

令和元年6月12日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04526

研究課題名(和文) ポジトロニウム消滅による機能性薄膜のサブナノ空隙化学解析法の開発

研究課題名(英文) Developing an elucidation method for surface chemistry on subnanoscaled holes of functional thin films by positronium annihilation

研究代表者

伊藤 賢志 (ITO, KENJI)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ長

研究者番号：90371020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では非晶領域のナノ空隙を実験的に評価できる陽電子消滅法を応用し、薄膜部材に適用可能なNa-22放射性同位体ベースのバルス化低エネルギー陽電子ビームを利用した高安定性陽電子寿命・運動量相関測定システムを開発するとともに、基準薄膜の系統的解析によりナノ空隙中のポジトロニウム運動量分布と材料組成との関係を明らかにし、分離膜など機能性薄膜中のナノ空隙の大きさとその表面化学を同時に評価できる技術を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低環境負荷な革新的材料の創製をめざし、特性発現の起源となるサブナノスケール構造が制御された物質の研究開発が進んでいる。高選択性センサー、燃料電池の電解質や分子分離膜に利用される薄膜部材に求められる特性を操るために分子・原子レベルのナノ空隙の重要性が解明され、機能性薄膜のナノ空隙をそのままの姿で見られる解析技術が必要不可欠となっている。本研究結果によりナノ空隙の大きさと化学状態を評価できることから、機能性薄膜材料の微視構造設計の新たな指針を構築することができ、高度に分子設計された革新的膜材料の研究開発にブレイクスルーをもたらすと期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this work, a highly-stable positron-age momentum correlation measurement system with a Na-22-radioisotope-base pulsed, low-energy positron beam, applicable to thin materials, were developed based on the positron annihilation technique that is a method for experimentally characterizing intermolecular holes in the amorphous region of the materials. By testing reference thin films systematically, a relationship between the momentum distributions due to long-lived positronium annihilations and the chemical composition of the material was elucidated. A technique to evaluate the sizes of the intermolecular holes as well as the surface chemistry on the holes was developed for functional thin materials.

研究分野：分析化学

キーワード：陽電子消滅 分子間空隙 機能性薄膜 ポジトロニウム 陽電子寿命運動量相関法 低エネルギー陽電子ビーム

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

低環境負荷な革新的材料の創製をめざし、特性発現の起源となるサブナノスケール構造が制御された物質の研究開発が進んでいる。高選択性センサー、燃料電池の電解質や分子分離膜に利用される薄膜部材に求められる特性を操るために分子・原子レベルの超微細空間（分子間に存在するサブナノスケールの空隙：サブナノ空隙）の重要性が解明され、機能性薄膜のサブナノ空隙をそのままの姿で見られる解析技術が必要不可欠となっている。陽電子消滅法は非晶領域のサブナノ空隙を解析できる唯一の手法であり、近年開発された高品質低エネルギー陽電子ビームの発生技術により薄膜や表面分析も可能となった。その陽電子ビーム発生技術に基づいた安定性の高い測定システムによるサブナノ空隙のサイズとその内部の化学状態も同時に解析できる評価技術を新規開発することにより、これまで不可能だった機能性薄膜材料の微視構造の設計指針が得られるとともに高度に分子設計された革新的膜材料の研究開発にブレイクスルーをもたらすと期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、非晶領域のサブナノ空隙を実験的に評価できる陽電子消滅法を応用し、薄膜部材に適用可能なパルス化低エネルギー陽電子ビームを利用した高安定性陽電子寿命・運動量相関測定システムを開発する。そして、基準薄膜の系統的解析によりナノ空隙中のポジトロニウム運動量分布と材料組成との関係を明らかにするとともに分離膜などの機能性薄膜中のサブナノ空隙の大きさとその表面化学を同時に評価できる技術を開発する。これらにより各種機能性膜の研究開発現場にこれまでにない設計指針の構築手法を提供する。

### 3. 研究の方法

電子の反粒子、陽電子は、電子密度の低い欠陥、細孔、サブナノ空隙に局在しやすい性質を持ち、物質中に打ち込まれた後に電子に出会うと対消滅して消滅ガンマ線を放出する。高分子などに入射した陽電子の一部は電子と結合して水素原子様のポジトロニウム (positronium: Ps) を形成し、陽電子と電子のスピンの向きにより、一重項のパラ-Ps ( $p$ -Ps) と三重項のオルト-Ps ( $o$ -Ps) いずれかの状態となる。 $o$ -Ps は固有寿命が 142 ns と  $p$ -Ps の 125 ps と比較して長く、サブナノ空隙に捕獲された  $o$ -Ps の消滅は局所環境から影響を受け、電子密度が低いほど消滅速度が低下するため、この原理を応用した陽電子消滅寿命(PAL)法では  $o$ -Ps の平均寿命からサブナノ空隙のサイズを評価できる。また、対消滅する相手の電子は付属する元素種に固有の運動量を持つことから、消滅ガンマ線のエネルギーはドップラー効果により陽電子・電子の静止エネルギーから変化するため、消滅エネルギーを精密評価する陽電子消滅ガンマ線ドップラー測定 (Doppler broadening of annihilation radiation: DBAR)により消滅相手の電子状態に関する情報が得られる。そして、消滅ガンマ線運動量分布の時間依存性を得る陽電子寿命・運動量相関 (AMOC)法では、高分子中で消滅した  $o$ -Ps の消滅ガンマ線の運動量分布を測定することによりサブナノ空隙内の化学種に関する情報が得られる。

Na-22 放射性同位体ベースの低エネルギーパルス化 PAL 装置に DBAR 計測系を組み込むために高純度ゲルマニウム半導体検出器を整備し、PAL 計測系の陽電子の入射時刻を得るためのパルス化システムのタイミング信号と DBAR 計測系の各パラメータを適切に整合させるためのデジタル信号処理(DSP)計測モジュールを組み合わせた AMOC 測定系を構築するとともに、陽電子照射ターゲットと各検出器のジオメトリーを最適化して、十分な測定効率、エネルギー分解能(1.63 keV@1.33 MeV)、および時間分解能(250 ps)を有する低エネルギーAMOC 測定システムを開発した(図1)[1]。

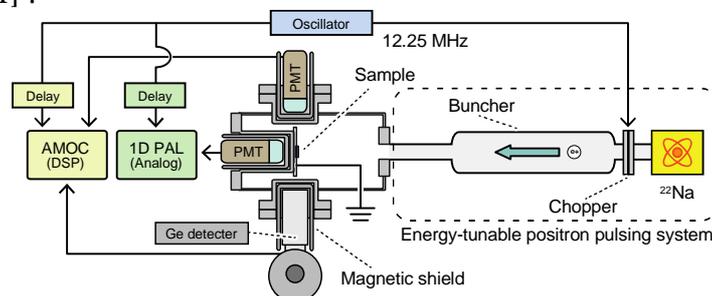


図1:開発した Na-22 ベース低エネルギー陽電子寿命・運動量相関測定システムの概要

### 4. 研究成果

(1) AMOC 測定システムの妥当性確認: 標準試料として溶融石英ガラス(認証標準物質 NMIJ CRM 5601a)とポリエチレンを陽電子照射エネルギー  $E = 5 \text{ keV}$  にて測定した AMOC データの三次元プロットを示す(図2)。各プロットのエネルギー軸は消滅ガンマ線スペクトル(運動量分布)、時間軸は消滅寿命ヒストグラム(寿命)を表している。ポリエチレンの運動量分布は石英

ガラスに比べてピーク部分（消滅ガンマ線による 511 keV の光電ピークに対応）が先鋭化していることがわかる。また、石英ガラスの AMOC データを時間軸に投影して得られた消滅寿命データを解析した結果、長寿命成分である *o*-Ps の平均寿命は 1.60 ns であり、熔融石英ガラスの特性値 ( $1.62 \pm 0.05$ ) ns と不確かさの範囲で一致したことから寿命 (PAL) 計測系の妥当性が確認できた。

図 3 にはそれぞれの AMOC データから解析した運動量分布の指標となる S パラメータ（消滅ガンマ線光電ピーク 511 keV から  $\pm 4.1$  keV の範囲に対する  $\pm 0.7$  keV の範囲のカウント比）の陽電子寿命依存性を示した。それぞれの S 値は寿命増大とともに減少し、ナノスケールの空隙中で消滅した *o*-Ps に由来する  $>2$  ns の範囲で一定になった。その範囲のポリエチレンの S 値 ( $\sim 0.56$ ) は石英ガラスの S 値 ( $\sim 0.49$ ) より大きく、前者は C 付属の電子、後者は Si あるいは O 付属の電子との消滅にそれぞれ帰属される。この結果はバルク測定システムで得られた結果 [2] と定性的に一致したことから運動量 (DBAR) 計測系の妥当性が確認できた。

(2) サブナノ空隙中のポジトロニウム運動量分布と材料組成との関係：サブナノ空隙中のポジトロニウム運動量分布と材料組成との関係を明らかにするため、シリカ中に末端メチル基を導入したモデル薄膜試料(厚さ 530 nm から 630 nm)の AMOC 測定を行った。薄膜試料は正ケイ酸エチルとヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)の混合原料から PECVD 法[3]にて温度 100 °C のシリコン基板上に堆積した。FT-IR 測定により末端メチル基に起因する  $1270\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピーク強度は混合原料中の HMDSO 分率に比例し、成膜時の前駆体原料の仕込み比により膜中の組成が制御できていることを確認した。各膜試料について陽電子照射エネルギー  $E = 5\text{ keV}$  にて測定した AMOC データを解析して得た *o*-Ps 成分に起因する S パラメータは HMDSO 分率に比例した。この結果は膜試料中の末端メチル基の導入量の増大とともに *o*-Ps と消滅する割合も増大することを示唆している。以上から、サブナノ空隙中での *o*-Ps のピックアップ消滅運動量とサブナノ空隙を形成する末端置換基の組成が線形相関することを明らかにできた。

(3) 有機シリカ薄膜のサブナノ空隙形成と表面化学解析：機能性薄膜材料のモデル試料中のサブナノ空隙を AMOC 測定により調べた。試料薄膜(厚さ約 600 nm)は、正ケイ酸エチルとシクロヘキサンの混合原料から PECVD 法[3]にて、温度 120 °C のシリコン基板上に堆積した有機シリカ複合膜[4]を 200 °C から 600 °C 範囲で焼鈍して膜中の有機相（ポロゲン）を分解脱離することにより作製した。ポロゲンの分解脱離は FT-IR 測定により C-H 結合に起因する  $2940\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピーク強度により確認した。その強度は 350 °C までの温度上昇と共に徐々に減少し、350 °C から 500 °C での上昇で急激に減少した後、500 °C 以上で観測されなかった。350 °C 以上の焼鈍で複合膜中に存在する有機相が分解脱離し始めていることがわかった。

PAL データから解析した *o*-Ps 寿命の焼鈍温度依存性の結果から、450 °C までの焼鈍温度の上昇に伴いサブナノ空隙は徐々に増大し、450 °C 以上の温度で一定(*o*-Ps 寿命  $\sim 11$  ns, 半径  $\sim 0.68$  nm)となった。この結果は、有機相の分解脱離に伴い、サブナノ空隙が形成されるとともに、その大きさが脱離量に相関することを示唆している。一方、AMOC データから解析した *o*-Ps 成分に起因する S パラメータは 300 °C までの温度上昇とともに急激に増大し、350 °C から 500 °C までの更なる上昇に伴い徐々に減少した後、600 °C の焼鈍で最小値となった。この結果は、サブナノ空隙内での Ps 消滅に帰属される S パラメータが、空隙形成と有機相の分解、それぞれに関係していることを示しており、特に有機相が分解する過程では徐々に形成するサブナノ空隙に捕獲された *o*-Ps が残存する炭素と消滅することにより高い S 値になったことが示唆される。以上の結果から、今回開発した低エネルギー AMOC 測定システムにより薄膜中のサブナノ空隙のサイズと化学状態を同時に解析することができた。

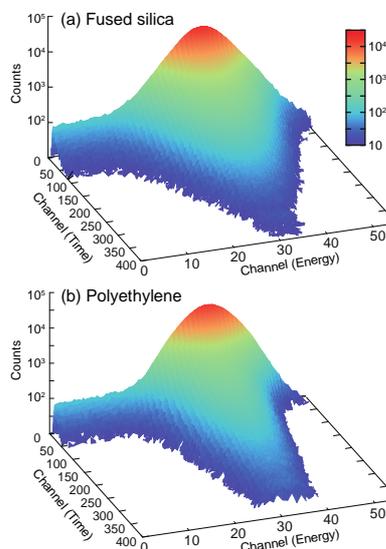


図 2: 石英ガラスとポリエチレンの AMOC 三次元プロット

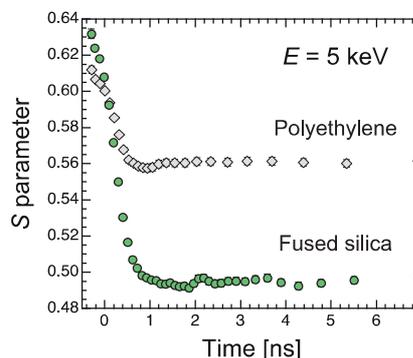


図 3: 石英ガラスとポリエチレンの S パラメータの陽電子寿命依存性。

<引用文献>

- [1] K. Ito , JJAP Conf. Proc. , **7** , 011302 (2018).
- [2] K. Sato ,H. Murakami ,K. Ito ,K. Hirata Y. Kobayashi ,Macromolecules ,**42** (2009) 4853.
- [3] K. Ito , T. Oka , Y. Kobayashi , R. Suzuki , T. Ohdaira , Phys. Procedia , **35** (2012) 140.
- [4] K. Ito , S . Yoshimoto , B. E. O'Rourke , N. Oshima , K. Kumagai , Appl. Phys. Lett. , **112** , 083701 (2018).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- (1) Kenji Ito , Shigeru Yoshimoto , Brian E. O'Rourke , Nagayasu Oshima , and Kazuhiro Kumagai , Subnanopore filling during water vapor adsorption on microporous silica thin films as seen by low-energy positron annihilation ,Appl. Phys. Lett. 査読有 ,**112** ,083701 (2018) . <https://doi.org/10.1063/1.5021105>
- (2) Kenji Ito , Preliminary results on low-energy positron age-momentum correlation measurements based on a radioisotope-source positron beam ,JJAP Conf. Proc. 査読有 , **7** , 011302 (2018). <https://doi.org/10.7567/JJAPCP.7.011302>

〔学会発表〕(計12件)

- (1) Kenji Ito , Free volume of separation membranes as studied by positron annihilation techniques , 14th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques & Applications , 2016/5/25 , 松江 .(国際招待講演)
- (2) Kenji Ito , Nanopore structure of siloxane-silica CVD films elucidated by the low-energy AMOC technique with a radioisotope-based pulsed positron beam , 2017/8/30 , ポーランドプリン .(国際招待講演)
- (3) Kenji Ito , Preliminary results on low-energy AMOC based on a RI beam , 3rd China-Japan Joint Workshop on Positron Science , 2017/6/9 , 中国合肥 .
- (4) 伊藤 賢志 , RI ベース低速パルス化陽電子による陽電子寿命運動量相関測定 , 第 60 回放射線化学討論会 , 2017/9/27 , つくば .
- (5) 伊藤 賢志 , Na-22 ベース低速 AMOC システム構築と高分子薄膜への応用 , 京都大学原子炉実験所専門研究会 「陽電子科学とその理工学への応用」 , 2017/12/7 , 熊取 .
- (6) 吉本 茂 , 伊藤 賢志 , 熊谷 和博 , 細見 博之 , 竹田 正明 , 都留 稔了 , 低速陽電子ビームによるシリカプラズマ重合膜のサブナノ細孔解析 , 2018/7/3 , 第 56 回アイソトープ・放射線研究発表会 , 東京 .
- (7) 土田 秀次 , 岡 壽崇 , 大島 永康 , オローク ブライアン , 伊藤 賢志 , Free-volume study of radiation-irradiated polymers by means of the <sup>22</sup>Na-based low-energy AMOC technique , 2018/8/20 , 18th International Conference on Positron Annihilation , 米国オーランド .
- (8) 吉本 茂 , 伊藤 賢志 , 細見 博之 , 竹田 正明 , 都留 稔了 , Evaluation of subnanoscale pore structure of silica PECVD films time-elapsd under the atmospheric conditions , 2018/8/23 , 18th International Conference on Positron Annihilation , 米国オーランド .
- (9) 伊藤 賢志 , Nanoporosity and surface chemistry of siloxane-silica thin films elucidated by low-energy PALS and AMOC , 2018/8/21 , 18th International Conference on Positron Annihilation , 米国オーランド .(国際招待講演)
- (10) オローク ブライアン , 伊藤 賢志 , 小林 慶規 , 満汐 孝治 , 大平 俊行 , 大島 永康 , 鈴木 良一 , 山脇 正人 , Slow positron beam and related research at AIST -Recent developments and future plans- , 2018/8/20 , 18th International Conference on Positron Annihilation , 米国オーランド .(国際招待講演)
- (11) 伊藤 賢志 , 低速 AMOC 測定による有機シリカ CVD 膜の細孔構造 , 2018/9/26 , 第 61 回放射線化学討論会 , 大阪 .
- (12) 伊藤 賢志 , 低速 AMOC による有機シリカ薄膜のナノ空孔化学構造 , 2018/12/7 , 京都大学複合原子力科学研究所専門研究会 「陽電子科学とその理工学への応用」 , 熊取 .

6 . 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名 : 大島 永康

ローマ字氏名 : OSHIMA NAGAYASU

研究協力者氏名 : 萩原 英昭

ローマ字氏名 : HAGIHARA HIDEAKI