

高強度陽電子ビームを利用したポジトロニウム 飛行時間分光法による先端材料ナノ空孔分析

伊藤 賢志¹, 于 潤升², 佐藤 公法³, 平田 浩一¹, 小林 慶規¹, 栗原 俊一⁴

¹産業技術総合研究所, ²中国科学院高能物理研究所, ³東京学芸大学, ⁴高エネルギー加速器研究機構

Nanopore Analysis of Advanced Materials by Positronium Time-of-Flight Spectroscopy Based on An Intense Positron Beam

Kenji ITO¹, Runsheng YU, Kiminori SATO², Kouichi HIRATA¹, Yoshinori KOBAYASHI¹, Toshikazu KURIHARA³

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

²Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences (IHEP) ³Tokyo Gakugei University,

⁴High Energy Accelerator Research Organization (KEK),

1. はじめに

陽電子は電子の反粒子であり、物質中では電子と対消滅してほぼ反対方向に2つの消滅 γ 線光子を放出する(2光子消滅)。陽電子が絶縁体に入射するとその一部が電子と結合してポジトロニウム(Ps)を形成する。陽電子やPsは物質のバルク表面や電子密度の低い欠陥・空孔などに局在しやすく、その寿命は消滅サイトの電子密度が低いほど長くなる。陽電子と電子が互いに平行なスピンを持つオルト-ポジトロニウム(*o*-Ps)はナノ空孔に捕獲されると、数ナノ秒以上の比較的長い寿命を持つ。このため*o*-Psは原子・分子レベル空孔を探るプローブになる[1, 2]。最近では、エネルギー可変な陽電子ビームと組み合わせた低速陽電子消滅法による薄膜のナノ空孔分析が注目されている[3-6]。

低速陽電子を物質表面に注入したときに形成される*o*-Psの一部は表面から真空中へ飛び出し、内部の陽電子-電子同士で3つの γ 線光子を放出して自己消滅する(3光子消滅)。ポジトロニウム飛行時間(Ps TOF)分光法では*o*-Psが再放出したときの運動エネルギーを測定する。この方法によりPsと物質表面との相互作用や表面近傍の極微構造に関する情報を得ることができる[7-12]。最近、我々はこの方法を次世代絶縁膜(Low-*k*膜)の細孔構造評価に応用し、多孔質薄膜中のナノ空孔の屈曲性に関する知見が得られることを示した[10]。

高エネルギー加速器研究機構では、数年前より線型加速器で発生させた高強度低速陽電子ビームを利用したPs TOF実験を行ってきた[11-16]。Ps TOF法では、試料表面から出た*o*-Psの真空チェンバー内の飛行距離と飛行時間により放出エネルギーを算出する。実際の測定では試料と検出器の距離を一定にして、陽電子の入射時刻と*o*-Psの3光子消滅時刻の差から飛行時間を求める。真空中の*o*-Psの平均寿命は142 nsであるが、個々の*o*-Psはさまざまな時間で消滅するため、Ps TOF法では試料表面から放出された*o*-Psのごく一部しか検出されない。従って、Ps TOFデータはノイズの影響をうけやすく、これまでのTOF信号積算方式では、Psの放出量が少ない試料について定量的な測定を行うことが困難であった。

最近、デジタルオシロスコープ(DSO)による陽電子消

滅寿命計測法が斎藤らにより開発された[17]。これは従来のNIMモジュールを用いたハード的な時間差解析の代わりに、検出信号を全てデジタルデータ化しパーソナルコンピュータ(PC)に取り込んだ後、オフラインで行う方法である[17]。この原理をPs TOFデータ解析に応用することにより、測定システム全体の安定性の向上および低バックグラウンド化が達成できた[18]。また、検出信号の波形データをデジタル化して記録媒体に保持することにより、従来のハードウェアモジュールによる測定とは異なり、様々なパラメータを用いた再解析が可能となる利点も有する。

本報告では、KEKのPs TOF分光器のためのデジタル処理データ解析法及び高分子材料と多孔質薄膜への適用性を評価し、さらに、開発されたデジタル方式Ps TOF法を応用したナノ空孔導入型Low-*k*膜中のナノ空孔構造分析例について紹介する[19]。

2. デジタル方式によるPs TOF測定

2.1 高強度陽電子ビームおよびPs TOF分光装置

Ps TOF実験は高エネルギー加速器研究機構の低速陽電子実験施設にて行った[13, 16]。陽電子の生成は50 MeVのS-バンド直線加速器からのパルス電子を水冷式2 mm厚のタンタルコンバータへ照射することにより行われる。さらに焼鈍した25 μ m厚のタンゲステンモデレータにて減速された陽電子を4.9 keVに加速した後、6 mTの磁場で誘導して、パルス幅22 nsおよび50 Hzのビームを形成して試料中へ注入した。陽電子ビームの強度は 2×10^5 e⁺/パルスであった。測定には可動式アルミニウム試料ホルダーおよび5 mm幅の鉛コリメータ越しに設置されたプラスチックシンチレータと光電子増倍管(PMT)とを組み合わせた陽電子消滅 γ 線検出器からなるPs TOF分光器を使用した(Fig. 1)。加速器のパルス信号をトリガにして、陽電子およびPsの消滅 γ 線によるPMTアノード信号をDSOで読み込み、波形データをデジタル処理した後、メモリに記憶する。蓄積された波形データをイーサネットを介して、PCに転送し、ハードディスクに記憶して、オフラインデータ処理した。

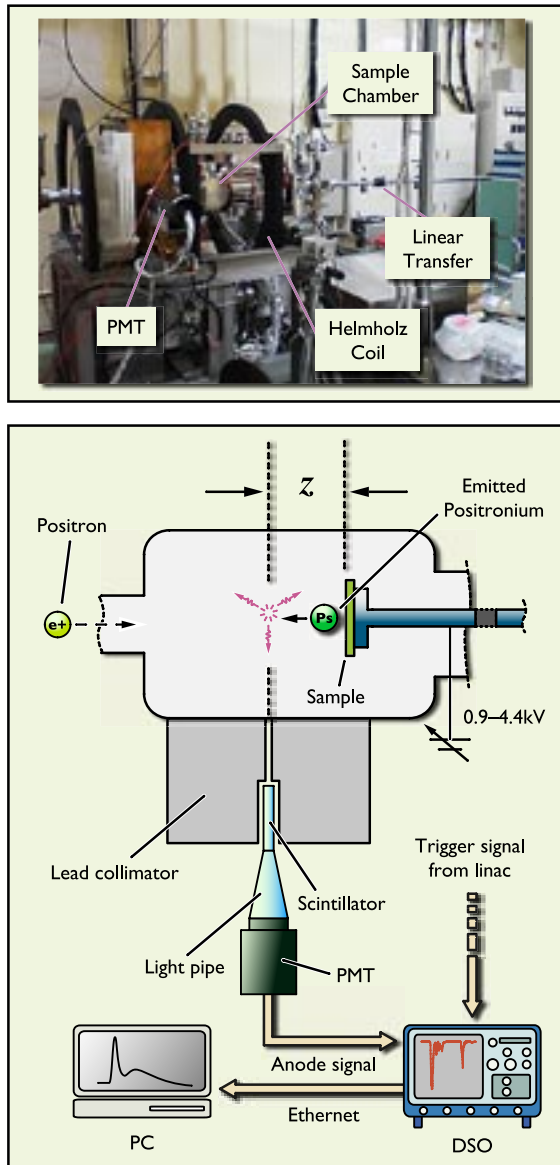


Figure 1
Experimental setup. (Upper) View of the Ps TOF chamber, (Bottom) Schematic diagram of the Ps TOF measurement system.

2.2 データ処理

PC上に記憶された波形データをC++言語によるアルゴリズムを利用して解析処理した。解析処理の概要をFig. 2に示した。各波形データをスムージング処理した後、波高弁別によりバックグラウンドを除去し、 γ 線パルスのピーク位置からその検出時刻を決定した。弁別を行わずに得られたパルス波高分布に基づいて、弁別しきい電位を60 mVに設定してバックグラウンドノイズ成分の除去を行った。また、パルス波形のスムージングは以下の加重移動平均により行った。

$$X'_{i+1} = \sum_{j=0}^n a_j X_{i+j} \quad (1)$$

ここで、 X_i , X'_i , n , a_j は、それぞれ、処理前後の波形データ、項数、および、加重係数を表す。本研究ではパラメータ n および a_j ($j=0, 1, 2$) をそれぞれ 2, 0.25, 0.5, 0.25 とした。

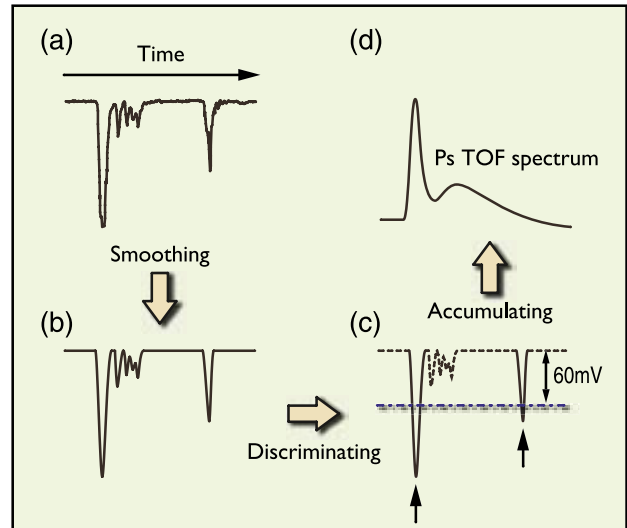


Figure 2 Procedure of the data analysis.

弁別されたパルス信号をそれぞれ1イベントとして、それらイベントを検出時刻に対応するチャンネルごとに積算することにより頻度分布 (TOF データ) を得た。

2.3 テスト試料

試料として、シリコン基板上にスピナーコーティングで堆積した無機シルセスキオキサン多孔質薄膜 (HSQ 膜) [10]、および、高温にてプレス成形後、氷浴中でクエンチして得たポリスチレンおよびポリテフタル酸エチル (PET) を用いた。

Ps TOF 測定は、飛行距離 (z) を 30 mm, 40 mm, 50 mm と 60 mm, 陽電子の注入エネルギー (E_{in}) を 0.50 keV から 3.00 keV と変化させて行った。DSO の時間スケールとサンプリング速度をそれぞれ 500 ns および 2 GS/s とし、 1.25×10^5 回掃引した。陽電子注入エネルギーの調整は試料ホルダーの電位を 1.9 kV-4.4 kV 間で変化させることにより行った。

2.4 データ処理の効果および *o*-Ps 放出エネルギーの算出

デジタル方式の効果を検討するため、はじめに高分子試料による評価試験を行った。高分子中の *o*-Ps 拡散長は 0.7 nm-1.0 nm であることが知られている [20]。陽電子の平均注入深さ L [nm] は

$$L = \left(\frac{40}{\rho} \right) E_{in}^{1.6} \quad (2)$$

で与えられる [21]。ここで、 ρ [g/cm³] は試料密度で、高分子材料の場合は $\rho \sim 1$ で、陽電子注入エネルギーが 0.08 keV-0.10 keV のとき、上記の拡散長は平均打ち込み深さに相当する。よって、これよりも注入エネルギーが十分大きいときは試料中で形成した *o*-Ps の大部分は試料表面から放出することなく試料中で消滅すると考えられる。

Fig. 3 は、 $E_{in} = 1.00$ keV および $z = 60$ mm で得られたポリスチレンの TOF データである。この図には DSO に取り

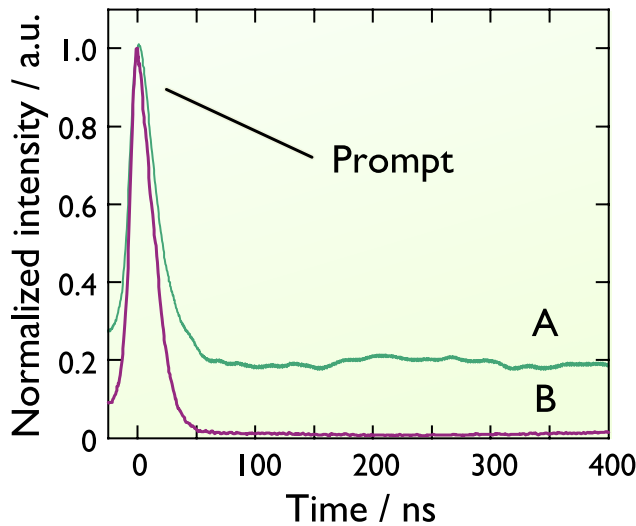


Figure 3
Comparison of positronium time-of-flight (Ps TOF) spectra obtained for polystyrene at $E_{in}=1.00$ keV and $z = 60$ mm before and after the data analysis. Spectrum B was obtained through the discrimination process (see the text for the details), while spectrum A was obtained by averaging anode signals from a photomultiplier tube. The peak at $t=0$ is due to the γ rays which originate from prompt positron annihilation.

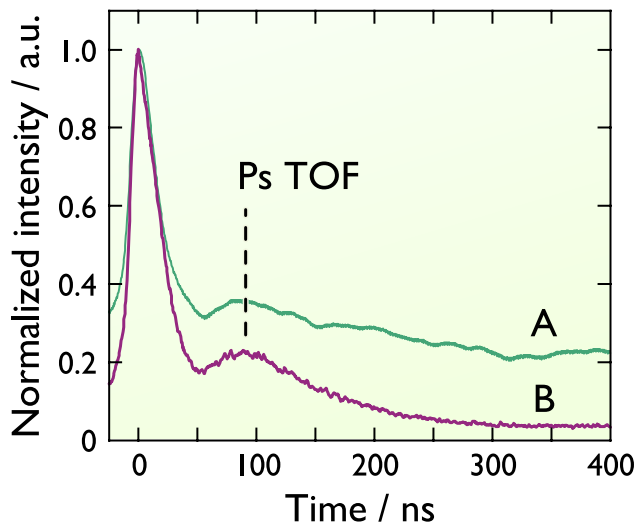


Figure 4
Comparison of positronium time-of-flight (Ps TOF) spectra obtained for a HSQ highly porous film at $E_{in} = 0.50$ keV and $z = 40$ mm before and after the data analysis. The legends are as in Fig. 3.

込まれた PMT からのパルス波形をすべての時間チャンネルごとに積算し、掃引回数で平均化して得たデータ処理前（積算方式）と処理後の 2 つのデータが示されている。左の大きなピークは陽電子が試料に打ちこまれた際に放出される消滅 γ 線によるプロンプトピークである。バックグラウンドが除去されていない積算方式のデータでは、50 ns 以上の時間の信号強度が高くなっているが、ノイズの影響が大きいためこの領域に TOF 信号が含まれているかどうか判然としない。バックグラウンドが除去された処理後のデータでは、50 ns 以上での信号強度はほとんどゼロであり、上述の拡散長からの予想通り、本条件ではポリ

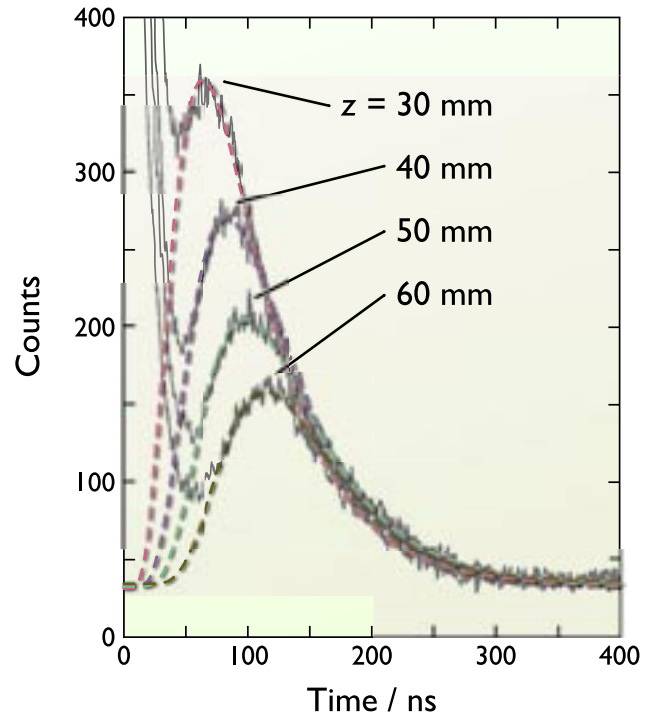


Figure 5
Ps TOF spectra for the HSQ film at different flight lengths z . Incident positron energy E_{in} was fixed to 0.50 keV. Large prompt peaks around $t = 0$ are not shown. The spectra were obtained after the data analysis.

スチレン表面から o -Ps が放出されていないことが明らかとなった。処理前後のデータ中のプロンプトピーク半値幅 (FWHM) を比較してみると、処理前の値が 37.2 ns であるのに対し、処理後は 32.0 ns と減少しており、データ処理により TOF 測定の時間分解能が向上していることもわかる。なお、PET についても同様の傾向が確認された。

HSQ 膜試料について $E_{in} = 0.50$ keV および $z = 40$ mm の条件で得られた TOF データを Fig. 4 に示した。 $t = 0$ のプロンプトピークとは異なる $t = 90$ ns 付近にピークが観測された。これは飛行中の o -Ps の 3 光子消滅による TOF ピークと帰属できる。処理前後のデータを比較すると、データ処理を行うことで TOF ピークが単一成分としてより明瞭に観測され、また、上述同様にバックグラウンドレベルが減少している。そして、Fig. 5 の飛行距離依存性からわかるように、 z の増加に伴いピーク観測時間が遅延することも確認でき、このデータから o -Ps 放出エネルギーを定量的に求めることができる。

o -Ps の固有寿命 (142 ns) の効果と鉛コリメータ開口部上で消滅 γ 線が検出可能な領域を o -Ps が通過することによる時間依存性の影響 [8, 10] をデータ処理後のスペクトル上の各点に

$$\frac{1}{t} \exp\left(-\frac{t}{142}\right) \tag{3}$$

を乗じて補正したスペクトルから得られた TOF ピーク位置 t_p と飛行距離 z の関係を Fig. 6 にプロットした。 t_p は z

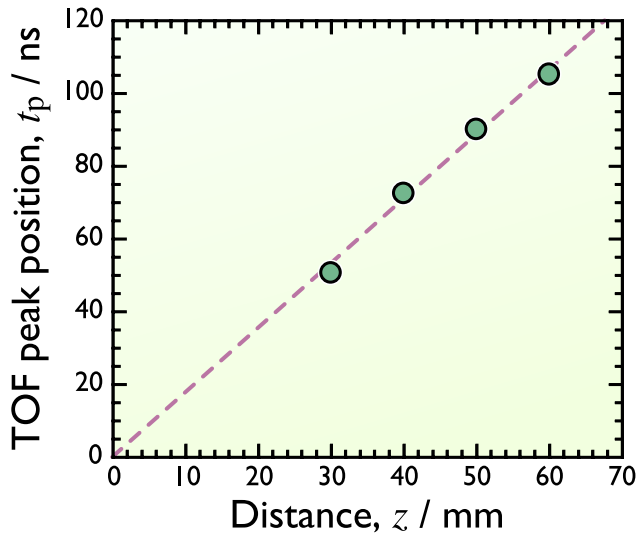


Figure 6 Plot of the TOF peak position versus z for the HSQ film obtained at $E_{in} = 0.50$ KeV.

に比例して増大しており、 o -Ps の放出が再現性よく観測されたことを示している。このプロットの傾きから、関係式

$$E_{Ps} = m_e \left(\frac{z}{t_p} \right)^2 \quad (4)$$

(ここで、 m_e は電子の質量) を用いることにより、 $E_{in} = 0.50$ keV での o -Ps 放出エネルギーが 1.8 ± 0.1 eV と求められた。この結果は異なる測定系で得られた以前の結果 [10] と一致しており、本研究で開発した解析方法の妥当性が確認できた。

3. Ps TOF 分光法を応用した先端材料分析

最小配線ピッチ 45 nm (hp65) による次世代半導体 ULSI 開発では信号遅延の原因となる寄生容量を減少させるために絶縁膜の低誘電率 (Low- k) 化が必要不可欠であり、絶縁材料 (これまで用いられた非多孔質シリカでは比誘電率 $k \sim 4.3$) にナノ空孔を導入し Low- k 化する技術開発が進んでいる。半導体デバイスのインテグレーションプロセスでは化学機械研磨やプラズマエッチングなどが行われるため、機械強度および化学物質耐性の観点から Low- k 膜中の空孔は閉鎖していることが好ましいとされている。ここでは Ps TOF 法を応用した Low- k 薄膜のナノ空孔分析についての研究例を述べる。

3.1 空孔導入型 Low- k

ケイ酸エチルから得た前駆体粒子とアルコキシシランとを混合することによりナノクラスターシリカ (NCS) 溶液を調製し、この溶液をシリコン基板上にスピコートし製膜、150°C で乾燥後、400°C にて熱処理して得た、10 nm から 17 nm の範囲で異なる二次粒子サイズをもつ NCS 多孔質 Low- k 薄膜を用いた (Table 1)[5]。各薄膜試料内での o -Ps の平均寿命から見積もられた空孔半径は 1.2 nm から 2.2 nm の範囲であった [22]。

Table 1 Thickness (T), relative dielectric constant (k), secondary particle diameter(d), and open porosity (V_p) for nano-clustering silica (NCS) porous films.

ID	T / nm	k	d / nm	V_p / %
A	401	2.3	17	29
B	456	2.5	15	26
C	296	3.2	10	16

3.2 o -Ps 放出エネルギーとナノ空孔連結性

各 Low- k 膜試料の Ps TOF データ ($z = 30$ mm) から上述の方法で変換して得た o -Ps エネルギースペクトルの E_{in} 依存性を Fig. 7 に示した。 $E_{in} = 0.50$ keV ($L \sim 10$ nm) では、いずれの Low- k 膜においても o -Ps 放出ピークが観測され、 o -Ps エネルギーは 1 eV よりも大きいことが確認された。また、そのピーク強度は試料 A, B, C の順となり、対応する空孔率 V_p と相関することがわかった。そして、 E_{in} の増大とともに放出ピーク位置は低エネルギー側へとシフトし、その強度は徐々に減少した。

試料中に打ち込まれた陽電子が o -Ps を形成しナノ空孔内に捕獲されたとき、 o -Ps のエネルギーは数 eV 程度と推定できる [9-11, 23]。半径 1 nm 以上のナノ空孔内での o -Ps は古典粒子と見なすことができ [24, 25]、その一部は表面に連結した開放空孔を通して移動し、真空中へ放出する。その際 o -Ps は空孔壁と衝突を繰り返しながらエネルギーを失うと考えられる。表面に達するまでに失う総エネルギー E_{loss} は、衝突回数 N と一回あたりの衝突で失うエネルギー ΔE との積 $E_{loss} \sim N\Delta E$ で近似できる。ここで ΔE は一定とみなせるため、放出時の運動エネルギーは N に依存すると考えることができ、また、 N は空孔内の o -Ps の平均自由行程と移動距離で決まる。つまり、物質内部のより深くで形成し、より長く移動して放出した o -Ps ほど、そのエネルギーは低くなる。

Fig. 7 のピーク位置における o -Ps エネルギー (E_{Ps}) の E_{in}

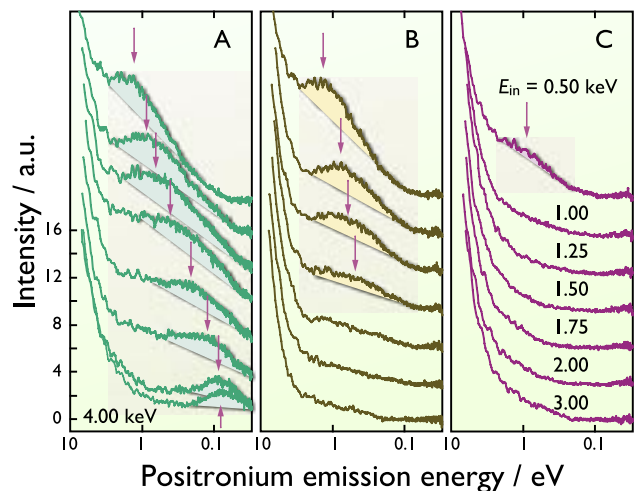


Figure 7 Variations of the o -Ps emission energy spectra for NCS films with E_{in} observed at a fixed flight distance of 30 mm. The data were quoted from Ref.[19].

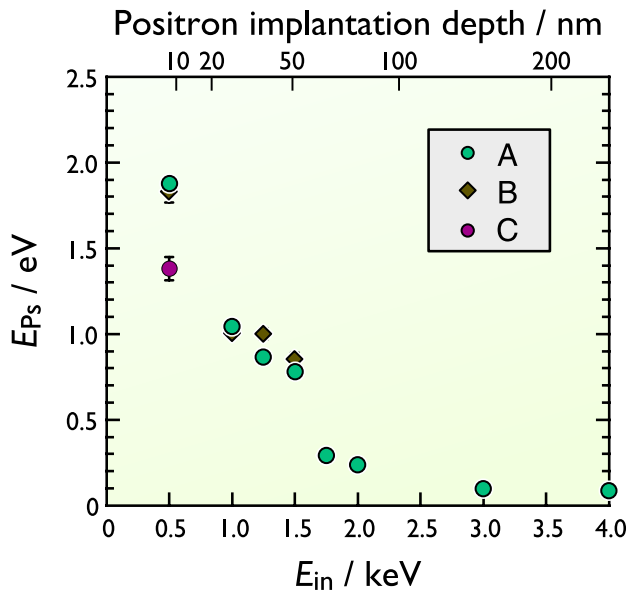


Figure 8
Variations of the *o*-Ps emission energy at the TOF peak for NCS films with E_{in} . The upper horizontal axis represents the mean positron implantation depth (L) calculated by $L = \frac{40}{\rho} E_{in}^{1.6}$ for films A and B. The data were quoted from Ref. [19].

依存性を Fig. 8 に示した。図の上横軸には平均注入深さ L を示した。 $E_{in} \leq 1.50$ keV ($L \sim 55$ nm) では試料 A, B の E_{ps} はほぼ一致し, E_{in} , すなわち, L の増加と共に徐々に減少した。上述の考察および本結果から, より深くで形成した *o*-Ps がより多くのエネルギーを失いながら, 二次粒子間に存在する開放ナノ空孔を通して放出したことが推察される。さらに試料 A については, 打ち込みエネルギーの最も高い $E_{in} = 4.00$ keV ($L \sim 300$ nm) においても *o*-Ps の放出が観測され, その E_{ps} は熱エネルギー程度の 0.05 eV となることがわかった。

Fig.7 の結果のとおり $E_{in} = 0.50$ keV ($L \sim 10$ nm) での Ps TOF ピーク強度は各薄膜試料の空孔率の大小関係に一致した。二次粒子径が 10 nm-17 nm であることから, $L \sim 10$ nm 程度の表面近傍のナノ空孔はすべて表面に繋がった開放空孔であると考えられる。このため, *o*-Ps はほとんど消滅することなく表面から放出され, その結果, ナノ空孔量 (= 空孔率) に相関したと考えられる。一方, より深くで形成した *o*-Ps の一部は, 閉鎖空孔内に閉じこめられ, 膜外へ放出することなく消滅する。このときの *o*-Ps の放出は全空孔量に対する開放空孔量, すなわち, ナノ空孔の連結性に依存する。つまり, E_{in} の増加に伴い *o*-Ps の放出量が減少するのは連結空孔が減少することを示しており, また, 試料 B および C が $E_{in} \geq 2.00$ keV および 1.00 keV でそれぞれ *o*-Ps の放出が観測されなかったことから膜中における空孔連結性は $A > B > C$ の順であることを示唆している。

4. まとめ

KEK 高強度陽電子ビームを利用した Ps TOF 分光装置のためのデジタル方式データ解析法, および, この方式を応

用した多孔質 Low- k 薄膜のナノ空孔評価例を紹介した。デジタル化した *o*-Ps 3 光子消滅 γ 線の検出信号処理により, TOF スペクトルの安定性, 時間分解能, および, S/N 比を改善することに成功した。この方法を異なる比誘電率を持つ空孔導入型 Low- k 膜のナノ空孔構造分析に適用した。本測定法により開放ナノ空孔を通して放出した *o*-Ps を調べることによりナノ空孔連結性を評価できることが示された。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は触媒化成工業株式会社との共同研究により得たので, ここに感謝の意を表す。また, プログラム作成に関して助言をいただいた, 東北大学 永井康介助教授, 東京大学 斎藤 晴雄博士および同 兵頭 俊夫教授に感謝する。本研究は NEDO 委託研究「ナノテクノロジープログラム - ナノ計測基盤技術プロジェクト」の一部として行われた。

(原稿受付: 2006 年 9 月 19 日)

引用文献

- [1] K. Ito, Y. Saito, T. Yamamoto, Y. Ujihira and K. Nomura, *Macromolecules*, **34**, 6153 (2001).
- [2] Y. Kobayashi, K. Haraya, S. Hattori and T. Sasuga, *Polymer*, **35**, 925 (1994).
- [3] R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki and T. Tomimasu, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. B Lett.*, **30**, L532 (1991).
- [4] Y. Kobayashi, W. Zheng, T. B. Chang, K. Hirata, R. Suzuki, T. Ohdaira and K. Ito, *J. Appl. Phys.*, **91**, 1704 (2002).
- [5] K. Ito, Y. Kobayashi, K. Hirata, H. Togashi, R. Suzuki and T. Ohdaira, *Radiat. Phys. Chem.*, **68**, 435 (2003).
- [6] K. Ito and Y. Kobayashi, *Acta Phys. Pol. A*, **107**, 717 (2005).
- [7] A. P. Mills Jr., L. Pfeiffer and P. M. Platzman, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1085 (1983).
- [8] R. H. Howell, I. J. Rosenberg, M. J. Fluss, R. E. Goldberg and R. B. Laughin, *Phys. Rev. B*, **35**, 5305 (1987).
- [9] P. Sferlazzo, S. Berko and K. F. Canter, *Phys. Rev. B*, **35**, 5315 (1987).
- [10] R. S. Yu, T. Ohdaira, R. Suzuki, K. Ito, K. Hirata, K. Sato, Y. Kobayashi and J. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4966 (2003).
- [11] Y. Nagashima, Y. Morinaka, T. Kurihara, Y. Nagai, T. Hyodo, T. Shidara and K. Nakahara, *Phys. Rev. B*, **58**, 12676 (1998).
- [12] 佐藤公法, 伊藤賢志, 平田浩一, 小林慶規, 栗原俊一, 第 43 回アイソトープ・放射線研究発表会 2a-III-05 (2006).
- [13] T. Kurihara, Y. Nagashima, T. Shidara, H. Nakajima, S. Ohsawa, M. Ikeda, T. Oogoe, K. Kakihara, Y. Ogawa, A.

- Shirakawa, T. Sanami and A. Enomoto, *Mater. Sci. Forum*, **445-446**, 486 (2004).
- [14] H. K. M. Tanaka, T. Kurihara and A. P. Mills Jr., *Photon Factory Activity Report*, **22A**, 23 (2005).
- [15] Y. Kobayashi, K. Ito, K. Hirata, K. Sato, R. S. Yu, T. Kurihara, *Photon Factory Activity Report*, **22A**, 28 (2005).
- [16] URL: <http://www-linac.kek.jp/slowpos/>
- [17] H. Saito, Y. Nagashima, T. Kurihara and T. Hyodo, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **487**, 612 (2002).
- [18] 斎藤晴雄, 兵頭俊夫, 第 39 回理工学における同位元素・放射線研究発表会 2a-II-5 (2002).
- [19] K. Ito, R. S. Yu, K. Sato, K. Hirata, Y. Kobayashi, T. Kurihara, M. Egami, H. Arao, A. Nakashima and M. Komatsu, *J. Appl. Phys.*, **98**(9), 094307 (2005).
- [20] K. Hirata, Y. Kobayashi and Y. Ujihira, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, **92**, 985 (1996).
- [21] P. J. Schultz and K. G. Lynn, *Rev. Modern Phys.*, **60**, 701 (1988).
- [22] K. Ito, Y. Kobayashi, R. Suzuki, T. Ohdaira, R. S. Yu, K. Sato, K. Hirata, H. Togashi, M. Egami, H. Arao, A. Nakashima and M. Komatsu, *MRS Sym. Proc.*, **788**, 397 (2004).
- [23] Y. Nagashima, M. Kakimoto, T. Hyodo, K. Fujiwara, A. Ichimura, T. Chang, J. Deng, T. Akahane, T. Chiba, K. Suzuki, B. T. A. McKee and A. T. Stewart, *Phys. Rev. A*, **52**, 258 (1995).
- [24] K. Ito, H. Nakanishi and Y. Ujihira, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4555 (1999).
- [25] K. Ito and Y. Kobayashi, *Mater. Sci. Forum*, **445-446**, 307 (2004).

小林 慶規 Yoshinori KOBAYASHI
産業技術総合研究所 研究室長。

栗原 俊一 Toshikazu KURIHARA
高エネルギー加速器研究機構 研究機関講師。

著者紹介

伊藤 賢志 Kenji ITO
産業技術総合研究所 研究員
〒 305-8565 つくば市東 1-1-1 つくば中央第五
TEL/FAX: 029-861-4628
e-mail: k-ito@aist.go.jp
略歴：1999 年東大博士課程修了，学振特別研究員，MIT 客員研究員，産総研特別研究員を経て，2003 年より現職。博士（工学）。
最近の研究：ナノ空孔計測標準開発。

于潤升 Runsheng YU
中國科學院高能物理研究所 準教授。

佐藤 公法 Kiminori SATO
東京学芸大学 助教授。

平田 浩一 Kouichi HIRATA
産業技術総合研究所 主任研究員。