

氏 名 濱 田 栄 作

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第440号

学位授与の日付 平成12年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 加速器科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 陽電子寿命測定法を用いた高分子材料表面解析装置の開発研究

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 小 林 仁
教 授 鈴 木 健 訓
教 授 渡 瀬 芳 行
教 授 近 藤 健 次 郎
教 授 柴 田 徳 思
助 教 授 佐 々 木 慎 一
教 授 伊 藤 泰 男 (東京大学)
助 教 授 金 沢 育 三 (東京学芸大学)

論文内容の要旨

本博士論文は、研究課題である「陽電子寿命測定法を用いた高分子材料表面解析装置の開発研究」についてまとめたものである。

陽電子の特徴的な現象に電子との対消滅がある。物質中に入射した陽電子は、原子・分子のイオン化や励起により熱エネルギー程度まで減速される。熱化した陽電子は、物質中を拡散し、消滅位置の電子密度に逆比例する寿命で電子と対消滅する。この現象を検知することで、材料物性解析のプローブとして陽電子を利用することができる。高分子材料中では、ポジトロニウム(Ps)と呼ばれる電子と陽電子の水素結合様の束縛状態の形成・消滅過程が加わる。特に陽電子と電子のスピンが平行な状態のオルソ Ps(o-Ps)は、材料中の自由空間(空隙)に捕捉され、空隙の壁からしみ出た電子と相互作用し、1～4 ns(10^9 秒)の寿命で消滅する。この o-Ps の寿命とその形成率は、空隙のサイズや高分子の構造的・化学的特徴を反映したもので、これらの情報は、陽電子の材料への入射時刻と電子との対消滅時刻の測定(陽電子寿命測定法)により得られる。従来の陽電子寿命測定法では、放射性同位元素(RI)の β^+ 崩壊により得られる広範囲のエネルギー分布を持つ白色でかつ高速の陽電子(^{22}Na の場合, 0～540 keV, 平均エネルギー 240 keV)を直接利用してきた。その結果、陽電子は材料表面から内部($\sim 100 \mu\text{m}$)まで広く分布し消滅するので、陽電子寿命測定法は材料のバルク分析法としてのみ認識されてきた。

陽電子を用いて材料の表面近傍の解析を行うためには、低速陽電子ビーム(\sim 数 10 keV)が有用である。これは、白色陽電子を減速材により熱化させ、拡散により再び減速材表面に到達した低速の陽電子(数 eV)を電場により引き出し、真空中を磁場輸送させることで得られる単色性に優れたビームである。したがって、加速電場により材料に対する陽電子の入射エネルギー(入射深さ)を任意に制御することが可能で、表面や界面、深さ方向に沿った物性解析、材料表面の欠陥等の研究に利用することができる。しかしながら、低速陽電子は減速材から時間的にランダムに発生するので、材料への入射時刻を検知することができず、時間情報を必要とする陽電子寿命測定法に適用することができない。本研究では、陽電子寿命測定法を用いて高分子材料の表面解析を行うために、パルス化低速陽電子ビーム発生装置の開発を行った。これは、あらかじめ定めた時間間隔(パルス間隔)で低速陽電子を材料へ入射でき、寿命測定に必要な陽電子の材料への入射時刻を決定することができる。

高分子材料中での陽電子(o-Ps)の寿命を測定するために、パルス化装置は以下の条件を満たす必要がある。

1. 高分子材料中の空隙に捕捉された o-Ps の寿命(1～4 ns)より、十分に短い装置時間分解能であること。
2. o-Ps の寿命より十分に長いパルス間隔(40 ns 以上のパルス化周期)であること。
3. 実験室レベルのコンパクトな装置にするため、陽電子源に RI を用いる。ただし、得られる低速陽電子の数が少ないので、高いパルス化効率(全低速陽電子数に対するパルス化された陽電子数の割合)を達成すること。

これらの条件を満たすために、本装置は白色陽電子の低速化を行う減速材と接地したメッシュ電極との間に時間変化する加速電界を形成しパルス化を行うプレバンチャー、陽電子の通過・遮断を制御する電界反射型のチョッパー、高圧縮のパルス化を実現する RF (radio frequency) バンチング法を用いたメインバンチャーの3つのシステムから構成される。

本方式の特徴は、理想的なパルス化を行うプレバンチャーにより、高効率のパルス化が実現できるという点である。これは、RI を陽電子源とするパルス化低速陽電子ビーム発生装置の開発を可能にし、実験室レベルのコンパクトな装置を作製することができた。開発された装置のパルス化効率は、40 ns のパルス化周期で 50% の効率を達成した。このパルス化周期と効率は、荷電粒子のパルス化に用いられる RF バンチング法のみでは達成することが困難な値である。また、陽電子寿命測定システムの時間分解能は 0.6 ns を達成し、本研究の目的である高分子材料中の空隙に捕捉された o-Ps の寿命を測定できる十分な値である。

パルス化低速陽電子ビームを用いると、以下に述べるように陽電子寿命測定による研究の適用範囲をバルク試料解析から表面近傍解析へ広げることができる。白色陽電子を用いる従来の陽電子寿命測定法では、フィルム状試料の測定は困難であったが、低速陽電子を用いる本システムは、これを可能にした。そこで、低密度ポリエチレンフィルム(厚さ 50 μ m)の深さ方向(\sim 1500nm)の空隙サイズの分布測定を行い、表面近傍の空隙サイズがバルク中のものに比べ大きいことを示した。ポリエチレン基板に 50 nm の鉄を蒸着した金属・高分子多層膜材料については、その境界面を検出し、非破壊的に蒸着膜の厚さを測定した。半導体材料の封止材として使用されるエポキシ樹脂にフィラー(ガラスビーズ)を充填した複合材料の測定では、表面近傍とバルク中でのフィラー分布の相違を検出し、複合材料の表面に樹脂層のみが存在することを非破壊的に確認した。また、エポキシ樹脂系硬化物材料表面での熱的特性を調べ、表面近傍での熱膨張係数の増大を実験的に確認した。

以上のように、本研究で開発したパルス化低速陽電子ビーム発生装置は、陽電子寿命測定による研究の適用範囲をバルク分析から表面近傍分析へ広げた。また、本研究で得られた高分子材料表面の情報は、従来の陽電子寿命測定法では得られないものであり、高分子材料の開発研究に重要な役割を果たすことが期待されるものである。

論文の審査結果の要旨

本博士論文は、(1)放射性同位元素(Na-22)を用いた短パルス化低速陽電子ビーム発生装置の開発研究、(2)高分子材料の表面近傍の特性解析への応用について述べている。

本研究では、Na-22 から発生する白色陽電子(0 ~ 500keV)をタングステンモデレーターを通すことによって低速陽電子を発生し、この低速陽電子のパルス化を2段で行っている。1段目は、モデレーターに、 t^{-2} の関数で時間と共に変わるバイアスを印加し、ランダムに発生する陽電子を高効率で2段目の加速ギャップに収束させる。2段目では半同軸空洞のRF加速を採用して加速・減速を行い、サンプル上に最小幅のビームが形成されるようにしている。この方法は、理想的な関数による加速電場を用いて効率を保持し、圧縮するという点で優れており、この加速方法は世界唯一のものである。低速陽電子のパルス化は、電子加速器とRFバンチング技術を用いて広く行われているが、本研究で開発したパルス化技術は、放射性同位元素を用いるため陽電子数が少なく高効率が要求される。また、狭い部屋の限られた実験室で使用できるようにデスクトップのコンパクトな装置になっており、加速器を用いた方式とは異なる独自のものである。

高分子材料に入射した陽電子は、陽電子・電子の束縛状態であるポジトロニウム(Ps)を形成する。本装置は、高分子材料中のPs寿命(2 ~ 3ns)を測定するため、40ns以上のパルス間隔を必要としている。40ns間隔で運転した場合の低速陽電子のパルス化効率は約80%に達し、実験の使用条件で整形した後でも安定に50%以上のパルス化効率を得ており、40nsという間隔の広さでは、RFバンチング方式のパルス化効率を大幅に上回っている。

この装置を用いると、これまでは試料として採用できなかった薄いフィルムや表面近傍における陽電子寿命の測定が可能になり、これまで得られなかった多くの知見が得られた。

(1)低密度ポリエチレンフィルム(50 μ m厚さ、結晶性21%)

表面近傍(~200nm)のPs寿命は内側よりも長く、表面付近に大きい空隙が存在すること示した。Ps生成を示す強度は表面から600nm付近まで徐々に増加しており、これは表面付近におけるスパー内の電子数や電子・陽電子の表面からの放出等で説明がなされているが、今後の現象解明に貢献することが期待される。

(2)複合材料の表面層の検出

ガラス粉末とエポキシ樹脂の複合材料は半導体産業、計算機等に使われる基板等広範囲に使用されている。材料表面にはエポキシ樹脂のみの数 μ m厚さの表層が形成され、その下にガラス粉末との複合材料が出来ていることは知られているが、これまでは破壊して電子顕微鏡検等で測定してきた。本研究では、本装置を用いて非破壊検査で表層の存在を測定できることを実証した。これは電子機器産業の要請に十分応えられるものである。

(3)エポキシ樹脂硬化物の表面層の熱膨張

表面層の熱膨張は自由面に近いいため、内部の拘束された部分の熱膨張とは異なることが予想されるが、エポキシ樹脂硬化物の表面と内部との熱膨張の違いを明らかにした。

(4)高分子表面の金属薄膜層の検出

高分子表面の金属薄膜層の厚さを非破壊で検出できることを実証した。また、この実験データからPsの拡散係数を求めることができ、Psの拡散が非常に小さいという裏付けのデータにもなっている。

以上の装置開発研究と各種高分子材料への応用は、研究会や国際会議等で発表し
て高い評価を受けており、これらの成果はいくつかの英文国際誌に掲載された。以上のこ
とから総合的に優秀な研究業績を上げており、本研究論文は博士論文の内容に値すると判
断した。