

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655019

研究課題名（和文） 陽電子励起による表面第一層化学組成分析・構造解析

研究課題名（英文） Determination of chemical composition and structure of the top surface layer by a positron probe

研究代表者

藤浪 真紀（FUJINAMI MASANORI）

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50311436

研究成果の概要（和文）：電子の反粒子である陽電子を用いた新表面分析法の一つとしてマイクロ陽電子励起オージェ電子分光法を開発することを目的とした。その陽電子マイクロビーム発生を開発し、セミンレンズ方式の対物レンズによって μm オーダーまでの集束系の開発を行い、オージェ電子を分光・検出する計測系を製作してそのための光学系を新規に構築した。応用として鉄-銅合金の不純物欠陥分析を行った。

研究成果の概要（英文）：Positrons, anti-particles of electrons, are utilized as a novel surface analytical method. Formation of a positron microprobe has been developed and micro positron-induced Auger electron spectrometer has been installed. The chemical analysis of the Cu-coupled defects in Fe-Cu alloys was carried out using a positron microprobe.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	0	2,200,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：陽電子，マイクロビーム，表面分析，化学組成分析，表面構造解析，電子分光

1. 研究開始当初の背景

材料特性の表面の寄与が増加するにつれ、表面第一層選択性に優れた表面分析法が求められている。従来の電子励起オージェ電子分光法や X 線光電子分光法ではその選択性は電子の平均自由行程に依存し数層の平均情報となってしまふ。一方、陽電子による内殻電子の対消滅現象を利用した場合、表面選択性は陽電子の表面捕獲によって生じるため、原理的に表面第一層のみを検出する分析法が実現できる。この利点はすでに十年以上に前に実証されているが、陽電子励起源のマイ

クロビーム化が困難であったため空間分解能は数 mm にとどまっておリ、局所表面の計測手法への展開が課題であった。

2. 研究の目的

本研究では μm オーダーの微小領域の表面第一層のみに敏感なマイクロプローブ陽電子励起オージェ電子分光法 (Microprobe positron induced Auger electron spectroscopy, μPAES) を開発することを目的とする。また、透過陽電子像や回折パターンの測定も試みた。

3. 研究の方法

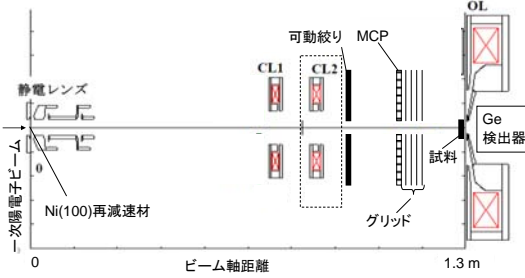


図1 マイクロ陽電子動起オージェ電子分光装置の概略図

径 10 mm で磁場輸送された一次陽電子ビームを透過型再減速材により静電系に変換する。その後加速し、中間レンズで輸送され試料上で対物レンズにより集束する。電子検出器を設置するため試料前方に対物レンズを設置した。これまでは 35 μm のビーム径が得られていた。そこで数 μm まで集束を可能とするためのシミュレーション結果に基づいて、対物レンズの改造、集束レンズの追加、可動絞りを設置した。その概要を図 1 に示す。図 2 に陽電子のエネルギーを 25 keV とし、可動絞り径を 1 mm とした際のビーム径についてナイフエッジ法により求めた結果を示す。陽電子マイクロビームを W 板と Si 板の境界を横断するように走査し、その際に発生する消滅 γ 線を Ge 半導体検出器で検出し、 γ 線の計数率の位置依存性を求める。誤差関数よりビームの半値幅を求めたところ 9.0 μm と見積られた。

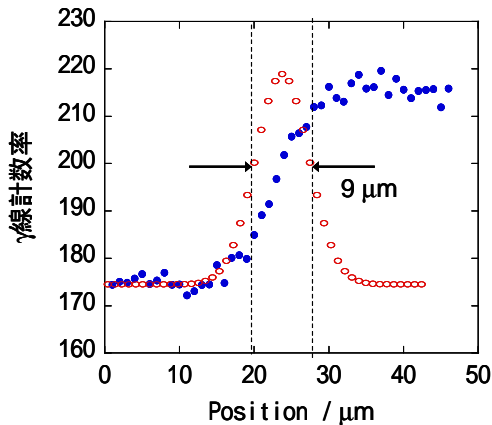


図2 陽電子ビームプロファイル

μPAES 構築には、試料から発生した電子の分光・検出用に阻止電場グリッドとセンターホール付きマイクロチャンネルプレートを組み合わせたものを自作し、試料と可動絞りの間に設置した。励起源の陽電子エネルギーが 100 eV であれば、それ以上のエネルギーの電子は発生することはないのでバックグラウンドは皆無となり、強度の弱い陽電子も検出可能と考えた。試料として Si を用いて、電子スペクトルを測定したが、オージェ信号を検出することはできなかった。その原因として、入射陽電子の強度が非常に低い ($10^3 \text{ e}^+/\text{s}$ 程

度) こと、100 eV 以下で陽電子をマイクロビーム化して試料に入射することが困難なこと、消滅 γ 線により発生した電子の影響が無視できないことが挙げられる。そこで特徴的な元素分析プローブとして陽電子を利用することを着想した。陽電子は原子空孔-不純物といった複合欠陥に捕獲されると、消滅時の γ 線スペクトルは不純物の電子の運動量分布を反映して形状が変化するため不純物を同定できる。

発生する陽電子は連続ビームであるため、対消滅 γ 線スペクトルの形状パラメータの位置依存性を測定する。陽電子は消滅時に反平行方向に二本の 511 keV の γ 線が発生するが、その γ 線スペクトル形状は消滅相手の電子の運動量によってドップラー効果を受ける。ここでスペクトル形状をあらわすパラメータとして S と W が使われ、 S は全ピーク面積に対する中心 2 keV 程度の領域の面積比を、 W は高エネルギー領域の範囲の面積比と定義される。空孔型欠陥で消滅した陽電子は格子間で消滅した場合と比較して自由電子と消滅する確率が高くなり、線幅が狭くなるため S の値は大きくなり、 W の値は相対的に小さくなる。一方で、空孔型欠陥が不純物と結合すると不純物原子の電子による寄与が高エネルギー成分に現われ、 S と W の相補性が崩れる。その S と W の関係から複合欠陥における原子空孔と結合した不純物元素の同定という空孔化学状態分析が可能となる。

4. 研究成果

鉄中で銅は脆性破壊を促進する元素として知られているが、変形により欠陥と銅との相互作用の観察を試みた例を述べる⁵⁾。Fe-0.5Cu 合金試料で上記と同様の実験を行った。 W パラメータの分子の面積をとるエネルギー範囲は銅の内殻電子の成分が最もよく現われる 502~507 keV および 515~520 keV に設定した。

変形あるいは破断した試料において S と W を求めて純鉄の場合と比較をしたが、両者に大きな差は認められず、変形のみでは転位芯周辺での銅の析出は検出されなかった。次に破断試料を真空中各温度で 1 時間焼鈍し、チャック部と破断部における S と W の相関を調べた(図 3)。単純な原子空孔の成長・消失であれば、バルクの値と空孔クラスター (V_x) の値を結んだ直線上で S と W の値は変化するが、銅と結合した場合にはその直線からはずれてくる。

変形がないチャック部では 500 までは変化はなく、550 で W が増加し始めた。これは銅の析出を示唆しており、従来知見と同様の結果である。一方でゲージ部では 250 と非常に低い温度で直線からのずれが顕著になり、銅の析出が始まっていることが示され

た。そしてすべての結果において、 W の値は上昇しているが S は増加しないことから、陽電子は微小な銅の析出物を検出していると考察される。ゲージ部では転位や空孔クラスターといった空孔型欠陥の存在により銅の拡散が促進され、析出物の形成が低い温度で開始されることが示された。

このように不純物と空孔型欠陥の相互作用は非常に重要であり、その化学状態を本法は検出できることは、高純度化において制御すべき重要元素の特定に資するものと位置づけられる。

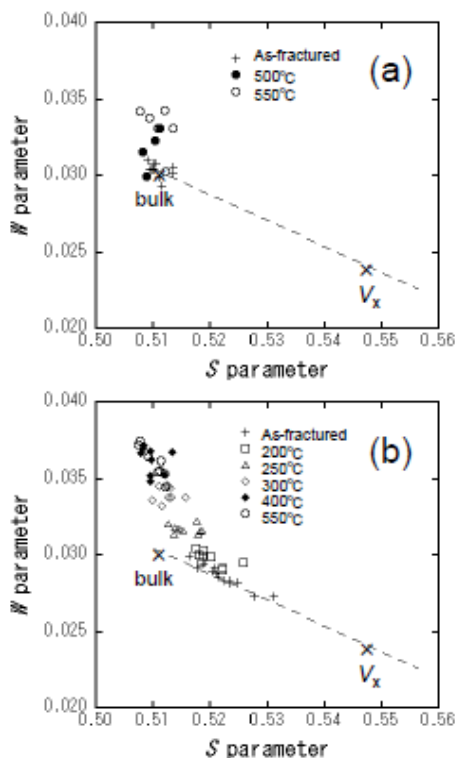


図3 Fe-0.5wt%Cu合金のS-Wプロットのアニール温度依存性。(a)チャック部, (b)ゲージ部

次に陽電子の透過・回折実験についても調べることにした。陽電子発生源から35 keVに加速された陽電子ビームは放射線遮蔽から数十 m 離れた測定ホールまで60 Gaussの静磁場で輸送され、さらに電子顕微鏡に導入するため4.3 mの高さまでいったん上昇させる。マイクロビーム形成部に入射される35 keVの一次陽電子ビームを評価した。ビーム軸から24 cm離れた位置に電離箱を設置し、陽電子消滅による511 keVの γ 線線量を計測して強度を見積もった。加速器からの初期ビームは陽電子輸送系の最適化により、強度 8×10^6 e⁺/sと見積もられ、ナイフエッジ法によりそのビーム径は約17 mmであった。

まず陽電子ビームはマイクロビーム化のために磁場から切り離されるが、同時に磁界レンズによる集束を考案した。輸送用のヘルムホルツコイルの最終コイル(引出コイル)で逆方向に磁場を発生させることにより、下流側への磁場の漏れを解決し、かつ磁界レンズの特性に合致するように陽電子の発散を制御する。これにより陽電子ビームは磁場から切り離され、透過型再減速材である150 nm厚のNi(100)薄膜に集束される。30 kVに印加されたNi(100)薄膜に入射された陽電子は熱化、拡散し、負の仕事関数により裏面から法線方向に1 eVで再放出される。発散角が抑制され輝度増強された陽電子ビームは静電レンズ、偏向器を通過し、30 keVで透過型電子顕微鏡に導かれ、クロスオーバー位置に集束される。陽電子でも電子でも電荷が異なるのみであるので、集束系および結像系とも従来の透過型電子顕微鏡をそのまま利用できる。本来の電子銃の位置にセクターマグネットが設けられており、90°方向から入射された電子ビームも同じクロスオーバー位置に導入され、陽電子・電子を瞬時に切り替えて透過像を得ることができるように設計した。

本透過型陽電子顕微鏡を用いてC, Al, Si, Cr, Ni, Cu, Auなどの薄膜試料の透過陽電子像を取得した。図4に代表例として10 nm厚のAu[100]に対する10,000倍相当での透過像を示す。露光時間は10.6時間である。高分子の支持膜であるマイクログリッドの孔の部分が明るく露光されており、Au薄膜部分は暗くなっている。陽電子と電子とで結像系レンズのパラメータをほぼ同様にして撮影すると、透過像の回転角のみが変化する。これは電荷が逆であるために磁界レンズによる回転方向が逆になるからであり、実際に比較すると回転しており、真に陽電子透過像であることが実証された。同じくAu[100]に対する回折図形を図5に示す。露光時間は1時間である。(004)以上の高次の回折スポットまで明瞭に観察された。以上のように本研究により透過陽電子像と回折図形が初めて得られた。

陽電子と電子の透過率を評価のために集束レンズ絞りと対物レンズ絞りを変えて透過像を撮影した。集束レンズ絞りはビームのエミッタンスを小さくする役割をし、対物レンズ絞りは試料を透過した陽電子および電子の散乱角を制限する役割をする。すなわち絞りを挿入することは透過率の散乱角依存性を測定することに相当する。それぞれの条件で得られた像から試料のある部分と無い部分の明るさを比較して試料に対する陽電子、電子の透過率を評価した。対物絞りを小さくすると試料により散乱されてくる陽電子、電子を遮るので透過率は下がる。現状の評価ではどの試料においても陽電子と電子の透過率に有意な差は認められなかった。そ

れに対し回折図形のスポット強度比には陽電子と電子とで差が認められた。高次のスポットにおいて陽電子は電子に比べて強度が高く現れる傾向にあった。これについては今後、本質的な違いがビームエミッタンスの影響かを検証していく。

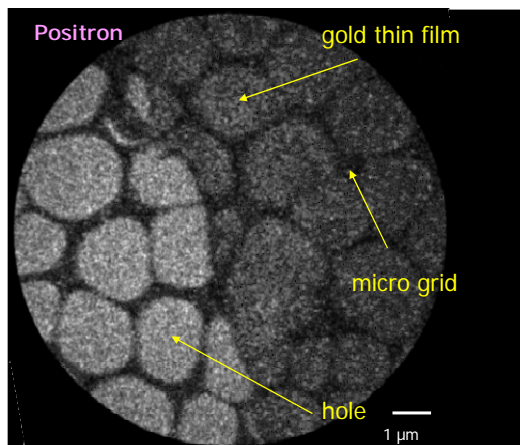


図4 透過型陽電子顕微鏡像 (10,000倍相当)

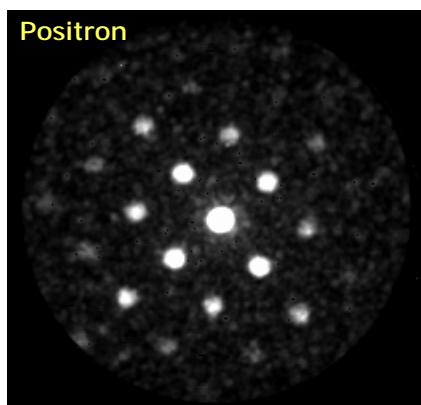


図5 金試料での透過陽電子回折パターン

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

M. Matsuya, S. Jinno, T. Ootsuka, M. Inoue, T. Kurihara, M. Doyama, M. Inoue, M. Fujinami, "Development of a transmission positron microscope", Nucl. Instrum. Methods, A **645**, 102-112 (2011).

〔学会発表〕(計4件)

M. Fujinami, "Application of positron probe microanalyzer to the iron-based alloys (Invited)", The International Workshop on Positron Studies of Defects 2011 (2011年8

月28日から9月2日) オランダ, デルフト

M. Fujinami, "Formation of a positron microprobe and its applications (Invited)", 10th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (2011年9月5日から9月9日) スロバキア, プラチスラバ

藤浪真紀, 「陽電子顕微鏡の開発と二次元欠陥分布計測」, 日本分析化学会第59年会(2010年9月17日) 東北大学

M. Fujinami, "Formation of a positron microprobe and the applications (Invited)", 8th International Conference in Charged Particle Optics (2010年7月12日から16日), シンガポール

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb11/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤浪 真紀 (FUJINAMI MASANORI)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50311436

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

鈴木 良一 (SUZUKI RYOICHI)

産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・副部門長

研究者番号: 80357300