち込む技術が不完全であったため、亀裂先端などの微小領域の評価に使用されたことはほとんどなかった。本研究で開発した陽電子マイクロビームを用いることで、これまで測定できなかった亀裂先端部での空孔型欠陥の評価が可能となった。そこで、空孔型欠陥が重要な役割を果たす新たな亀裂進展理論として提唱されているタイトクラック理論を検証すること、もし空孔が存在する場合にはその物理的構造や挙動、導入要因の解明を目的として、亀裂周辺の空孔型欠陥の分布測定を行った。評価対象としては実機の低炭素ステンレス材の劣化評価が重要であるが、これまで陽電子消滅法がステンレスの劣化評価にほとんど用いられてこなかったため基礎データがほぼ皆無であること、また先に述べたようにSCCの特性そのものの評価の機運が高まっていることなどから、本研究においては研究実績が豊富な通常炭素濃度のステンレス材を用い、応力腐食割れ試料の亀裂部位の欠陥評価を行うこととした。このような陽電子マイクロビームを用いた研究は過去になされておらず、特に欠陥面内分布を取得できることは大きな強みである。また、亀裂と欠陥の関与を詳細に調べるために、応力印加下その場測定法を開発し、空孔の導入の様子を仔細に調べた。

3.2.1 背景

SCCは、前述したように腐食性の環境におかれた金属材料に引張応力が作用して生ずる割れ加速現象である。ステンレス鋼に発生した粒界応力腐食割れ(IGSCC)は、その名の通り粒界を進展していくが[82-86]、これには粒界のすべりが影響すると考えられている。しかしながら、SCCの原因としては溶接や冷間加工による引張残留応力、溶存酸素や過酸化水素の存在する水環境、放射線の影響が挙げられ、さまざまな破壊モデルが提唱されているが、完全に解明されてはいない。これは、発生要因が複雑であること、ステンレス鋼は本来的に破壊しにくい材料であり加速試験が困難であることなどによる。また研究対象となる部位は、材料表面から結晶粒界、割れ近傍、金属母材まで多岐に渡っている。そのなかでも、特に亀裂近傍の解析が重要と思われる。近年、分析透過電子顕微鏡による超高倍率観測より、nm オーダーの狭幅亀裂(タイトクラック)が

発見され[87]、今まで見ることの出来なかったミクロな構造が明らかとなり、SCC への新しい考え方が展開されつつある。そこで透過電子顕微鏡観察、結晶方位解析、原子間力顕微鏡、超微小硬さ解析などが行われてきた。これらの評価法に加え、新たな視点から材料を解析する方法として空孔型欠陥を高感度に検出できる陽電子消滅法を適用することが亀裂の最先端の劣化解析に有効であると考えられる。そのような測定には、陽電子マイクロビームが好適である。

本研究では、陽電子マイクロビームを活用し、ステンレス鋼の劣化最初期過程における格子欠陥の検出と評価を通じて、空孔型欠陥が亀裂の発生および進展に与える影響を明らかにすることを目的とする。陽電子消滅法が得意とする空孔型欠陥は、従来の電顕観察では検出しにくい欠陥構造であるため、これまで精力的に評価されているとはいえない。しかし、亀裂の最先端部に空孔が存在しうることは、タイトクラックの理論的解析から予測されている。しかしながら、タイトクラック理論を実証できるような原子空孔の評価手法はこれまでなく、亀裂先端部での金属原子の異常拡散などから推察されるに過ぎなかった。陽電子マイクロビームを用いると、空孔の直接検出が可能になり、タイトクラック理論の進展に大きく寄与すると考えれる。

また、タイトクラック理論においては、原子空孔の集積が亀裂進展に寄与する可能性を論じてはいるものの、肝心の原子空孔の発生要因や振る舞いについては不明のままである。原子空孔の発生要因については、いくつかの候補が挙げられている。SCC は、単純に転位線の蓄積から破壊に至るような場合と異なり、材料的変質に加え腐食という化学的作用が必要である。そこでまずは化学的要因として、亀裂最先端部での特定金属の優先的溶出(アニオン引き抜き反応)、表面酸化による金属イオンの拡散などが挙げられている。また亀裂発生により最先端にはひずみが生じる。これらが原因となり空孔型欠陥が発生しているという物理的要因もある。これらには、塑性変形、転位の運動による残留、冷間加工時に導入された残留物などが挙げられる。そこで、本研究では、陽電子マイクロビームを用いて亀裂最先端部での原子空孔の振る舞いを観察し、亀裂の進展過程に対する空孔型欠陥の発生・分布状況を観察することで基本的な亀裂メカニズムの解明を試みる。

3.2.2 応力腐食割れ亀裂断面試料の評価

応力腐食割れ亀裂先端部での原子空孔の集積が起こりうるかどうかを調べるために、まずは単純な SUS304 を用いて SCC を誘発させた試料の陽電子消滅測定を行った。試料は、通常のブロック状の引張試験片を原子炉環境を模擬した温度 288℃、溶存酸素 8ppm の水中において、定荷重を印加させ亀裂を誘発させたものである[88]。亀裂先端部の応力は、20-23Mpa$\sqrt{m}$ と見積もられる。これを、陽電子観察に適した 10×10×1mm 程度のサイズに切り出して表面を機械研磨および電界研磨したものである。図 3.2-1 には試料の光学顕微鏡像および電子顕微鏡像を示す。幅の広い部分は、放電加工機により加工したノッチであるが、幅の狭い部分は、亀裂を起こす前段階として形成した予亀裂部分である。それに続く細線が SCC により亀裂を生じた部位である。疲労劣化した金属試料では、材料に大きな変化はなく、亀裂は直線状に伸びる。一方、SCC 試料では多数の粒界が見られ亀裂は粒界に沿って Y 字型に分岐する。これは SCC に特有の亀裂であることから、これが SCC によるものであると確認できる。

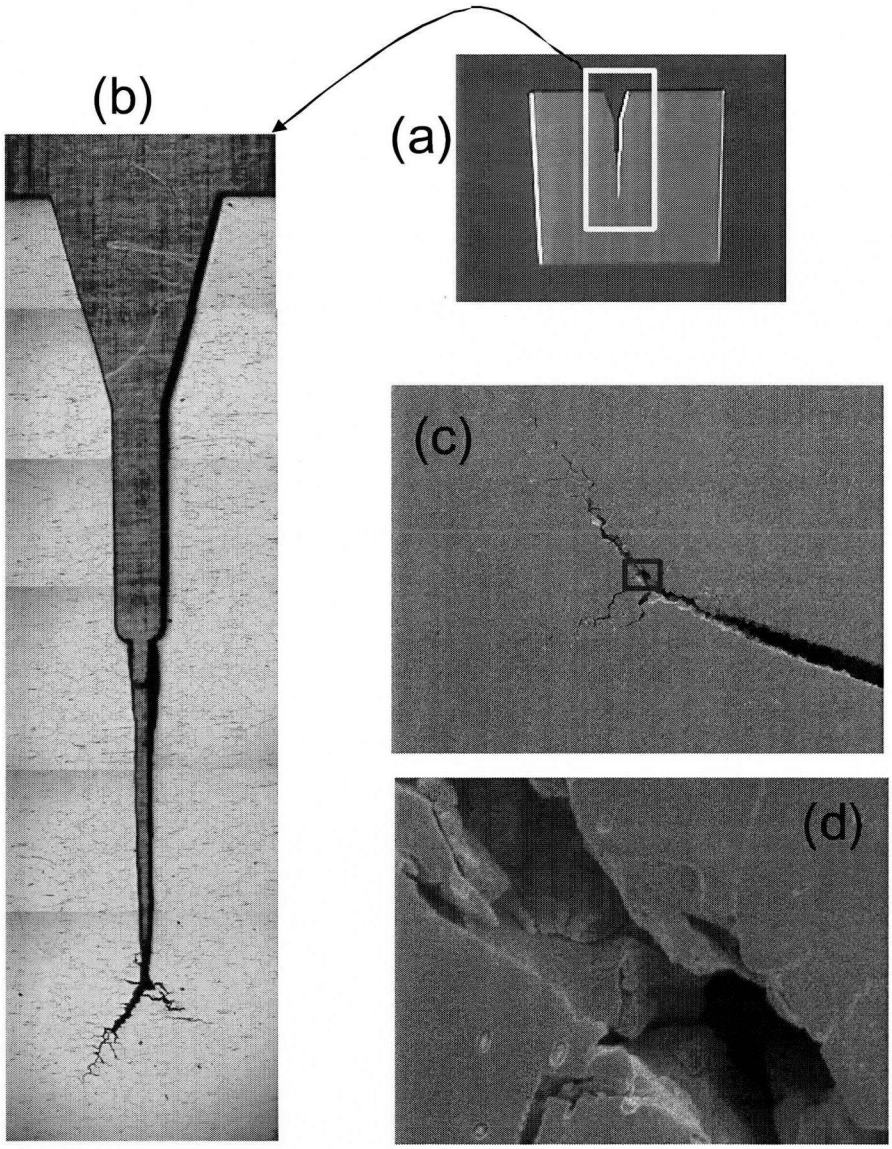


図 3.2-1　SCC 亀裂を誘発させた SUS304 試料の光学顕微鏡像および電子顕微鏡像

図 3.2-2 はこの試料の S パラメータの二次元分布測定を行った結果を示す。亀裂末端部分に対し、S パラメータの二次元分布測定を行った。走査領域は 2700×1900 μm、ステップは 100 μm、一点当たり 3.6 万カウント蓄積した。また図には走査したのと同じ領域で撮影した光学顕微鏡像を重ねたものも示す。S パラメータは亀裂上では大きく変化していないが、亀裂の先端よりも離れた位置で上昇していることがわかる。これは、亀裂進展に先立ち、原子空孔様の欠陥が導入されていることを示している。亀裂の発生前に空孔型欠陥が導入されうるというのは一般的に考えられる事象である[89]が、この結果は、複雑な亀裂進展メカニズムを持つステンレスの応力腐食割れにおいても、亀裂の進展には空孔型の欠陥が寄与していることを示した世界で初めての結果である。ここでみられた S パラメータの変化は 1.01 程度と単空孔レベルの大きさであり、空孔

集合体のような巨大な欠陥ではないと推察できる。以上の結果は、明確な亀裂が発生する前に空孔型欠陥の発生が前駆現象として起こることを示しており、陽電子測定が光学的な測定では判別できない情報を与えていると思われる[90]。鉄中の単一原子空孔は室温以下で移動可能であり、母相よりもオーバーサイズの Cr と結合して安定化すると考えられている[86]。熱鋭敏化度が低い場合は、母材中には Cr が一様に存在する。一方、熱鋭敏化度が高い場合は、Cr 炭化物が形成されるため Cr 欠乏が生じる。このため、熱鋭敏化度が高い材料中ではより多くの単一原子空孔が粒界に集まり、結果として亀裂発生が助長されるものと推測される。

欠陥構造をさらに詳細に調べるため、亀裂先端部において S パラメータが上昇した部位での消滅ガンマ線のエネルギー分布を詳細に測定し、第一原理計算による格子欠陥モデルの理論値と比較した。計算手法は、第 2.5 章で開発し、第 3 章で用いたものと同じである。消滅ガンマ線のエネルギー分布測定結果および理論計算の結果を図 3.2-3 に重ねて示す。スーパーセルとして鉄原子 3×3×3 の原子モデルを用いた。これに V1、V2、V3、V5、V9(それぞれ鉄原子を 1～9 個抜いたもの)の欠陥構造を導入した。この欠陥モデルに対し、第一原理計算により電子状態を決定した後、陽電子の波動関数を重ね合わせることにより陽電子状態を計算し、運動量分布を求めた。見易さを向上させるため、求められた欠陥の運動量分布は完全結晶の運動量分布で除した比率曲線とした。

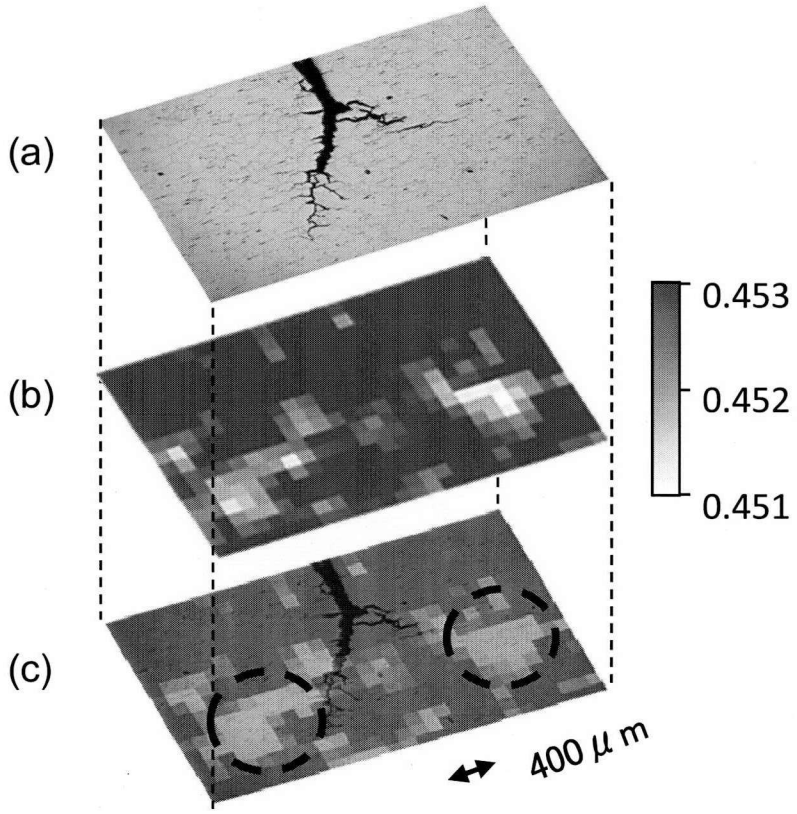


図 3.2-2　S パラメータの二次元分布測定を行った結果。(a)応力腐食割れを生じたステンレス材の亀裂先端部分の光学顕微鏡像。(b)対応する領域での S パラメータ分布。(c)両者を重ね合わせたもの。

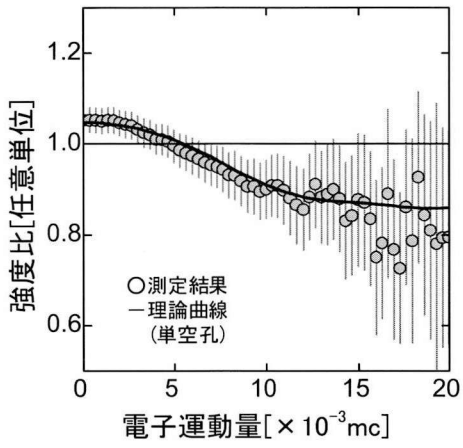


図 3.2-3　欠陥蓄積領域における電子運動量分布測定結果と、第一原理計算による単空孔欠陥モデル計算結果との比較。

計算で求められた比率曲線と実験により得られた比率曲線を比較した結果、実験結果を最もよく再現する欠陥モデルは V1(単空孔)であった。V5 や V9 といったような、欠陥が複数連結したクラスター構造とは明らかに一致しない。以上より、亀裂先端部における欠陥は単空孔程度のサイズを持つ微細な欠陥であることが明らかとなった。これらの微細な欠陥は通常の光学顕微鏡観察や電子顕微鏡による観察では検出できない。

このように、亀裂と空孔には関係があることが明らかとなった。しかしながら、すでに亀裂の導入された試料の断面観察では、同一亀裂に対してその進展を連続して追跡観測することが出来ないため、空孔の導入要因を探求することは難しい。そこで、次節に述べるような応力印加下その場亀裂連続進展観察手法を開発した。

3.2.3　応力印加下その場測定法による亀裂先端部の評価

前節で述べたように、通常のブロック状の引張試験片を切り出した SCC 亀裂先端試料に対して陽電子マイクロビームを適用したところ、亀裂の先端よりも先に空孔濃度が上昇する部位があることが発見され、亀裂進展に先立った欠陥導入があることを見出した。これらの欠陥は、き裂進展に対して先行核の役割を果たしていると類推される。しかしながら、先行核としての役割を明確に解明し、空孔発生が亀裂に対して直接的に寄与することをより明確にするためには、従来のような試料作成法では不十分である。なぜなら、亀裂先端に空孔が分布していることが検出されたとしても、その試料に対し継続的に腐食試験を行い、空孔が亀裂進展に先行核としての役割を果たすかどうかを知ることがもはや不可能であるためである。そのため、観測された欠陥が亀裂進展に先立って導入されるものなのか、あるいは亀裂が導入したから誘起されて存在しているものなのかを区別することができない。これは亀裂の進展と空孔の関係を論ずる上で重要な問題である。この状態を打破するためには、亀裂を進展させながらそのまわりの空孔の分布を測定する必要がある。そこで、試料に薄片化したステンレスを用い、引張応力を連続的に印加された状態を保持[91, 92]し、腐食環境に曝露させてのき裂進展と、亀裂周りの観察を交互に行えるような、その場観察を開発する必要がある。これにより亀裂の進展に対する空孔の寄与を亀裂の発生時系

列に沿って知ることができるためその影響を明確にすることが出来るばかりでなく、亀裂が発生している状況に限りなく近い現実的な条件設定が可能である(すなわち、亀裂が発生したあとに応力を解除し、必要部分だけを切り出して観測に供するという作業が不要となる)。空孔は亀裂先端で発生し、ある位置に集積することが予想されるが、その発生要因と集積過程を連続的に追跡することで、タイトクラック理論で予測されているような空孔の発生を確認することができる。

3.2.3.1 応力印加その場測定用治具の開発

本研究では、連続したSCC亀裂進展および亀裂観察のために、ステンレスに引っ張り応力を印加し続け、交互に腐食環境曝露および測定に供することができるような応力印加その場測定用治具を開発した。形状や機能は陽電子マイクロビーム測定に最適化されている。試料は厚さ 20～50μmのステンレス薄膜を対象とした。観察する試料エリアとして数ミリ角程度を確保し、亀裂が進展していく様子を連続的に測定できるようにした。試料はネジ止めによる圧着で両端をそれぞれ別のホルダーに固定する。二つのホルダーは、スライドするガイドに沿ってステンレス薄膜の引っ張り方向に移動することができる。二つのホルダーの間をネジで押すことにより、ステンレス薄膜に引っ張り応力を印加する。治具全体のサイズは、陽電子マイクロビーム測定装置の試料ステージのサイズから、30mm 四方程度までに収目無ければならない。また陽電子の消滅ガンマ線計測において計数率を確保するためには試料から検出器までの距離を極力短くしなければならないため、試料とホルダー底面の距離を短く取れるような掘り込み構造とした。図 3.2-4に開発したホルダーの概略図と外観を示す。

引っ張り応力はネジ推力を利用する。試料に実際に印加される応力は、ネジの回転トルクからを見積もることが可能である。図3.2-5に印加応力の換算方法の概略を示す。試料は両端がホルダーに固定され、一方は固定とし、もう一方は可動である。固定ホルダーと可動ホルダーはガイドピンによって並行にスライドするので、ネジの回転による推力が固定ホルダーと可動ホルダーの間に引っ張り応力を発生させる。ネジの推力Qは、ネジに与える回転力Tを用いて

$$Q = \frac{2T}{D\tan(\alpha+\theta)}$$

とあらわされる。ここで、αとθは、

$$\tan\theta = \frac{\mu}{\cos\beta}$$

$$\tan\alpha = \frac{P}{\pi D}$$

であらわされる角度である。Pはネジのピッチ、Dはネジ有効径であり、αはネジのジオメトリそのものをあらわす。一方でμは金属の動摩擦係数、βはネジ頂角であり、ネジが推進するときの摩擦の効果を角度に換算したものである。P、D、βは使用するネジが決まると決定できる。μは金属の場合一般的に0.2～0.3程度である。この様にして求まった推力Qを、試料の断面積Aで除することにより試料に印加される応力を決定できる。実際に、ステンレスの破壊応力(500～1000MPa)に対し、M4ネジでは50-100kgf-cm程度の回転トルクを与えることに相当することが計算により分かるが、ほぼこの程度の回転トルクで試料は破断する。また応力腐食割れに必要な

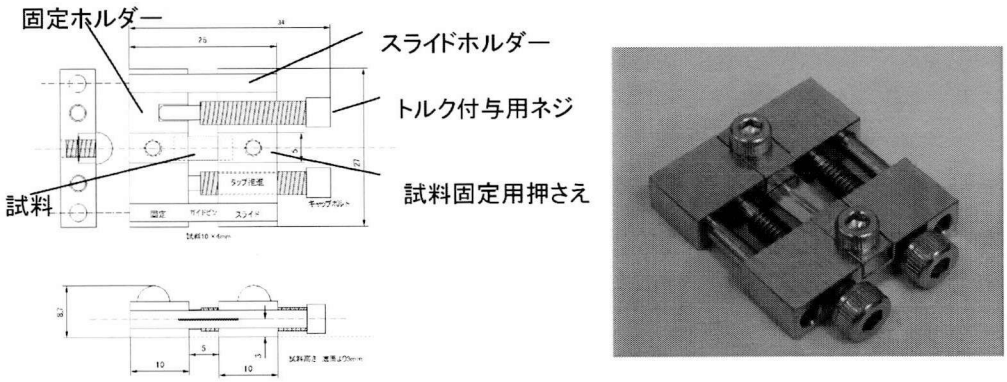


図 3.2-4　新たに開発した応力印加ホルダー概略図及び外観図。

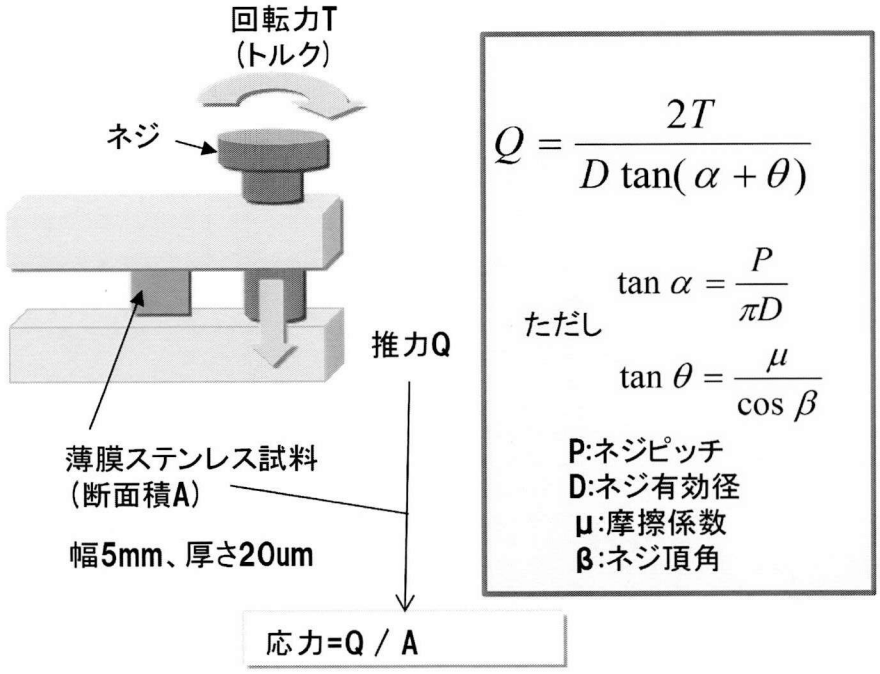


図 3.2-5　ネジの回転力による試料への応力印加およびその換算式。ステンレスの破壊応力(500～1000MPa)に対し、M4 ネジで 50～100kgf-cm に相当。また応力腐食割れに必要な応力(～100MPa) は、十分印加可能。

応力は 100～300MPa 程度と見積もられているが、この応力印加ホルダーで十分印加可能であることが分かる。

3.2.3.2　試料作成

前章で開発した応力印加その場測定法を用いて、実際にステンレス薄膜試料を使用した応力印加

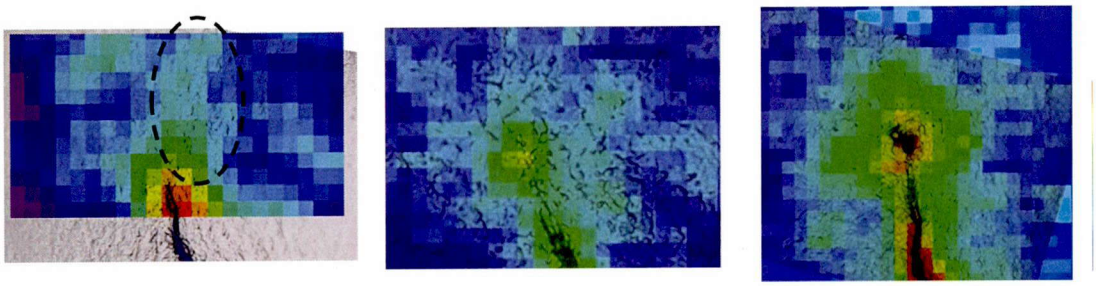


図 3.2-6　試料に熱鋭敏化 SUS304 を用いた場合の、腐食環境にさらしながら亀裂の進展状態を繰り返し観察した結果。左から腐食前、腐食時間 24 時間、腐食時間 100 時間のものである。光学顕微鏡写真と S パラメータ分布を重ね合わせてある。S パラメータ分布の 1 ピクセルは 50 ミクロン。

下腐食進展および連続観察試験を行うための試料を作成した。試料は市販のステンレス 304 材と 316L 材(厚さ 20 ミクロン、10×5mm)である。試料は適切な形に整形した後、アセトン中での超音波洗浄による脱脂、超純水によるリンスの後、加熱リン酸溶液中で電解研磨を行った。表面には金属光沢が見られた。

材料耐食性の調整は、熱処理による溶体化処理および熱鋭敏化処理で行った。溶体化処理は、ステンレス試料を超高真空ポンプを装備した石英ガラス管に収めた後、真空中で 1150 度に加熱し、2 時間保持した後、石英管ごと冷水につけてクエンチすることで実施した。熱鋭敏化処理は、溶体化処理を施した試料に対し、650 度に加熱した後 24 時間程度保持し、炉冷とした。予き裂は放電加工機あるいは金属加工用鋏で試料中央付近に切れ込みを入れることで行った。試料両端

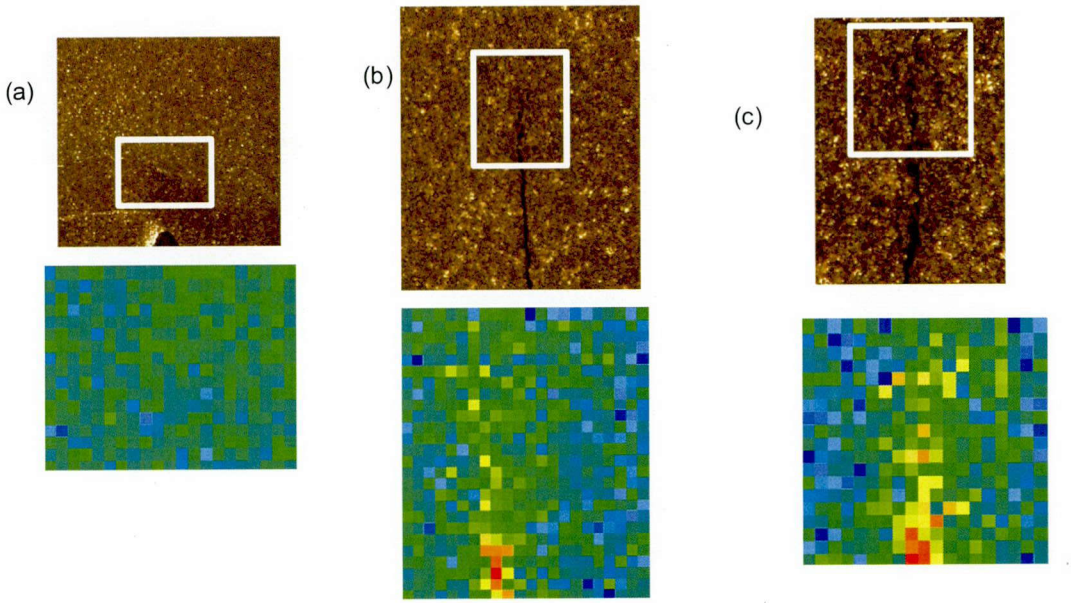


図 3.2-7　試料に熱鋭敏化した SUS316L を用いた場合の試験結果。(a)が亀裂進展前、(b)が 100 時間、(c)が 190 時間のものである。上は光学顕微鏡像、下は枠内を陽電子マイクロビームで走査した S パラメータ分布。走査エリア(横)は 800 ミクロン。

を応力印加ホルダーに固定し、テンションナットにより引張応力を試料に与えたまま、腐食環境に曝露し亀裂を進展させた。本試験では、腐食環境としてはJIS G0576に規定された沸騰塩化マグネシウム溶液を用いた加速試験とした。試料は、応力印加状態のまま光学顕微鏡による表面顕微観察あるいは陽電子マイクロビームによる亀裂観察に用いた。

3.2.3.3 応力印加下ステンレス鋼の亀裂先端部における空孔分布測定

図3.2-6には試料に熱鋭敏化SUS304を用いて、予き裂を入れた試料をホルダーにセットし、300MPaの引張応力をかけ、腐食環境にさらしながら亀裂の進展状態を繰り返し観察した結果を示す。亀裂周りを陽電子マイクロビームで走査して得られたSパラメータ分布に光学顕微鏡像を重ねたものである。スキャンステップは50μmで、走査エリアはおよそ900um四方である。一点あたりの蓄積カウント数はおおよそ10000カウントである。(a)は予き裂のみ導入し、腐食はまだ行っていない状態である。亀裂の先端よりも少し離れた部位でSパラメータが局所的に上昇している部分が存在することが確認された。このSパラメータの上昇はおよそ1.01程度と、小さいものであった。腐食を行わないでもSパラメータが上昇することから、これは応力印加によって導入された格子ひずみあるいは転位導入に起因する欠陥であると考えられる。Sパラメータが上昇している領域は亀裂の先端の延長上に位置しているように見られる。もし亀裂の進展が空孔の存在によって影響されているのであれば、このSパラメータ上昇領域は亀裂の進展方向を予測しているものと考えられる。なお、亀裂の真上でSパラメータが大きく上昇しているのは、測定上の都合である(試料は薄膜なので、亀裂の真上では陽電子は試料を通り抜けて、背面の試料ホルダーで消滅する。試料ホルダーはアルミニウム製であり、アルミニウムのSパラメータは0.5程度とステンレスの0.44程度よりも高いため)。

次にこの試料を塩化マグネシウム腐食環境に曝露し、SCCを誘発させた。曝露時間は24時間である。腐食により亀裂が導入されたが亀裂の導入方向は、腐食前にSパラメータが増加している領域とほぼ一致した。SCCによるき裂進展は、空孔の濃度が高い部分に優先的に進展するものと考えられる。SCCにより亀裂が導入されたことにより、亀裂先端部での集中的なSパラメータ上昇が見られた。Sパラメータの上昇は1.03程度と応力を印加しただけの状態よりも大きい。更に100時間腐食環境に暴露したところ、Sパラメータの増大は明瞭になり広範囲に広がることが確認された。

材料自体の耐食性(炭素濃度)に対する亀裂進展およびSパラメータ分布への影響を調べるため、図3.2-7には試料に熱鋭敏化したSUS316Lを用いた場合の試験結果を示す。(a)が亀裂進展前、(b)が100時間、(c)が190時間のものである。SUS304を用いた場合よりも亀裂の進展速度は低下したが、316Lであっても鋭敏化させて塩素イオンの存在する環境下では亀裂が進行した。Sパラメータの分布については、SUS304の場合と大きくは変わらない。すなわち、材料による違いはほとんど見られない。

つぎに、材料の熱処理による変性による耐食性(熱鋭敏化)に対する亀裂進展およびSパラメータの分布を調べるため、図3.2-8には試料に溶体化したSUS316Lを用いた場合の試験結果を示す。(a)は予き裂に引っ張り応力を印加しただけの状態である。これまでの場合と同様、亀裂の先端より先の部分に弱いSパラメータの上昇が認められる(1.01程度)。この状態から腐食環境に172時間曝露したものを(b)に示す。溶体化した316L材は、元来腐食しにくい材料であるためこのような長時間の腐食環境暴露においても光学顕微鏡像には大きな変化は見られない。しかし、亀裂

先端部のSパラメータの分布にはさらに1%程度のSパラメータの増大が見られた。これは、亀裂進展の予兆を示していると考えられる。さらに70時間の腐食を経て亀裂の発生が認められた状態での測定結果を(c)に示す。亀裂発生までの時間は、SUS304に比べて10倍以上長く、低炭素ステンレス鋼の耐食性の高さが発揮されている。一方でSパラメータの分布は、き裂進展に先立ってSパラメータが上昇し、その部位を優先的に亀裂が進展するように見えることから、SUS316でもSUS304でも定性的には同様である。低炭素型ステンレス鋼においても、SCCによりSパラメータが上昇するメカニズムは基本的に通常炭素ステンレス鋼と同様であることが示唆される。Sパラメータの増加はSUS304よりも大きく明瞭である。これは316Lでは耐食性が高く腐食が進行しにくい分、容易に亀裂が進展しないため、空孔の蓄積がより進んでいるのではないかと推測される。

3.2.3.4　欠陥構造の評価および空孔濃度の評価

前節で見られたような、応力印加および腐食環境曝露に伴う亀裂進展によるSパラメータ上昇は、空孔型欠陥の導入によるものと考えられる。これはミクロンスケールの亀裂が進展する前に微細なクラックが生じる前段階として空孔型欠陥が導入されるというタイトクラック理論を裏付けるものであると考えられる。しかし、タイトクラック理論では空孔型欠陥の導入要因やその挙動について確定的なことを示していない。この空孔型欠陥がSCC亀裂導入のどの段階によって導入されるのかを明らかにすることで、空孔型欠陥の導入要因を決定することが可能であると考えられる。

図3.2-9は、鋭敏化SUS304試料に応力を印加し、60時間腐食させたものを、広範囲なスケールで測定したものである。腐食環境曝露により、予き裂(図の下部の三角形の領域)から亀裂が進展した。この試料に対し、亀裂を含む広範囲にSパラメータ分布を測定した結果を示す。背景真は応力腐食割れ試料片の写真であり、引張応力は図の水平方向に付与されている。予亀裂の上から赤く伸びた部位が応力腐食割れによって生じた亀裂の部分に対応している(前節で説明したとおり、試料が薄膜であるため、亀裂直上では陽電子ビームが試料を通り抜け、背後にあるアルミニウム製試料ホルダーの高いSパラメータを反映)。亀裂の周囲でSパラメータが上昇することはこれまでの測定と同様である。しかし本測定では、亀裂近傍だけではない広範囲の測定を行ったため、3つの特徴的な領域が現れた。1つは、予亀裂の側部にあり、印加応力がほとんどかかっていない領域Aである。2つ目は、亀裂進展時には高応力が付与されていたが、亀裂が進展してしまったため応力が除去されてしまった亀裂の横の領域Bである。3つ目は、亀裂先端であり、まだ高い応力が印加されている領域Cである。Sパラメータ分布は、長時間の腐食によっても領域AではSパラメータの増大は見られなかったのに対し、領域BやCといった、応力印加の履歴のある部位のおいてはSパラメータが増大するということが見出された。これは、Sパラメータを上昇させるような空孔の発生は単純な腐食によって導入されるのではなく、応力を印加することによる亀裂進展にともなっていることを表している。さらに興味深いことは、Sパラメータは応力印加から開放されたあとでも上昇したままであり、これは応力による格子ひずみと言った可逆的な変形によってSパラメータを上昇させているわけではなく、塑性変形を伴うような強い力で組織が変質していることを示唆している。

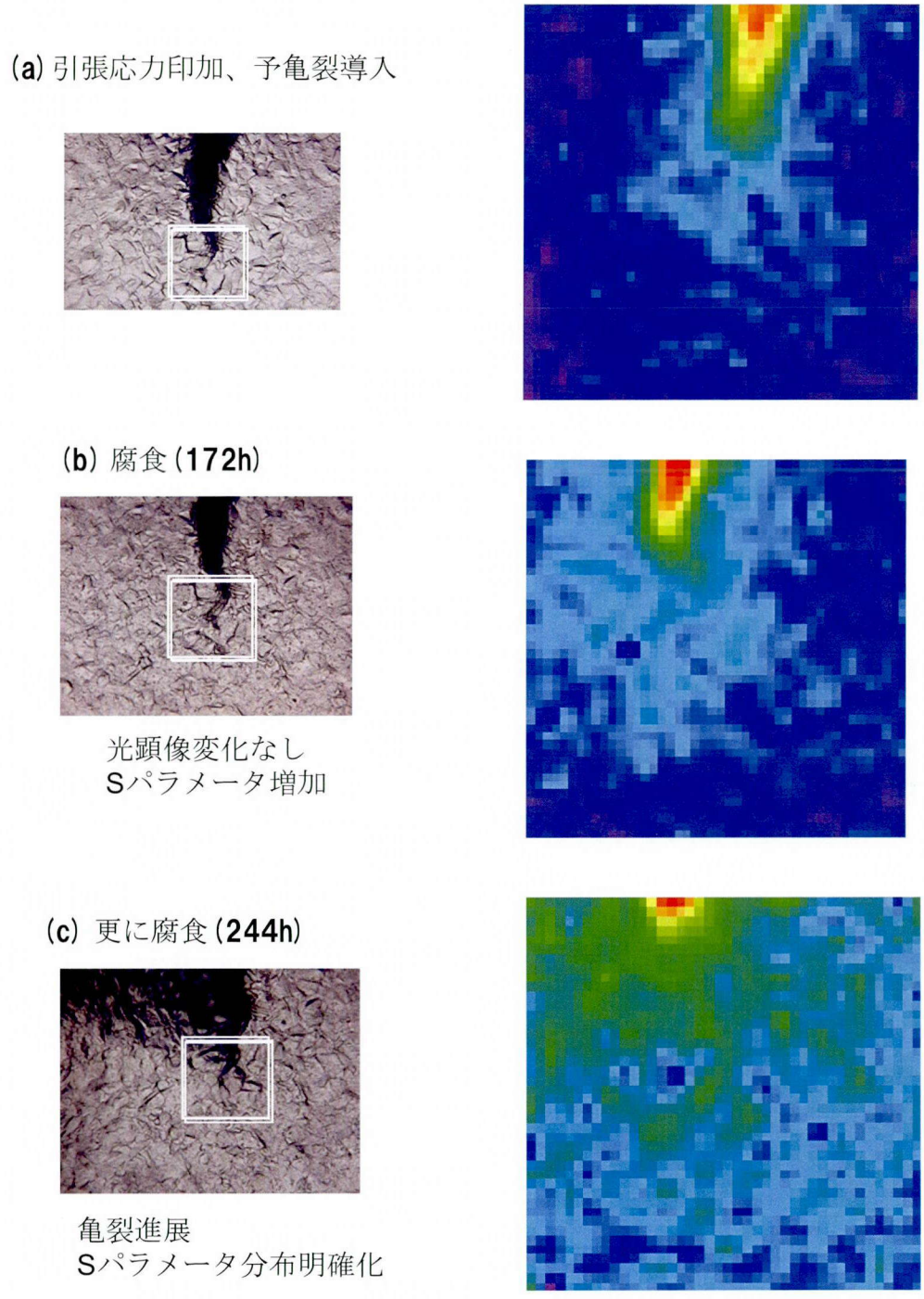


図 3.2-8　　試料に溶体化した SUS316L を用いた場合の試験結果。(a)は予き裂に引っ張り応力を印加しただけの状態、(b)は腐食環境に 172 時間曝露、(c)244 時間の腐食を経て亀裂の発生が認められた状態。左は光学顕微鏡像、右は光学顕微鏡像白枠内の S パラメータ分布。走査エリアは 800 ミクロン。

図 3.2-9 の領域 C での S パラメータ増加要因を探るため、消滅ガンマ線エネルギー分布の相対変化について検証し、欠陥同定を試みた。図 3.2-10 はガンマ線エネルギー分布の運動量分布を詳細に測定し、比率曲線を導出したものである。応力腐食割れ亀裂近傍には、電子ビーム後方散乱スペクトロスコピー(EBSP)により、最大 20%程度のひずみが蓄積していることが知られている。そこで応力の効果のみ抽出するために単純引張試験を行い、その試料のガンマ線エネルギー分布の運動量分布と比較した。引っ張り試験は溶体化 SUS304 ステンレスに約 22%の引張ひずみを与えたものである。これにより、応力腐食割れ亀裂先端領域のガンマ線エネルギー分布は、引張試験片のものと良く一致していることが明らかとなった。さらに、第一原理計算により得られた、単原子空孔で消滅したガンマ線エネルギー分布(実線)とも良い一致を見せた。これらのことから応力腐食割れ亀裂周辺で見出された S パラメータの上昇は、塑性変形誘起空孔がもたらした単空孔であるということが明らかとなった。これは陽電子マイクロビームを用いた空孔分布測定行うことによって始めて得られた知見であり、亀裂進展に伴い塑性変形誘起空孔が導入されることを初めて明らかにしたものである。測定された空孔は、単空孔であると考えられるが、実際の室温以上の金属で単空孔が安定して存在しているとは考えにくい。しかしながら、現在までのところ、運動量分布には鉄に起因する成分しか見られておらず、例えばクロム炭化物やニッケル、炭素などというステンレス中に存在する不純物と複合体を作って存在しているは考えにくい。したがっ

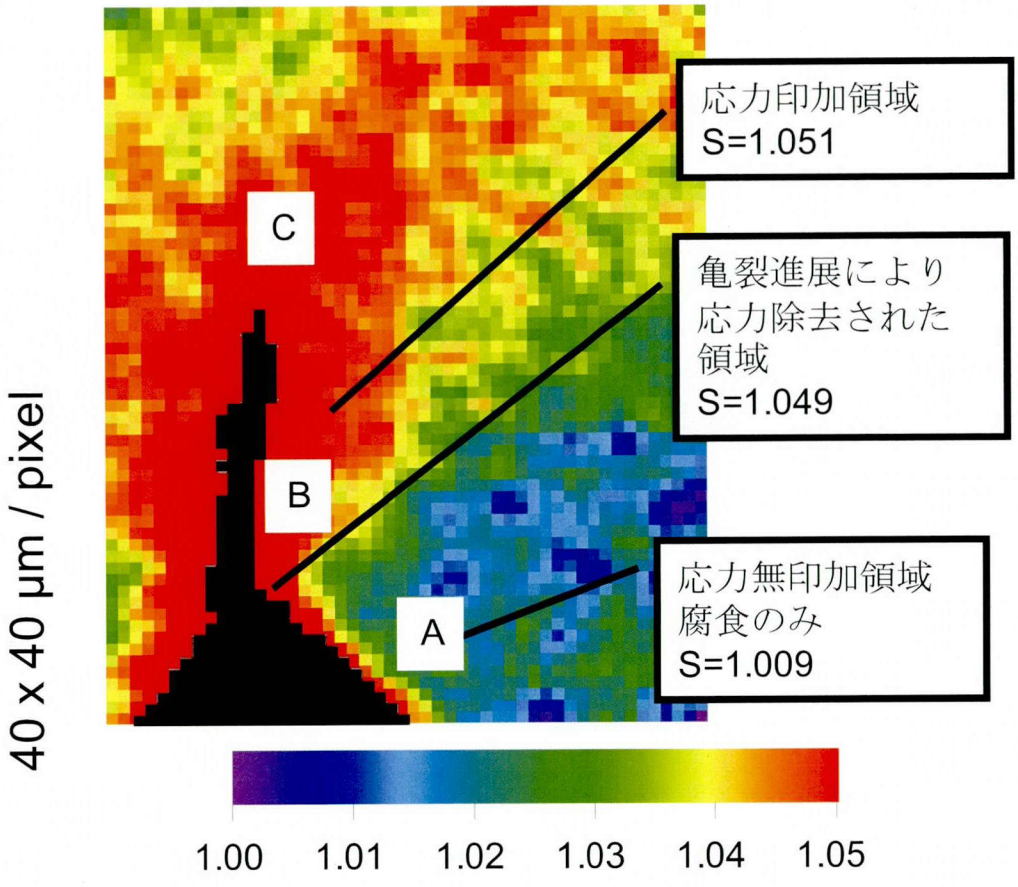


図 3.2-9　鋭敏化 SUS304 試料に応力を印加し腐食させたのち、亀裂を含む広範囲な領域で S パラメータ分布を測定した結果。

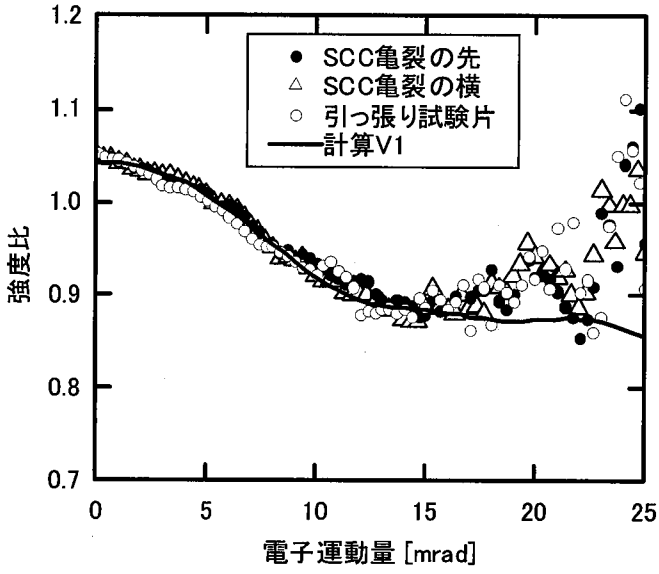


図 3.2-10　引張試験片のガンマ線エネルギー分布ならびに応力腐食割れ亀裂先端部のガンマ線エネルギー分布の運動量分布を詳細に測定し、比率曲線を導出したもの。理論計算による V1 欠陥の計算結果もあわせて示した。

て、空孔は転位に捕獲されて安定化しているのではないかと推察される(陽電子消滅法では転位のシグナルは寿命値で数 ps あるかないかような微弱なものであり、通常ほとんど影響しない)。

さらに入される空孔の濃度の推定を行った。空孔の導入は亀裂進展に伴って起こる塑性変形によってもたらされることが分かったため、腐食環境を用いず塑性変形のみでの効果を抽出して評価した。図 3.2-11 には熱鋭敏化 304 試料に予き裂を導入した試験片の S パラメータ分布を測定した結果を示す。試料は、予き裂の導入方向に対して垂直な方向に 100MPa の引っ張り応力を印加した。これはステンレスの降伏応力未満のであるが、予き裂の先端では応力が集中し、局所的には塑性変形を引き起こしている。予き裂の先端部分から応力印加方向に向かって S パラメータの増大した領域が現れた。S パラメータの増加量は 2%と、これまでの亀裂進展で見られたのとほぼ同等である。この試料の形状を模したモデルを用いて、有限要素法により切り欠き部周辺における応力分布の計算を行った。この結果も図 3.2-11 にあわせて示す。塑性変形を引き起こすと思われる σ >250MPa 以上の領域の形状は、S パラメータの増大領域と良く一致することが判明した。このことから、応力集中部では塑性変形により空孔型欠陥が生成していることが分かった。さらに S パラメータの変形量依存性について測定するため、引っ張り応力が集中的に印加されるネックを有する引っ張り試験片を用いて応力印加領域の S パラメータ分布を計測した。試験片の外観と S パラメータの分布、および S パラメータの変形量依存性を図 3.2-12 に示す。この結果より、ひずみ量 6%程度で S パラメータは飽和することが明らかとなった。塑性変形により形成される空孔濃度は、次式で表されることが知られている。

$$C_V = \eta \varepsilon^n$$

ここで、C_vは空孔濃度、η と nは定数である。ε は試料に印加されているひずみ量である。η は文献値[93]で、10^{-2} である。また、測定される S パラメータと空孔濃度は、陽電子の消滅サイト

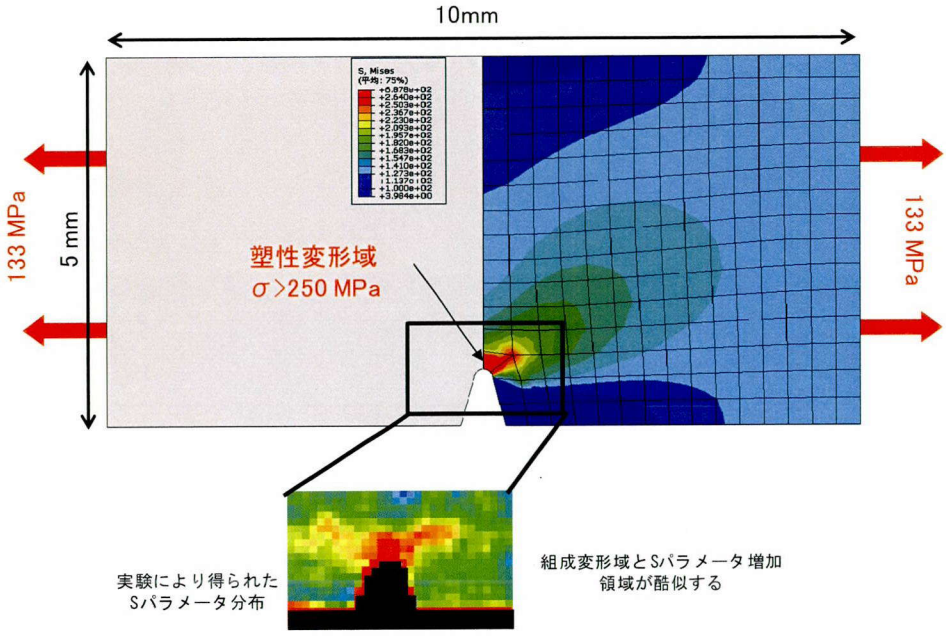


図 3.2-11 有限要素法により切り欠き部周辺における応力分布の計算を行った結果と、塑性変形を起こした引っ張り試験片の S パラメータ分布を比較したもの。

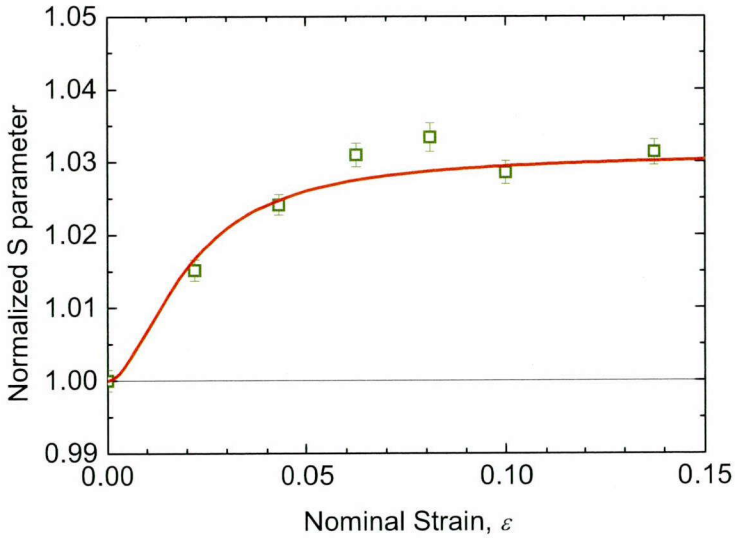


図3.2-12　引っ張り試験片のSパラメータの変形量依存性。

がバルクと空孔のみである(2ステージトラッピングモデル)とすると、

$$S = \frac{\kappa(S_V - 1)}{(\lambda_B + \kappa)} + 1, \qquad \kappa = \mu C_V \text{ 、}$$

の関係がある[94]。ここで、κ は陽電子捕獲速度、μ は比捕獲速度で、純鉄における単空孔への比捕獲速度を採用すると $1.1\times10^{15}[s^{-1}]$ である[95]。S_V は空孔自体の S パラメータで、ここでは

変形により飽和したSパラメータとなる。λ_Bはバルクの消滅率である。これらの関係式を用いてSパラメータを空孔濃度に置換し、図3.2-12からフィッティングによりnを求めると、2.1となった。応力腐食割れ亀裂先端部で生じているSパラメータの増加は2%程度であり、これは5～10%の引張変形(ε=0.1)に相当することが分かる。以上より形成される空孔濃度を求めたところ、C_v=3×10^{-6}(3ppm)という多量の空孔が生成していることが明らかになった。これらの空孔が集積することにより亀裂の進展を促進させていると考えられる。

3.2.4 腐食の影響

前節において、応力のかかっていない部位ではSパラメータが上昇しないことが分かった。し

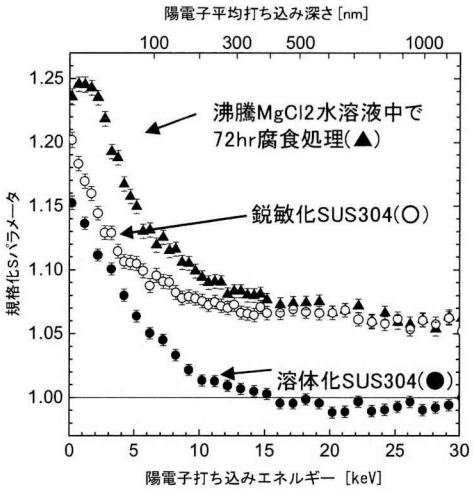


図3.2-13　鋭敏化SUS304試料片の、MgCl腐食前後におけるSパラメータの陽電子入射エネルギー依存性(深さ依存性)。比較のため、溶体化SUS304の測定結果も示す。

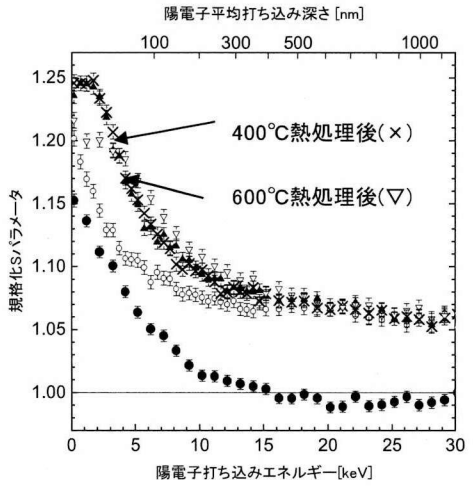


図3.2-14　ステンレス腐食処理試料に400度および600度の等時昇温処理を加えた場合のSパラメータ深さ分布測定結果。比較のため、図3.2-13の結果も併記する。

かし、腐食作用によって表面状態が変化することは十分に考えられる。そこで腐食環境の化学的な影響を調べるため、化学腐食だけの効果でSパラメータが変化していないかを調査した。腐食によってどの程度の深さまでその影響があるのかを確認するため、腐食処理のみを施した試料片を用意し、Sパラメータの深さ依存性を測定した。まずは、腐食処理の影響を明確化するために、応力を印加せず腐食だけを行った試料の評価結果について示す。試料にはSUS304を用い、溶体化処理及び熱鋭敏化処理を施した2種類を用いた。それぞれに対し、沸騰$MgCl_2$水溶液中で60h腐食処理を行った。Sパラメータの深さ方向依存性は、第2章で開発したエネルギー可変低速陽電子ビーム装置を用いた。図3.2-13はSパラメータの陽電子入射エネルギー依存性(深さ依存性)を示している。E=0keVは表面、E=20keVで表面からおよそ1μm程度の深さとなる。表面(E=0keV付近)でSパラメータが上昇しているのは、表面欠陥やポジトロニウム生成などのいわゆる表面効果であり材料特性に直接由来する本質的な変化ではない。そこからE=5keV(100nm程度)付近にわたって徐々にSパラメータが減少していき、E>10keVではほぼ一定になる。このE>10keV以上の深い領域がステンレス本来のSパラメータである。60時間の腐食処理のあとでは、鋭敏化処理及び溶体化処理ともに、表面近傍(E<5keV)でSパラメータにわずかな上昇が見られるのみであり、E>10keVといった高エネルギー領域ではSパラメータが増大することはなかった。これまでの陽電子マイクロビームでの測定は、すべてE=20keVで行っていることから、腐食処理による空孔型欠陥の導入効果は、本測定においてはほとんどないといえる。以上より、腐食そのものによる空孔導入の影響はほとんどなく、SCC亀裂の周辺で見られる空孔濃度の増加は、前節で見たような応力誘起空孔が支配的であることが示唆される。ただし腐食環境の影響自体が全くない訳ではない。この腐食処理試料に400度および600度の等時昇温処理を加えた測定結果を図3.2-14に示す。表面近傍のSパラメータは400℃の熱処理では変化は見られない。600℃の熱処理後の測定では表面近傍のSパラメータの回復が観測されたが、部分的であり、腐食前と同等にはならなかった。このことから、腐食により高い熱安定性をもつ欠陥が表面近傍に蓄積していくことが明らかとなった。このことは、原子炉等において腐食環境に暴露された部位を溶接などで補修した場合には、局所的に欠陥が蓄積していく可能性があるということを示唆している。結果として、最表面近傍では見られるものの、今回の測定に用いている深さ領域ではほとんど見られなかったことからも、空孔の発生は腐食環境における直接的な化学反応に起因するものではなく、応力印加下における亀裂発生に伴う塑性変形誘起空孔が重要な発生源であると考えられる。

3.2.5 考察

これまでに得られた知見をまとめ、ステンレス鋼のSCCに空孔がどのように影響するかを総括するとともに、タイトクラック理論で不明な、空孔の発生要因について推察する。薄膜ステンレス試料に継続的に応力を印加し、腐食環境への暴露による亀裂進展と空孔分布測定を断続的に行うことにより、亀裂先端にある空孔が亀裂進展にどのように影響するかを同一試料・同一亀裂について連続的に追跡したところ、亀裂の先端部にはSパラメータの増加する領域すなわち空孔濃度が上昇している領域が検出され、亀裂の進展に伴った空孔導入があることが明らかとなった。また、Sパラメータの上昇した領域に向かって優先的に亀裂が進展しており、空孔の多く存在する領域では亀裂が進展しやすいことが明らかとなった。電子運動量分布の詳細測定および第一原理計算による欠陥構造モデル計算との比較により欠陥構造の解析を行ったところ、導入されている空孔は単空孔であることが判った。塑性変形を起こした引っ張り試験片の運動量分布との比較

より、空孔の導入要因は塑性変形誘起空孔であることが明らかとなった。更に亀裂先端周辺に蓄積している空孔濃度をトラッピングモデルから推定したところ、3ppm という多量の空孔が生成していることが明らかになった。一方で腐食単体によるSパラメータへの寄与は最表面近傍では見られるものの、今回の測定に用いている深さ領域ではほとんど見られなかった。これは、空孔の発生は腐食環境における直接的な化学反応に起因するものではなく、応力印加下における亀裂発生に伴う塑性変形誘起空孔が重要な発生源であることを裏付けている。

以下に、本研究を通じて得られた結果を総括し、空孔が発生して亀裂進展に影響すると考えられるモデルを提示する(図 3.2-15)。①亀裂が進展した瞬間に亀裂の最先端には応力が集中し、塑性変形誘起空孔が数 ppm 以上という高濃度で発生する。発生場所は主に粒内であると考えられ

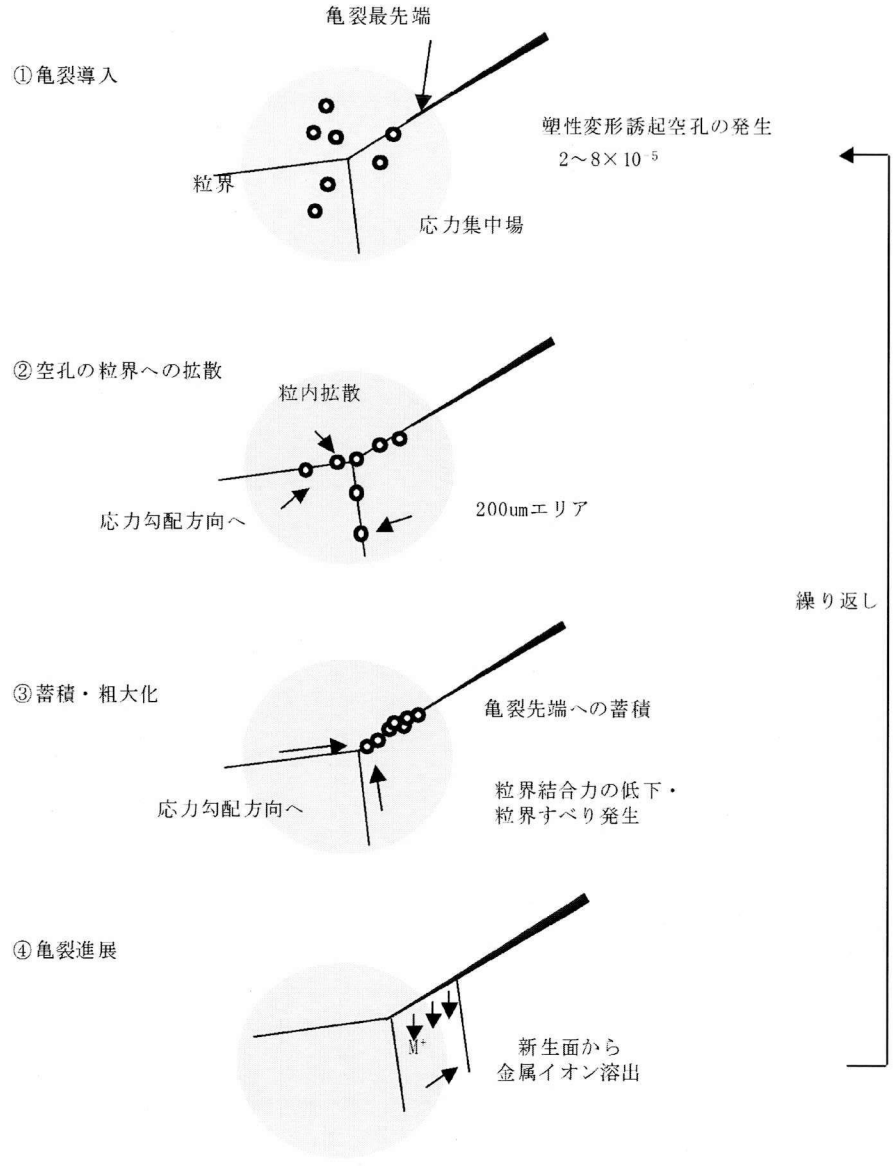


図 3.2-15　陽電子マイクロビームを用いて測定した結果から考えられる、空孔の発生と亀裂進展への影響モデル。

る。②粒内を拡散した空孔は、粒界に到達して捕獲吸収されるが、一部は応力勾配方向に従って、亀裂の先端部に向かって移動していく。③亀裂先端へ集まった空孔は蓄積し、粗大化を引き起こす。その結果、粒界結合力の低下を招き、粒界すべりが発生する。④新生面から金属イオンが溶出し、亀裂が進展する。ここで①に戻り繰り返すことで、亀裂が進展していく。

タイトクラック理論では、空孔の導入要因としていくつかの要因が提示されている。材料に起因するものとしては、塑性変形、転位の運動による残留、冷間加工時に導入された残留物などである。腐食作用が要因として考えられるものとしては、表面酸化による金属イオンの拡散、特定金属の優先的溶出(アニオン引き抜き反応)などが考案されている。本研究の実験結果より、腐食作用が単体で作用して顕著な空孔が導入されることがないことが明らかとなった。したがって材料要因が主原因であり、特に亀裂導入による降伏応力以上のひずみ蓄積がもたらす塑性変形誘起空孔が支配的であることが明らかとなった。特に応力印加下では、空孔は応力が存在する方向に向かって拡散していくため、ひずみの先端に蓄積しやすく、亀裂の進展に強く影響しているものと考えられる。

以上より、亀裂進展と空孔の関係としては、SCC 亀裂が進展した瞬間に亀裂の最先端に集中した応力により塑性変形がおこり空孔が誘起され、粒内を拡散し、粒界に到達・捕獲され、応力勾配方向に従って亀裂の先端部に向かって移動、蓄積・粗大化を引き起こし、粒界結合力を低下させ、粒界すべりを発生させて亀裂が進展していくものと考えられる。空孔発生要因については、亀裂進展に伴うひずみ蓄積がもたらす塑性変形誘起空孔が支配的であることを明らかとした。これらは陽電子マイクロビームを用いた空孔分布測定行うことによってはじめて得られた知見である。

本研究を通して得られた結果は、実機の材料開発においても活用できると考えている。現在、SCC 亀裂進展の詳細メカニズムの解明が求められているが、その中でもタイトクラック理論における亀裂進展の説明は興味深い。通常の亀裂の最先端部に発見されたナノメートルオーダーの微小クラック(タイトクラック)が亀裂進展を先導していると考えられるが、このようなタイトクラックの導入要因は従来理論では説明不可能であった。その一因として先端に集積した空孔型欠陥があるとする考え方は、一般的な亀裂進展との比較からも類推できる。しかしながら、空孔の役割、発生要因や集積過程については不明であった。このような空孔の直接的な観察は陽電子マイクロビーム以外に実現する方法はほぼないと考えられ、本研究ではそれを実際に検出・評価した。タイトクラック理論を裏付けるようなデータの収集が実際に出来たことは第一の大きな寄与である。

タイトクラック理論を元に材料開発への寄与を考察する。本研究の結果より、亀裂の進展には空孔型欠陥の発生、移動および集積が関係していることが分かった。亀裂進展を抑制するためにはこのどれかを低減させればよい。空孔の発生に関しては、亀裂周辺の空孔型欠陥は亀裂先端のひずみ蓄積が起こす塑性変形によって発生することが分かった。強靭な材料ほど亀裂先端に蓄積するひずみは大きいと考えられるため、空孔型欠陥の発生そのものを抑制することは容易ではないと思われる。空孔の移動に関しては、鉄中で空孔が発生した場合、低温では転移に捕獲され、300 度程度で転位から放出され、拡散することが報告されている。更に、空孔は応力集中部に向かって拡散・集積することが報告されている。空孔の移動を抑制するためには、材料的な工夫として転位を抑制するか、空孔トラップサイトを用意することが考えられる。しかしながら、原子炉運転温度においても安定的に空孔を保持できる捕獲エネルギーの高いトラップサイトを設け

ることはかなり難しいと考えられ、仮にそのようなものが構築できたとしても、欠陥を捕獲していくうちにマイクロボイド化して材料的な弱点になりうる可能性が高い。また実機材料において、転位フリーな材料を用意することも難しい。一方で、空孔は応力勾配をドライビングフォースとして移動するため、応力を弱めることによって空孔の移動を抑制することは可能であろう。応力の発生源としては、冷間加工や溶接など主に加工によって導入された残留応力が上げられる。SCC抑制策として、ショットピーニングやレーザー局所加熱など、さまざまな残留応力緩和手法が試みられている。これらの手法はSCCの一要素である応力を緩和するために考案された方法であると思われるが、同時に亀裂進展を促進させる空孔型欠陥の移動を阻害することにも効果的であると考えられる。本研究を通して得られた陽電子マイクロビーム測定結果からは、低炭素ステンレス鋼であっても通常ステンレス鋼であっても、応力勾配による空孔発生を抑えるるため、材料的な工夫よりも残留応力低減処理に注力すべきであると提言できる。

3.2.6 まとめ

SCC亀裂進展メカニズム解明に向けて、新たな亀裂進展理論であるタイトクラック理論を検証することを目的とし、陽電子マイクロビームでSCC亀裂周辺の空孔分布を評価した。応力印加その場測定法を新たに開発し、薄片化ステンレス試料に応力が印加された状態を保持しながら腐食と陽電子マイクロビームを用いた空孔分布測定を繰り返すことにより、亀裂先端部における空孔の発生・分布を観察した。その結果、ステンレス鋼SCCでも亀裂先端に空孔型欠陥が集積することを見出し、また電子運動量分布の測定および理論計算との比較から、これが単空孔程度の欠陥であり、また亀裂先端での局所的な塑性変形が導入要因の主因と突き止めた。このような空孔型欠陥の二次元分布は、陽電子マイクロビーム以外の方法では取得が難しいものであり、これまで未達成であったタイトクラック理論の検証が出来、SCC研究者への情報提供を行った。

第4章　総括

4.1　総括

本研究では、空孔型欠陥に高感度であり、かつ非破壊的に測定が可能であるというユニークな特徴を持つ物性評価手法である陽電子消滅法を、より高度な測定法に供するため低速陽電子ビームを用いた欠陥評価技術の高度化研究を行った。陽電子ビームの高度化として、陽電子を任意の深さに打ち込むための低速陽電子ビーム化およびエネルギー制御技術、寿命計測を実現するためのパルス化技術、空間分解能を向上させるためのマイクロビーム化技術を開発した。ビーム開発に加えて、測定したデータを理論的な側面から解析可能となるよう、第一原理的な手法で解析する陽電子状態計算コードの開発を行った。

低速陽電子ビームによるドップラー幅広がり測定法の開発では、最大 30keV までの低速陽電子ビームを任意のエネルギーに制御し、物質に打ち込むことにより空孔の深さ分プロファイルを得る装置を開発した。これにより、物質の欠陥分布深さプロファイルを得ることが可能となった。また二つの検出器を同時に用いるコインシデンスドップラー測定も可能であり、詳細な電子運動量分布の取得に成功した。これは後述する理論計算とあわせて欠陥の物理的な構造を推定することが可能となる。パルス低速陽電子ビームによる陽電子消滅寿命測定装置の開発では、ビームに高周波電界を用いた速度変調を施すことにより短パルス化を行い、幅 200ps、時間間隔 25ns という陽電子寿命測定に適した短パルスビームの形成に成功した。さらに、独自開発した小型線源とそれを備えた高輝度陽電子銃を用いて、陽電子マイクロビームの形成にも成功した。最小ビーム径は 1.9 ミクロンに達し、世界最高レベルの空間分解能を達成した。以上の装置によって得られたデータを解析するための第一原理計算による陽電子状態計算コードについても整備し、未知の欠陥構造に対する解析能力を得ることに成功した。

さらに、上記で開発した各種装置及び手法を駆使し、実際の材料研究へと応用した。まず、次世代半導体の材料として注目を集めている炭化ケイ素の酸化膜界面の評価に、エネルギー可変低速陽電子ビームとパルス陽電子ビームを適用し、界面近傍には厚さ数 nm にも及ぶ荒れた界面欠陥層が存在すること、またこの欠陥層には酸素ダングリングボンドを伴った不完全酸化物が大量に存在することを解明した。陽電子消滅法が検出するこの欠陥と、半導体デバイスとして用いるときに問題になる欠陥準位の間には、熱アニールにより同時に減少するという相関が見られたことから、これまで不明であり且つ大きな問題であった SiO_2/SiC 界面欠陥準位の起源として酸素ダングリングボンドが有力であることを示した。これらの情報は応用物理学会等を通して SiC の研究者に提供し、界面欠陥低減のための研究発展に寄与できたと考えている。

さらに、原子力材料分野において大きな注目を集めているステンレス鋼の応力腐食割れ劣化解析に応用し、走査型電子顕微鏡や光学顕微鏡観察では観測不可能な空孔型欠陥に関する情報を得ることが可能であることを示した。亀裂の先端部には S パラメータの増加する領域すなわち空孔濃度が上昇している領域が検出され、亀裂の進展に伴った空孔導入があることが明らかとなった。また、S パラメータの上昇した領域に向かって優先的に亀裂が進展しており、空孔の多く存在する領域では亀裂が進展しやすいことが明らかとなった。電子運動量分布の詳細測定および第一原理計算による欠陥構造モデル計算との比較により欠陥構造の解析を行ったところ、導入されている空孔は単空孔であることが判った。塑性変形を起こした引っ張り試験片の運動量分布との比較

より、空孔の導入要因は塑性変形誘起空孔であることが明らかとなった。更に亀裂先端周辺に蓄積している空孔濃度をトラッピングモデルから推定したところ、3ppm という多量の空孔が生成していることが明らかになった。これらの結果は、原子空孔と亀裂進展の関係を論じているタイトクラック理論を裏付けるものであり、また理論では明らかにされていない空孔の導入要因について言及することが出来た。これらの情報は原子力機構の原子力材料の研究者に提供し、空孔についての基礎的な情報を提供できたばかりでなく、今後の原子炉の健全性確保に向けて重要な、材料欠陥低減のための研究発展に寄与できたと考えている。

陽電子消滅法は、確立されている他の物性評価手法と比べて、まだまだ発展の余地を残す未完成の解析手法である。その理由として、陽電子の強度が限られていることによるビーム技術の限界が存在すること、実際の材料評価においてインパクトのある応用分野が(潜在的にはあるにしても)なかったこと、そして得られたデータを解析する理論的な裏づけ法が無かったために客観的な評価が行えなかったことによる。本研究では、これらの 3 点に対する研究を展開することで、陽電子消滅法の発展に寄与できた。

4.2 結論

以上より、本論文では以下の結論を得た。

①従来の装置構成とは異なる同軸円筒型のバンチャーを使い、80MHz という低周波で駆動するパルス化装置で陽電子消滅寿命測定が可能であることを世界で初めて実証した。

②消滅ガンマ線のエネルギー拡がり測定と第 1 原理計算による解析を併用することで、空孔型欠陥の化学状態や構造について仔細な知見が得られることを実証した。

③従来の市販線源にはないほど小径で、かつ同程度の強度を持つ小型線源を独自開発することで、コンパクトな陽電子マイクロビーム装置を開発した。さらに高効率な固体ネオン減速材を使用可能にすることでビーム強度を追求し、最小 1.9 ミクロンという世界最高レベルの陽電子マイクロビームが形成可能であることを示した。

④SiO_2/SiC 界面には SiO_2 や SiC とは異なる陽電子消滅寿命を与える空隙の多い中間層があることを見出し、これが酸素原子の孤立電子対を伴う空孔型欠陥であることを見出した。この酸素原子の孤立電子対に付随する信号強度と電子準位の熱処理特性が類似することを見出し、酸素原子の孤立電子対をもつ空孔型欠陥が界面準位の有力な起源であることを示した。

⑤陽電子マイクロビームをステンレス応力腐食割れ亀裂先端近傍の評価に適用し、高温水中で応力腐食割れを起こしたステンレス鋼亀裂近傍で空孔濃度が上昇していることを世界で初めて見出した。詳細な電子運動量分布の測定から、この空孔が単空孔の大きさであることが分かった。

⑥応力印加状態で亀裂進展を連続観察する手法を開発し、空孔導入要因の解明を試みた。この結果、空孔濃度が亀裂先端部の応力集中部位でのみ上昇することを見出した。塑性変形試験片との比較から、応力腐食割れ亀裂先端部付近での単空孔発生は、応力集中によるひずみがもたらした塑性変形が主要な原因であることを突き止めた。空孔濃度を推定したところ 3ppm となり、亀裂を進展させるに十分な濃度が蓄積していることがわかった。

⑦開発した陽電子ビームの高度化技術および理論解析法が、実際の材料評価に有効であることを実証した。

参考文献

[1] P. Hautojarvi, "Positron in Solids", Springer-Verlag, New York (1979).
[2] 岡田漱平, "陽電子計測の科学", 日本アイソトープ協会, 162 (1993).
[3] 谷川庄一郎, "物理学最前線 5", 共立出版, 61 (1983).
[4] D. M. Chen, Phys. Rev., B **31**, 4123 (1985).
[5] S. Ito, Phys. Rev., A **22**, 407 (1980).
[6] P. W. Zitzewitz, Phys. Rev. Lett., **43**, 1281 (1977)
[7] A. van Veen, H. Schut, J. de Veries, R. A. Hakvoort, and M. R. Ijpma, AIP Conf. Proc. **218**, 171 (1990).
[8] K. G. Lynn, Phys. Rev. Lett., **52**, 1137 (1984).
[9] K. Maier, "Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation", 829 (1979).
[10] W. Bauer, Nucl. Inst. Method, B50, 300 (1990).
[11] P. Asoka-Kumar, Nucl. Inst. Method, A **337**, 3 (1993).
[12] D. Schodlbauer, Nucl. Inst. Method, B **34**, 258 (1988).
[13] R. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys,. **30**, 532 (1991).
[14] M. Hirose, Appl. Surf. Sci., **116**, 63 (1997).
[15] 村上悠紀雄, "放射線データブック", 地人書館, 38 (1982).
[16] 丹慶勝市, "Numerical recipes in C [日本語版]", 技術評論社, 527 (1994).
[17] D. R. Nicholson, "Introduction to Plasma Theory", 19, (1983).
[18] D. Schodlbauer, P. Sperr, G. Kogel, W. Triftshauser, Nucl. Inst. Meth., B34, **258** (1988).
[19] A. P. Mills Jr , "Proc. Int School of Physics 'Enrico Fermi' Course LXXXIII", Amsterdam, 432 (1983).
[20] W. S. Crame, Rev. Sci. Inst., **56**, 1723 (1985).
[21] M. Hirose, Appl. Surf. Sci., **116**, 63 (1997).
[22] E. Hamada, Appl. Surf. Sci., **149**, 40 (1999).
[23] 鈴木良一, 電子技術総合研究所彙報, 第 59 巻, 1 (1995).
[24] K. Fallstrom, Appl. Surf. Sci., **149**, 44 (1999).
[25] 裏克己著, 「電子・イオンビーム光学」、共立出版株式会社 (1994).
[26] M. Moszynski, Nucl. Inst. and Method, **134**, 77 (1976).
[27] 電子顕微鏡学会編, 「電子顕微鏡の理論と応用 I」, 丸善株式会社 (1959).
[28] 日本原子顕微鏡学会関東支部編, 「電子顕微鏡技法」, 朝倉書店 (1991).
[29] 堀内繁雄著, 「高分解能電子顕微鏡」, 共立出版 (1988).
[30] Hermann Wollnik 著, 「Optics of Charged particles」, Academic Press Inc. (1987).
[31] A. David, G. Kögel, P. Sperr and W. Triftshäuser, Phys. Rev. Lett. **87**, 067402 (2001).
[32] W. Triftshäuser, G. Kögel, P. Sperr, D. T. Britton, K. Uhlmann and P. Willutzki, Nucl. Inst. Methods B **130**, 264 (1997).
[33] U. Männig, K. Bennewitz, H. Bihr, M. Haaks, W. Sigle, k C. Zamponi and K. Maier, Appl. Surf. Sci., **227** (1999) 149.
[34] H. Greif, M. Haaks. U. Holzwarth, U. Männig, M. Tongbhoyai, T. Wider, K. Maier, J. Bihr and B. Huber, Appl. Phys. Lett. **71**, (1997) 2115.
[35] G. R. Brandes, K. F. Canter, T. N. Horsky, P. H. Lippel and A. P. Mills, Jr, Rev. Sci. Inst. **59**, (1988) 228.
[36] K. L. Brown , Nucl. Inst. and Method, **187**, 51 (1981).

[37] M. Yukishima , "Proc. of the 20th Liner Accelerator Meeting in Japan", 10 (1995)
[38] F. J. Lynch , Nucl. Inst. and Method, **159**, 245 (1979).
[39] SIMION 3D V7.0, available from Scientific Instrument Services, Inc., 1027 Old York Rd, Ringoes, NJ 08551, USA.
[40] A. P. Mills, Jr. and E. M. Gullikson, Appl. Phys. Lett. **49**, (1986) 1121.
[41] R. Khatri, M. Charlton, P. Sferlazzo, K. G. Lynn, A. P. Mills Jr and L. O. Roellig, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2374.
[42] J. Jääskeläinen, T. Laine, K. Fallström, K. Saarinen and P. Hautojärvi, Appl. Surf. Sci **116** (1997) 73.
[43] D. Vasumathi, G. Amarendra, K. F. Canter and A. P. Mills, Jr, Appl. Surf. Sci. **85**, (1995) 154.
[44] M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M. J. Puska, J. Mäkinen, P. Hautojärvi, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **51**, 4176 (1995).
[45] E. Clementi and C. Roetti, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 177 (1974).
[46] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan, Comput. Mater. Sci. **25**, 478 (2002).
[47] A. Kawasuso, M. Yoshikawa, H. Itoh, T. Chiba, T. Higuchi, K. Betsuyaku, F. Redmann, and R. Krause-Rehberg, Phys. Rev. B **72**, (2005) 045204.
[48] 山本美喜雄, 「結晶工学ハンドブック」, 62 (1971).
[49] A. Suzuki, H. Ashida, N. Furui, K. Maneno, H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., **21**, 579 (1982).
[50] 吉川正人, 博士論文 (2001).
[51] M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood, Chem. Phys. **63**, 51 (1981).
[52] R. Krause-Rehberg , "Pos_{it}ron Annihilation in Semiconductors", Springer (1998).
[53] A. S. Saleh, J. W. Taylor, and P. C. Rice-Evans, Appl. Surf. Sci. **149**, 87 (1999).
[54] M. Hasegawa, M. Tabata, M. Fujinami, Y. Ito, H. Sunaga, S. Okada, and S. Yamaguchi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **116**, 347 (1996).
[55] M. Hasegawa, M. Saneyasu, M. Tabata, Z. Tang, Y. Nagai, T. Chiba, and Y. Ito, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **166-167**, 431 (2000).
[56] J. Kuriplach, W. Anwand, G. Brauer, and W. Skorupa, Appl. Surf. Sci. **194**, 84 (2002).
[57] U. Myler, R. D. Goldberg, A. P. Knights, D. W. Lawther, and P. J. Simpson, Appl. Phys. Lett. **69**, 3333 (1996).
[58] J. Kuriplach, M. Šob, G. Brauer, W. Anwand, E. M. Nicht, P. G. Coleman, and N. Wagner, Phys. Rev. B **59**, 1948 (1999).
[59] P. Asoka-Kumar, Mater. Sci. Forum **255-257**, 166 (1997).
[60] J. Dekker, R. Aavikko, and K. Saarinen, Appl. Surf. Sci. **194**, 97(2002).
[61] Y. Nagai, T. Nonaka, M. Hasegawa, Y. Kobayashi, C. L. Wang, W. Zheng, and C. Zhang, Phys. Rev. B **60**, 11863 (1999).
[62] Z. Tang, T. Nonaka, Y. Nagai, and M. Hasegawa, Mater. Sci. Forum **363-365**, 67 (2001).
[63] T. Miyagoe, M. Fujinami, T. Sawada, R. Suzuki, T. Ohdaira, andT. Akahane, Mater. Sci. Forum **445-446**, 150 (2004).
[64] M. H. Weber, K. G. Lynn, B. Barbiellini, P. A. Sterne, and A. B. Denison, Phys. Rev. B **66**, 041305 (2002).
[65] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, R558 (1993).
[66] J. Sarnthein, A. Pasquarello, and R. Car, Phys. Rev. Lett. **74**, 4682 (1995).

[67] E. Boroński and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **34**, 3820 (1986).
[68] M. J. Puska, S. Mäkinen, M. Mannien, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **39**, 7666 (1989).
[69] R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Uedono, and Y. Kobayashi, Appl. Surf. Sci. **194**, 89 (2002).
[70] H. Saito, Y. Nagashima, T. Hyodo, and T. Chang, Phys. Rev. B **52**, R689 (1995).
[71] H. Li, S. Dimitrijev, D. Sweatman, H. B. Harrison, P. Tanner, andB. Feil, J. Appl. Phys. **86**, 4316 (1999).
[72] Y. Hijikata, H. Yaguchi, M. Yoshikawa, and S. Yoshida, Mater. Sci. Forum **389-393**, 1033 (2002).
[73] M. Yoshikawa, M. Satoh, T. Ohshima, and H. Itoh, Mater. Sci. Forum **389-393**, 1009 (2002).
[74] P. Jamet and S. Dimitrijev, Appl. Phys. Lett. **79**, 323 (2001).
[75] A. Ekoué, O. Renault, T. Billon, L. D. Cioccio, and G. Guillot, Mater. Sci. Forum **433-436**, 555 (2003).
[76]L. I. Johansson, C. Virojanadara, T. Eickhoff, and W. Drube, Mater. Sci. Forum **433-436**, 539 (2003).
[77] I. Trimaille, J. Ganem, I. C. Vickridge, S. Rigo, G. Battistig, E. Szilagyi, I. J. Baumvol, C. Radtke, and F. C. Stedile, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B 219-220**, 914 (2004).
[78] R. E. Bell , Nucl. Inst. Method, **55**, 1 (1969)
[79] 庄子哲雄, 「金属」**73**, 724(2003) .
[80] 鈴木俊一, 「材料と環境」**48**, 753 (1999).
[81] M. Tsubota, Y. Kanazawa, H. Inoue, Proc. 7th Int. Symp. on Enviromental Degration of Matrials in Nuclear Power Reactor-Water Systems, NACE, 519 (1995).
[82] 加治芳行, 日本金属学会 2006 年秋期大会講演概要, 23 (2006).
[83] 日本原子力研究所, JAERI-Tech **2004-044** (2004).
[84] 原子力安全・保安院, 「応力腐食割れ(SCC)に関する現在までの知見の総括」、2007.
[85] 島貴静, 仲田清智, 鉄と鋼、vol. **83**, 49 (1987).
[86] 蔵本英一, 「まてりあ」, 第 **35** 巻, 110 (1996).
[87] R. W. Staehle, Proc. Int. Conf. Water of Nuclear Reactor Systems, Oct 2006, Jeju, Korea.
[88] 加治芳行、三輪幸夫、塚田隆、早川正夫、長嶋伸夫、松岡三郎、JAERI-Research 2005-**029**.
[89]鈴木秀次著、格子欠陥、共立出版、1978.
[90] G. Kögel, W. Egger, S. Rödling and H. -J. Gudladt, Mater. Sci. Forum **445-446**, **126** (2004).
[91] X. J. Li, W. Y. Chu, Y. B. Wang and L. J. Qiao, Corrosion science **4** (2003) 1355.
[92] K. W. Gao, W. Y. Chu, B. Gu, T. C. Zang, L. J. Qiao, Corrosion **6** (2000) 515.
[93] A. Yabuuchi, M. Maekawa and A. Kawasuso, J. Phys. Conference Series **262** (2011) 012067.
[94] 例えば、http://iwate.riast.osakafu-u.ac.jp/~kisol/positron.pdf
[95] Y. K. Park et. al., Phys. Rev. B **34** (1986) 823.

業績リスト

本論文は以下の論文をまとめたものである。

1. 主論文(原著論文)

M. Maekawa, A. Kawasuso, M. Yoshikawa and H. Itoh, SiO_2/SiC interface proved by positron annihilation, APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 216, 365-370 (2003) (第2章、第3章)

M. Maekawa, A. Kawasuso, M. Yoshikawa, A. Miyashita, R. Suzuki and T. Ohdaira, Structure of SiO_2/4H-SiC interface probed by positron annihilation spectroscopy, PHYSICAL REVIEW B, vol. 73, 014111 (2006) (第2章、第3章)

M. Maekawa, A. Kawasuso, M. Yoshikawa, A. Miyashita, R. Suzuki and T. Ohdaira, Defect layer in SiO_2-SiC interface proved by a slow positron beam, PHYSICA B-CONDENSED MATTER, vol. 376, 354-357 (2006) (第3章)

M. Maekawa, R. S. Yu, and A. Kawasuso, Design of a positron microprobe using magnetic lenses, PHYSICA STATUS SOLIDI(C), vol. 4, 4016-4019 (2007) (第2章、第3章)

M. Maekawa, A. Kawasuso, Construction of a positron microbeam in JAEA, APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 255, 39-41 (2008) (第2章、第3章)

前川雅樹、河裾厚男、藪内敦, 原子力機構における陽電子マイクロビームの生成・利用, 放射線, vol. 36, 13-20 (2010)(第2章、第3章)

M. Maekawa, A. Kawasuso, Development of pulsed positron beam line with compact pulsing system, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH B, vol. 270, 23-27(2012) (第2章)

2. 関係論文(原著論文)

M. Maekawa, M. Kondo, S. Okada, A. Kawasuso, H. Itoh, Development of pulsed MeV positron beam line, RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY, vol. 60,525-528 (2001).

前川雅樹、益野真一、平野剛、近藤政和、河裾厚男、伊藤久義、岡田漱平, 高速短パルス陽電子ビーム形成装置の開発, JAERI-TECH, 2003-039 (2003).

M. Maekawa, A. Kawasuso, Z. Q. Chen, M. Yoshikawa, R. Suzuki and T. Ohdaira, Structural defects in SiO_2/SiC interface probed by a slow positron beam, APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 244, 322-325 (2005).

Z. Q. Chen, M. Maekawa, S. Yamamoto, A. Kawasuso, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, R. Suzuki, T. Ohdaira, Evolution of voids in Al^+-implanted ZnO probed by a slow positron beam, PHYSICAL REVIEW B, vol. 69, 035210 (2004).

Z. Q. Chen, M. Maekawa, A. Kawasuso, R. Suzuki, and T. Ohdaira, Interaction of nitrogen with vacancy defects in N+-implanted ZnO studied using a slow positron beam, APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 87, 091910 (2005).

Z. Q. Chen, M. Maekawa, A. Kawasuso, S. Sakai, H. Naramoto, Annealing process of ion-implantation-induced defects in ZnO: Chemical effect of the ion species, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS ,vol. 99, 093507 (2006).

Z. Q. Chen, S. J. Wang, M. Maekawa, A. Kawasuso, H. Naramoto, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, Thermal evolution of defects in as-grown and electron-irradiated ZnO studied by positron annihilation, PHYSICAL REVIEW B, vol. 75, 245206 (2007).

R. S. Yu, M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Sekiguchi, B. Y. Wang, X. B. Qin, Q. Z. Wang, Microstructure evolution of Ge+-implanted silicon oxide thin films upon annealing treatments, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH B, vol. 267, 3097-3099 (2009).

R. S. Yu, M. Maekawa, A. Kawasuso, B. Y. Wang, L. Wei, Positron annihilation study of 4H-SiC by Ge+ implantation and subsequent thermal annealing, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH B, vol. 270, 47-49 (2012).

Z. Q. Chen, M. Maekawa, A. Kawasuso, S. Sakai, H. Naramoto, Electron irradiation-induced defects in ZnO studied by positron annihilation, PHYSICA B CONDENSED MATTER, vol. 376, 722-725 (2006).

M. Maekawa, R. S. Yu, A. Kawasuso, Characterization of ion beam-induced SiC-OI structures by positron annihilation spectroscopy, PHYSICA STATUS SOLIDI(C), vol. 4, 3680-3683 (2007).

R. S. Yu, M. Maekawa, Y. Miwa, T. Hirade, A. Nishimura and A. Kawasuso, Positron microscope analysis of crack failure in stainless steels, PHYSICA STATUS SOLIDI(C), vol. 4, 3577-3580 (2007).

M. Maekawa, A. Kawasuso, Vacancy Generation in Si During Solid-Liquid Transition Observed by Positron Annihilation Spectroscopy, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 48, 030203 (2009).

J. Aihara, M. Maekawa, S. Ueta, A. Kawasuso K. Sawa, Microstructure of Nearly Stoichiometric ZrC-coating Layers for Advanced High Temperature Gas-Cooled Reactor Fuel and Positron Annihilation Spectroscopy of Various ZrC-coating layers, JOURNAL OF AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 94, 4516-4522 (2011).

A. Yabuuchi, M. Maekawa, A. Kawasuso, Vacancy defects in a stress-corrosion-cracked Type 304 stainless steel investigated by positron annihilation spectroscopy, JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, vol. 419 9-14 (2011).

3. 関係論文(Proceedings)

M. Maekawa, A. Kawasuso, S. Okada, H. Itoh, Research and development of high energy pulsed positron beam, MATERIALS SCIENCE FORUM, vol. 363, 658-660 (2001).

M. Maekawa, A. Kawasuso, M. Yoshikawa and H. Itoh, Structural defects at SiO_2/SiC interfaces detected by positron annihilation, MATERIALS SCIENCE FORUM, vol. 433-4, 559-562 (2002).

M. Maekawa, A. Kawasuso, M. Yoshikawa and A. Ichimiya, Investigation of SiO_2/SiC interface using positron annihilation technique, MATERIALS SCIENCE FORUM vol. 457-460, 1301-1304 (2004).

M. Maekawa, A. Kawasuso, M. Yoshikawa and A. Ichimiya, Interface properties of 4H-SiC MOS structures studied by a slow positron, MATERIALS SCIENCE FORUM, vol. 445-6, 144-146 (2004).

M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Hirade and Y.Miwa, Development and application of positron microprobe, TRANSACTIONS OF THE MATERIAL RESEARCH SOCIETY OF JAPAN, vol. 33, 287-290 (2008).

M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Hirade and Y. Miwa, Application of positron microprobe for nuclear materials, MATERIALS SCIENCE FORUM, Vol. 607, 266-268 (2009).

A. Yabuuchi, M. Maekawa and A. Kawasuso, Positron Microbeam study on Vacancy Generation Caused by Stress Corrosion Crack Propagation in Austenitic Stainless Steels, JOURNAL OF PHYSICS CONFERENCE SERIES, vol. 262, 012067 (2010).

M. Maekawa and A. Kawasuso, Characterization of helium bubbles in Si by slow positron beam JOURNAL OF PHYSICS CONFERENCE SERIES, vol. 225, 012032 (2010).

M. Maekawa, Y. Yabuuchi and A. Kawasuso, Evaluation of stainless steel under tensile stress using positron microbeam, JOURNAL OF PHYSICS CONFERENCE SERIES, vol. 225, 012033 (2010)

4. その他業績(プレス発表)

「世界最高レベルの収束度を持つ小型陽電子顕微鏡を開発」、朝日新聞全国版 (2006) 他4誌

5. その他業績(解説)

前川雅樹, 原子レベルの劣化診断に新ツール－JAEA開発の小型陽電子顕微鏡, 原子力EYE, vol. 54, 50-53 (2008).

謝辞

本研究を行うに当たり、終始ご指導・ご議論を賜りました大阪大学大学院工学研究科西嶋茂弘教授に心より感謝いたします。本研究全般にわたって終始熱心かつ的確なご指導、御所力をいただきました日本原子力研究開発機構先端基礎研究センタースピン偏極陽電子ビーム研究グループ河裾厚男グループリーダーに深く感謝いたします。また論文を完成させるにあたり貴重なご助言・ご指導を頂きました大阪大学産業科学研究所産業科学ナノテクノロジーセンター吉田陽一教授、大阪大学産業科学研究所量子ビーム発生科学研究分野磯山悟朗教授、大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設誉田義英准教授、大阪大学大学院工学研究科秋山庸子講師に深く感謝いたします。

研究を遂行するに当たり、陽電子ビーム装置開発において甚大な努力を頂きました日本原子力研究開発機構岡田漱平氏に感謝いたします。 炭化ケイ素半導体の研究において甚大なご協力をいただきました日本原子力研究開発機構研究所量子ビーム応用研究部門吉川正人氏、伊藤久義氏に感謝いたします。ステンレス鋼の応力腐食割れ研究において甚大なご協力をいただきました日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究部門三輪幸夫氏、塚田隆氏、同研究機構先端基礎研究センター藪内敦氏に感謝いたします。本研究全般にわたり適切なご指導、御所力をいただきました名古屋大学一宮彪彦名誉教授、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター深谷有喜氏に感謝いたします。

最後に、本研究が皆様のご指導、ご助力によるものであることに再び心より感謝の意を表して、本論文の結びをさせていただきます。