

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。

i

第1章	序論 1
	1.1 研究の背景・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
	1.1.1 陽電子消滅法概論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	1.1.2 炭化ケイ素半導体評価における陽電子消滅法・・・・・・・・・3
	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・・・・・4
	1.2 目的と構成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5
第2章	陽電子ビームを用いた欠陥評価技術の開発 7
	2.1 陽電子消滅法による欠陥評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2.1.1 陽電子の特性と利点・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・7
	2.1.2 角相関測定およびドップラー幅広がり測定・・・・・・・・・8
	2.1.3 陽電子消滅寿命測定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・12
	2.1.4 陽電子の打ち込み・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13
	2.2 低速陽電子ビームによるドップラー幅広がり測定・・・・・・・・16
	2.2.1 装置の構成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・16
	2.2.2 装置の動作試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 19
	2.2.3 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
	2.3 パルス陽電子ビームによる陽電子消滅寿命測定・・・・・・・・・21
	2.3.1 装置の構成および設計・・・・・・・・・・・・・・・・・21
	2.3.1.1 低速陽電子ビーム発生・輸送部・・・・・・・・・・・・22
	2.3.1.2 低速陽電子ビームパルス化部・・・・・・・・・・・・26
	2.3.1.3 測定・計測部・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
	2.3.2 装置の動作試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
	2.3.2.1 ビーム像およびエネルギースペクトルの観測・・・・・・・36
	2.3.2.2 パルス時間構造の計測・・・・・・・・・・・・・・・37
	2.3.2.3 寿命計測・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・38
	2.3.3 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
	2.4 陽電子マイクロビームによる空孔分布測定・・・・・・・・・・42
	2.4.1 陽電子マイクロビーム収束技術の開発・・・・・・・・・・・42
	2.4.1.1 陽電子ビーム輸送・収束部・・・・・・・・・・・・・・43
	2.4.1.2 試料部・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48
	2.4.1.3 ビーム輸送・収束試験 ・・・・・・・・・・・・・・・・48
	2.4.2 陽電子マイクロビーム二次元走査技術の開発・・・・・・・・51
	2.4.3 高輝度低速陽電子ビーム発生技術の開発・・・・・・・・・・54
	2.4.3.1 小型密閉線源の製作・・・・・・・・・・・・・・・・・555
	2.4.3.2 高効率減速材を用いた陽電子発生部の開発・・・・・・・・57
	2.4.4 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・59
	2.5 第一原理計算による陽電子状態計算・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	2.5.1 電子運動量分布と陽電子寿命の計算・・・・・・・・・・・・60

目次

,

	2.5.2	2 電子	状態	の計算	算・		•	••	•	••	•	••	•	••	•	•	•	•	•	•	•	•	6	1
	2.5.3	3 実際	その計算	算手	順・	•••	•	••	•	••	•	••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	6	2
	2.5.4	ト 計算	〔例・	••	••	•••	•	••	•	••	•	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	6	2
	2.5.5	; まと	め・	••	••	••	•	••	•	••	•	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	6	2
	2.6 ま	とめ・	• •	• •	• •	• •	•	• •	•	•••	•	••	•	• •	•	•	•		•	•	•	•	6	4
第3章	陽電子b	<u></u>	を用い	た材	料評	F価																	6	5
	3.1 炭	化ケイ	′素/素	融	と膜り	尾面	の評	価	•	• •	•	• •	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	6	5
	3.1.1	- 炭化	ゴケイ	素の	特性	•••	•	•••	•	••	•	••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	6	5
	3.1	. 1. 1	炭化	ケイ	素の	基本	的	特性	と	電力	ディ	バイ	ス・	$\sim \sigma$)応	用	•	•	•	•	•	•	6	5
	3.1	. 1. 2	SiC	トラン	ノジ	スタ	形成	tと	問題	直点	•	• •	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	6	7
	3.1.2	2 酸化	ご膜の	形成	方法	•••	•	•••	•	••	•	•••	•	• •	•	•	•	.•	•	•	•	•	6	7
	3.1	. 2. 1	基板	およ	びエ	ピタ	1+:	シャ	ル周	莫・	•	••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	6	7
	3.1	. 2. 2	熱酸	化・	• •	• •	•	•••	•	••	•	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	6	8
	3.1	. 2. 3	電気	測定	によ	る評	陌	去・	•	• •	•	•••	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	6	9
	3. 1	. 2. 4	低速	陽電	子ビ	-1	に、	よる	評	面法	•	••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	6	9
	3.1.3	3 低速	包陽電	子ビ		を用	3617	を評	価	••	•	•••	•	••	•	•	•	•	•	•	•	•	6	9
	3. 1	. 3. 1	ドラ	イ酸	化試	料の)評(通・	•	•••	•	•••	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	6	9
	3.1	. 3. 2	酸化	後熱	処理	の交	加果	• •	•	•••	•	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	7	9
	3.1.4	1 まと	め・	• •	••	•••	•	••	•	• •	•	•••	•	••	•	•	•	•	•	•	•	•	8	2
	3.2 ス	テンレ	ノス鋼	の応	力腐	食害	れ	亀裂	の	評価	i •	•••	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	8	4
	3.2.1	背景	₹••	••	••	•••	•	•••	•	••	•	••	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	8	5
	3.2.2	2 応力	」腐食	割れ	亀裂	断面	試	料の	評	・西	•	••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	8	6
	3.2.3	3 応力	,印加	下そ	の場	測定	E法し	こよ	る	亀裂	先	'常部	の 「	評価	ī•	•	•	•	•	•	•	•	8	9
	3.2	2.3.1	応力	印加	その	場測	」定り	 	具(の開	発	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	9	0
	3.2	2.3.2	試料	作成	••	•••	•	•••	•	•••	•	•••	•	•••	٠	•	•	•	•	•	•	•	9	1
	3.2	2.3.3	応力	印加	下ス	テン	-レ)	ス鋼	の1	亀裂	先	'''	に:	おけ	る	空	孔	分	布	測	定	•	9	3
	3.2	2.3.4	欠陥	構造	の評	価お	るよび	び空	孔	農度	の	評価	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	9	4
	3.2.4	1 腐食	の影	響·	••	•••	•	••	• .	••	•	••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	9	9
	3.2.5	5 考察	₹. ·	••	•••	•••	•	• •	•	•••	•	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	1	0	0
	3.2.6	う まと	:め・	••	••	•••	•	• •	٠	• •	•	••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	1	0	3
	-																							
第4章	総括																					1	0	4
	4.1 総	括・・	• •	•••	•••	• •	•	• •	•	•••	•	• •	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	1	0	4
	4.2 紀	論・・	• •	••	• •	• •	•	•••	•	•••	•	•••	•	• •	•	•	•	•	•		•	1	0	5
发表中型	2																					1	0	R
● つ 入 耐 当 結 目 っ	. К																					т 1	0	a
末頃ソク 謝辞	• 1																					т 1	1	2
HATHL																						-	-	4

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 y 線を放出する。この消滅 y 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。消滅ッ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 SiO₂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 SiO₂/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 SiO₂/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 SiO₂/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 SiO₂/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

3

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。5CC 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 クロム不働熊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、n m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。

4

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³S₁(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¹S₀(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+ 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, は

 $p_{r}=mc\theta$

(2-1)

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 $N(p_{\mu}, p_{\mu})$ と 3 次元の運動量分布密度関数 ρ ($p_{\mu}, p_{\mu}, p_{\mu}$)は、

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

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

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

と2方向への積分となる。ここで、

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



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 p₁, p₂とすると

$cp_1+cp_2=2mc^2$				(2-5)
$p_1 - p_2 \cos \theta = p_x$				(2-6)

これより

 $E_2 = cp_2 = mc_2 - p_x c/2$

(2-7)

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

9



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、

$S=(1-f)S_b+fS_d$		

 $W = (1-f) W_{b} + f W_{d}$

(2-8)(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E₁、E₂は、電子-陽電子対の運動量 p のガンマ線方向成分 P₁、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

$E_1 = mc^2 - E_b/2 + cP_L/2$	(2-10)
$E_2 = mc^2 - E_b/2 - cP_L/2$	(2-11)
これより、	
$E_1 + E_2 = 2mc^2 - E_b$	(2-12)

 $E_1 + E_2 = 2mc^2 - E_b$

 $E_1 - E_2 = cP_1$

(2-13)

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,+E,の線上に沿って観測した E,-E,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,+E,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、E₁+E₂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、Omrad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。

$$\tau^{-1} = \pi r_e^2 c \left[\left| \Psi_+(\mathbf{r}) \right|^2 n_-(\mathbf{r}) \gamma d\mathbf{r} \right]$$
(2-14)

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

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

 $p(t) = p(0) \exp(-\lambda t)$

(2-15)

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





 $N(t) = \lambda I(t) = \lambda I(0) \exp(-\lambda t)$ (2-16) となる。複数の寿命成分が存在すれば、それらの和

$$N(t) = \sum_{i} \lambda_{i} I_{i} \exp(-\lambda_{i} t)$$

(2-17)

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* ,、とその強度 *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 τ1 以外の欠陥成分 τ2、τ3 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²²Na 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、²²Na 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。²²Na 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。²²Na 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。

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

ここで、zoは

$$z_0 = \frac{\langle z \rangle}{\Gamma\left(\frac{1}{m} + 1\right)}$$

(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。 <z>は平均打ち込み深さであり、

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

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/cm³]、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⁻²keV⁻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

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

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)=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、

$$S(E) = \sum_{p} F_{p}(E)S_{p}$$

(2-22)

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 $(\sum_i F_j(E) = 1)$ 。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²²Na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 ²²Na 密封線源であり、線源強度は 1. 11GBq である。これは ²²NaCl となった ²²Na 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1×10⁵Pa 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 4 μ s 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。

ー範囲は 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²²Na 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、²²Na 線源より発生した陽

21





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²²Na 密封線源であり、線源強度は 2.96GBg である。 これは²²NaCl 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、 o 7mm 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 ²²Na 線源は 2.96GBg 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。

$$\frac{dx}{dt} = v_x$$

$$\frac{dy}{dt} = v_y$$

$$\frac{dz}{dt} = v_z$$

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{q}{m}(E_x + B_z v_y - B_y v_z)$$

$$\frac{dv_y}{dt} = \frac{q}{m}(E_y + B_x v_z - B_z v_x)$$

$$\frac{dv_z}{dt} = \frac{q}{m}(E_z + B_y v_x - B_x v_y)$$

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_y*)は粒子位置での電場[V/m]、(*B_x*, *B_y*, *B_y*)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、

$$B_{x} = \frac{z}{\sqrt{x^{2} + z^{2}}} \times B$$

$$B_{y} = 0$$

$$B_{z} = \frac{-x}{\sqrt{x^{2} + z^{2}}} \times B$$
(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*

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

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+ 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 対位相に投入する。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 ベ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

$$\Delta E(t) = P_s \left| \frac{1}{(1 - \frac{t}{\tau_0})^2} - 1 \right|$$

(2-27)

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、t_o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(t²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 ピ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


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。

$$\frac{dx}{dt} = v_x \qquad \frac{dy}{dt} = v_y \qquad \frac{dz}{dt} = v_z$$

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{q}{m}(B_z v_y) \qquad \frac{dv_y}{dt} = \frac{q}{m}(-B_z v_x) \qquad \frac{dv_z}{dt} = \frac{q}{m}(E_z)$$
(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、

31

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。

(2-29)

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

ここで、P₁は粒子の初期速度、Z₁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。50 Q 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 OV

BL1 -20V+20Vppのt²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 t²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 t²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t²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、y 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 y 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 y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 2.2×10⁴ 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(SiO₂)。



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 SiO₂ 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

Sample material	Energy[keV]	τ1[ns]	τ2[ns]	τ3[ns]	I1[%]	I2[%]	I3[%]
polyimide	7	0.386	-	-	100.0	_	-
FZ-Si(p-type)	19	0.220	1.010	-	97.2	2.7	-
amorphous SiO2	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

表 2.3-1 得られた寿命成分をまとめたもの。

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 ²²Na 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 10 µm 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]。

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

(2-31)

z はコイル中央を0とした軸上座標、B₀は z=0 での磁場強度、W はいわゆる半減値幅(B=B₀/2 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

$$f = \frac{w}{\sin\left(\frac{\pi}{\sqrt{1+K}}\right)}, \quad \Box \subset \mathcal{T} K = \frac{q(wB_0)^2}{8mV}$$
(2-32)

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、0: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、22Na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 10³~10⁴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μΑ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%~10%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 15mm、リ ターンヨーク外形は ϕ 82×50mm。ビームダクト直径は 10mm。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 200 µm 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 10⁶



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 500 µm 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



2.0

1.5

度1.0油

0.5

0.0 30

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。

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

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 50 μm のタングステン薄膜で、アパーチャ径はおよそ 200 μm 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 10.1 µm 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 っため、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 σ²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 0.3 π 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²²Na 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 ²²Na 密封線源が使用される。以前は、密封 ²²Na 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 ²²Na 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²²Na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、100μ lのマイクロシリンジに²²NaCl 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(2~3µ0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 100 µ 0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1~2 µ 00²²Na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²²Na 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。

55



図 2.4-12 製作した小型密閉線源の概略図と外観図。²²Na 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 ²²NaCl 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

57



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2×10⁻⁵Pa であり、ネオンガス導入中のガス圧力は3.5 ×10⁻³Pa 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 ρ_v(**p**) は以下 の式を用いて計算される。

$$\rho_{\nu}(\mathbf{p}) = \pi r_e c^2 \sum_{n} \left| \int e^{-ipr} \Psi_{+}(\mathbf{r}) \Psi_{n}(\mathbf{r}) \sqrt{\gamma(\mathbf{r})} dr \right|^2$$
(2-35)

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 $\rho_e(\mathbf{p})$ については、Alataloの方法を適用する[44]。

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

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

$$\rho(\mathbf{p}) = \rho_{\nu}(\mathbf{p}) + \rho_{c}(\mathbf{p}) \tag{2-37}$$

と記述される。

角度相関(ACAR) スペクトルは、ρ(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。

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

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。

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

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、

 $H\Psi$ ()= $E\Psi$ ()

(2 - 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 「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「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。

62



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 ²²Na 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、Si0₂/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、Si0₂/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 Si0₂/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 10¹⁰cm⁻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 0N 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 SiO₂ 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 (SiO₂/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。

66
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SiO₂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 cm²/V 程度に留まっている。 SiO₂/Si 界面と比較すると、SiO₂/Si 界面には SiO₂/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 SiO₂/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 H₂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、N0 あるいは N₂0 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,と SiC の接合部分には明らかに性質の異なる SiO₂/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 Si0₂/Si 界面には存 在しない SiO₂/SiC 界面特有の現象である。この中間層は SiC から SiO₂に構造が遷移するように 存在し、SiC に近いのか SiO2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、 Si0₂/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 SiO₂/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 SiO₂ 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、SiO₂/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 1×10¹⁸cm⁻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 5×10¹⁵ 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 10~20 cm⁻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 Si0₂ 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 0₂ が反応して Si0₂ が形成されるのみであるが、SiC の場合には Si0₂ が形成する過 程に加え、C の燃焼がある。C は CO あるいは CO₂ 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 Si0₂ 内や界面に残 留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 Si0₂ 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 0 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 0 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 SiO₂の生成は基本的には Si 同様 0 と Si の反応および 0 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 22mm Ø、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 SiO₂/SiC 界面準位の測定を行った。作成した SiO₂/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 SiO₂/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、2×10⁷ 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 Omrad を中心に対照に折りたたむことにより 4×10⁷ 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 SiO₂/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 SiO₂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、SiO₂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。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,層は(S,W) =(1.11, 1.03)となる。もし試料に SiO₂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 SiO₂ 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、 Si0,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 SiO₂/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 ₩ 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 Si0₂/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 Si0,/SiC 界面に引き戻される現象が発生する。実際に、Si02層と SiC 層の 間のSiO₂/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、SiO₂/SiC 界面付近あるいは SiO₂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 Si02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 Si0₂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、SiO2のアフィニティは-11eV である。これより陽電子は SiO2層 のほうへ大きくは滲出しない。以上の理由により、Si0₂層に近い SiC 層に打ち込まれた陽電子は、 SiO₂/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SiO₂/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、SiO₂/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 Si0,/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 SiO₂/SiC 界面の S パラ メータおよび寿命成分。

Region	ion S		$\Delta_t(nm)$	L(nm)	$\mathcal{E}(kV/cm)$
		As-oxidize	ed		
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(fixe		1.00(fixed)	95 ± 3	221 ± 20	5.4 ± 0.1
SiC(bulk)	1.00(fixed)	1.00(fixed)	Semi-infinite	221±15	
		Postoxidation an	nnealing		
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、 Si0₂/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、Si0₂表面、Si0₂層、 SiO₂/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 △t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 ₩ 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。SiO2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 Si0。/Si 界面のものよりも強い。これは SiO₂/Si 界面よりも多数の欠陥が SiO₂/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。SiO2層の拡散長は10nm 程度と短くなるが、これはSiO2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。/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Si02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 Si0₂/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、Si0₂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、SiO₂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)Si04 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 SiO₂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)。SiO₂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 SiO₂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 au,および 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。 Si0,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]。Si0,層の解析では、τ,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 τ₉=472psの成分、もう一つが τ₉=1610psの長 寿命成分である。Si02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 と τ_3 は p-Ps および o-Ps に由来するものである。 τ_2 は SiO₂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、 Si02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 Si0,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Si02層の r2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Si0,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。

E(keV)	Region	$\tau_1(\mathrm{ps})$	$ au_2(\mathrm{ps})$	$\tau_3(\mathrm{ps})$	$I_1(\%)$	<i>I</i> ₂ (%)	<i>I</i> ₃ (%)
			As-oxidiz	red		······································	
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 a	nnealing			•
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		

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。



図 3.1-5 SiC 層、SiO2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 SiO₂/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 Si0,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 SiO₉/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 Si0,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 Si0,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。

Si0₂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 SiO₂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]

Si0,/SiC界面中間層においては、Si0,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 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 SiO₂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 SiO₂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 SiO₂の接合面では、 柔軟な SiO₂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 SiO₂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 0 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SiO₂の密度 2.2 g/cm³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SiO₂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-0 結合、Si-Si 結合および 0-0 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 γ (r)については、4H-SiC に対しては Boroński-Nieminen (BN)型を、アモルファス SiO₂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 SiO₂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 Si0₂構造のバルク寿命は、581ps であった。この値は測定された Si0₂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 Si0₂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 τ₂ 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 Si0₂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 Si0₂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 SiO₂ 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 SiO₂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、SiO₄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0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、 $V_{siox}(x=1\sim3)$ 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_{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。SiO₂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_{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 Si0₂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、Si0₂/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 Si0₂ 中や Si0₂/SiC 界面近傍に残留した酸素が再び拡散を開始し、Si0₂/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、SiO₂/SiC 界面準位を増加させる SiO₂/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、SiO₂/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 SiO₂/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 SiO₂/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、SiO₂/SiC 界面準位の低減に大きな効果があるとされている、N₂O 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 SiO₂/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 > N₂O-POA となり N₂O 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 SiO₂/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 SiO₂/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Si0₂/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、Si0₂/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 10¹²cm⁻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Si0₂/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、Si0₂/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Si0₂/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 SiO₂/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 SiO₂/SiC 界面の評価を低速陽電 子ビームを用いて行った結果、SiO₂/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(Cr23C6)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316LC)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√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、

$$\tan \theta = \frac{\mu}{\cos \beta}$$
$$\tan \alpha = \frac{P}{\pi D}$$



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 50 µm 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。

(a) 引張応力印加、予亀裂導入



(b) 腐食(172h)



光顕像変化なし Sパラメータ増加





(c) 更に腐食(244h)



亀裂進展 Sパラメータ分布明確化



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 3.2-10 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_{ν} は空孔濃度、 $\eta \ge n$ 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、

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

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 1.1×10^{15} [s⁻¹]である[95]。 S_{ν} 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たところ、 $C_r=3\times10^{-6}$ (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、MgC1 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 MgCl₂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 SiO₂/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。

④Si0₂/SiC 界面には Si0₂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, and T. 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, and B. 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 Environmental 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/~kiso1/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)

<u>M. Maekawa</u>, A. Kawasuso, M. Yoshikawa and H. Itoh, SiO₂/SiC interface proved by positron annihilation, APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 216, 365-370 (2003) (第2章、第3章)

<u>M. Maekawa</u>, A. Kawasuso, M. Yoshikawa, A. Miyashita, R. Suzuki and T. Ohdaira, Structure of SiO₂/4H-SiC interface probed by positron annihilation spectroscopy, PHYSICAL REVIEW B, vol. 73, 014111 (2006) (第2章、第3章)

<u>M. Maekawa</u>, A. Kawasuso, M. Yoshikawa, A. Miyashita, R. Suzuki and T. Ohdaira, Defect layer in SiO₂-SiC interface proved by a slow positron beam, PHYSICA B-CONDENSED MATTER, vol. 376, 354-357 (2006) (第3章)

<u>M. Maekawa</u>, 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)

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

<u>前川雅樹</u>、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)

<u>M. Maekawa</u>, 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)

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

<u>前川雅樹</u>、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).

<u>M. Maekawa</u>, 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, <u>M. Maekawa</u>, 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, <u>M. Maekawa</u>, 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, <u>M. Maekaw</u>a, 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, <u>M. Maekawa</u>, 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, <u>M. Maekawa</u>, 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, <u>M. Maekawa</u>, 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, <u>M. Maekawa</u>, 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).

<u>M. Maekawa</u>, 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, <u>M. Maekawa</u>, 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).

<u>M. Maekawa</u>, 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, <u>M. Maekawa</u>, 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, <u>M. Maekawa</u>, 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)

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

<u>M. Maekawa</u>, A. Kawasuso, M. Yoshikawa and H. Itoh, Structural defects at SiO₂/SiC interfaces detected by positron annihilation, MATERIALS SCIENCE FORUM, vol. 433-4, 559-562 (2002).

<u>M. Maekawa</u>, A. Kawasuso, M. Yoshikawa and A. Ichimiya, Investigation of SiO₂/SiC interface using positron annihilation technique, MATERIALS SCIENCE FORUM vol. 457-460, 1301-1304 (2004).

<u>M. Maekawa</u>, 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).

<u>M. Maekawa</u>, 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).

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

A. Yabuuchi, <u>M. Maekawa</u> 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).

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

<u>M. Maekawa</u>, 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)

<u>前川雅樹</u>,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基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 センター薮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。

