

メソポーラスシリカのキャラクタリゼーションと 応用：陽電子科学の新しい展望

田中宏幸*

Physics Department, University of California, Riverside
900 University Avenue, Riverside CA 92521 U.S.A.
ミュオン科学研究施設, 物質構造科学研究所 (IMSS),
高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

栗原俊一

低速陽電子実験施設, 物質構造科学研究所 (IMSS),
高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Allen P. Mills, Jr.

Physics Department, University of California, Riverside
900 University Avenue, Riverside CA 92521 U.S.A.

要旨 互いにつながった多数の細孔中を長距離拡散できるポジトロニウムのボース-アインシュタイン凝縮効果は大変興味深い。もしポジトロニウムを真空中へ拡散するのを抑えることにより、非常に薄い膜内に閉じ込めることができれば高密度のポジトロニウム気体を作ることができる。規則的に配向したミセルをテンプレートとして用いるナノキャストリングの技術は(a)直径 3-6 nm の小さな細孔径, (b)1000 m²g⁻¹ に上る大きな表面積, そして(c)1次元・2次元・3次元の可変メソ構造により, ポジトロニウムのボース-アインシュタイン凝縮をより身近なものにした。高密度のポジトロニウム気体を作る目的にはメソ細孔間の拡散バリアが非常に薄く, かつ連続的でなければいけない。そして拡散バリアの厚さと連続性のトレードオフはその中に閉じ込められるポジトロニウム気体の密度に影響する。ここ数年の間にポジトロニウム飛行時間測定法は物質表面の状態や物質内部のポジトロニウム拡散の様子を探る技術として確立されてきた。もしバリアに不連続面やピンホールなどがあればそれら自身が作る通路を通してポジトロニウムは真空中へ拡散する。これらのポジトロニウムはポジトロニウム飛行時間測定法によって容易に検出することができる。我々は高エネルギー加速器研究機構・低速陽電子施設において3つの異なるタイプのメソポーラス薄膜の拡散バリア膜の性質を入射エネルギー可変型ポジトロニウム飛行時間測定法により調べた。結果, それぞれのサンプルの形状を反映するポジトロニウム強度を測定することに成功し, 拡散バリアはほぼ連続的であるとの結論を得た。この解説文ではポジトロニウム飛行時間測定法を用いた拡散バリアのキャラクタリゼーションを行った最近の結果を原子スケールの視点からレビューする。実験手順が詳細に記述され, 実験結果は高速電子回路デバイス分野への応用, そしてボース-アインシュタイン凝縮生成へ向けた未来へのチャレンジを含めて議論される。

1. はじめに

近年陽電子・ポジトロニウムを用いて低い誘電率の絶縁膜中の微小空隙など, 材料の原子~ナノレベルの空孔サイズやサイズ分布を測定する方法が注目されている。陽電子は電子とは互いに関係する物質・反物質の関係にあるため, (1)電子と結合して消滅する現象がある(対消滅), (2)物質内部へ電子のように強く引き込まれない, (3)原子空孔(物質中の原子スケールの穴)などに捕獲されやすい, などの特徴を有する。一方, ポジトロニウム (positronium)^a と

は, 電子と陽電子が電氣的に束縛され対になった, 一種の原子(エキゾチック原子)である。物質中に陽電子を照射した場合, 物質中の電子と陽電子は通常, 対消滅して γ 線を放出するが, 絶縁体中ではかなりの割合で準安定状態として電子と陽電子がペアを組み, 互いに束縛された状態であるポジトロニウムを形成する。ポジトロニウムには電子と陽電子のスピンの向きによって, 一重項ポジトロニウム(スピン反平行)と三重項ポジトロニウム(スピン平行)(磁場があると縮退がとけて4つの状態になる)という2種類の状態が存在し, 真空中では一重項ポジトロニウムは123 ps, 三重項ポジトロニウムは140 nsと比較的長い寿命で消滅する。そのため, ポジトロニウムを用いた測定手法は他の手法にはない独特の利点を持っている。今回, 高エネルギー加速器研究機構(KEK)低速陽電子実験施設で

* 現所属: 東京大学地震研究所

^a 古典力学的な原子模型でいうと, 電子と陽電子が共通重心を中心としてお互いを回っているということになる。元素記号としてPsと記される。

実現した新しい測定手法は、次世代高性能半導体 LSI の開発においてなくてはならない低誘電率絶縁膜の陽電子寿命測定法と相補的な新分析手段として期待され始めている。これまでに陽電子を用いた従来の実用技術としては医療用の断層撮影への利用があるが、これは予め陽電子を放出する同位体を体内に導入しておき、陽電子が体内の電子と対消滅した際に発せられる γ 線によって体内の同位体の分布を観測するものである（陽電子放出断層撮影法、PET）。

次世代高性能半導体 LSI (Large Scale Integration) の開発において、LSI 内配線の信号遅延を極小化できる低誘電率層間絶縁膜の開発がキーポイントとなってきている。半導体業界では、数年ほど前からこれまでの LSI 配線の絶縁体の主流であったシリコン酸化膜の限界が見え始め、スピコーティング法による成膜法が容易に低誘電率絶縁膜を得ることができる方法として有力視されている。低い誘電率の絶縁膜を実現する目的で、現在、シリカ中に様々な形状を持った微小空隙を導入する研究が進められている。しかし、空隙の存在による、電気的特性の低下、新しい配線材料である銅の絶縁体中への拡散などの問題が出てくることから、空隙構造の調査、及びその構造をコントロールする技術が必要となってきている。10 ナノメートル以上の空隙は電子顕微鏡などの一般的な測定法によってその構造を調べることができたが、数ナノメートル以下の領域になると、電子顕微鏡ではコントラストが落ち、空隙サイズを調べることが困難になる。1 ナノメートル~10 ナノメートル領域の空隙サイズを調べる方法としては、ガス吸着法という方法があるが、空隙が閉じている場合は測定ができないほか、薄膜のように試料の分量が少ない場合はガスが十分に空隙内に吸着しない、あるいは吸着してもその量が極めて少ないため困難である。サブナノ~ナノメートルの構造を調べる方法として、X 線や中性子の散乱を用いる方法があるが、この方法は空隙と塊（粒）との区別が難しい、深さ方向の情報が得られないという問題がある。このようにサブナノメートルからナノメートルの領域の微小空隙は、一般的な方法では調べるのが難しかった。これに対して、最近、開発された短パルス化した低速陽電子ビームを試料に入射して行う陽電子寿命測定法 (PALS) は、陽電子を半導体デバイスの動作で重要な数ナノメートル~数マイクロメートルの任意の深さに打ち込むことができ、特定の深さの原子~ナノレベルの空隙について非破壊で調べることができるという特徴を持っている。そのため、微小空隙のサイズを求めるといった目的において、現在この手法は最も広く用いられている¹⁾。また、陽電子解析の応用例として、ポジトロニウムを絶縁体中の銅原子に見立てて拡散デモンストレーションを行える可能性についても報

告されている¹⁾。今回、我々が行ったポジトロニウム飛行時間測定実験は PALS において得られる空隙のサイズ情報に加えてこれら微小空隙が外界に対して閉じているのか、開いているのか、そして開いているとしたらどの程度連続的に開いているのかに関する定量的な情報を与える。PALS, Ps-TOF, この 2 つの測定手法を相補的に利用することにより、銅の絶縁体中への拡散量の見積もりなど空隙構造に付随する問題を定量的に調査することがはじめて可能となる。詳しくは次章で紹介するが、誘電率悪化の原因となる物質内部への銅原子の拡散を防ぐために、これまで low-k 膜を保護する拡散バリア膜の工夫・改良が行われてきた。この拡散バリア膜にピンホールなどが開いていると、low-k 膜で出来たポジトロニウムが容易に真空中へ出てくるが、これは逆に銅原子が拡散バリア膜を通して low-k 膜に進入することと同じであるとも考えられる。運のよいことに拡散バリアからポーラス low-k 膜（連続孔が開いている）への可能な銅拡散は検出が容易なポジトロニウム信号と相関する。

高エネルギー加速器研究機構は高エネルギー物理学のための巨大加速器や物質科学のための放射光リングで知られている。「粒子の世界と反粒子の世界の物理法則に違いがあるのではないか？」との物理学上の大問題を検証することが目的の B ファクトリー計画 [KEKB] が機構の最優先課題として進められている。一方、加速器を利用した物質科学研究用の探針として光子、中性子、ミューオンがあるが、1990年にこれに 4 番目の探針として陽電子を加えることに着手した。これらの粒子で物質を見ると、物質はそれぞれの粒子に特有の見え方を示す。それぞれの見え方から新しい切り口、新しい物理、新しい科学が開けてくるのではあるまいか。物質構造科学研究所という陽電子施設の所属する所の使命はここにあるのではないかと考えている。

陽電子実験における高効率測定や、ポジトロニウムの飛行時間に基づく高精度の分光や構造分析には、規則的なパルス列の形での大強度陽電子照射が必要である。毎秒 10^7 e^+ /sec の世界最高強度を誇る KEK 低速陽電子実験施設での陽電子の発生には、陽電子リニアックから得られるエネルギー 50 MeV のパルス状の電子ビームを用いている。高強度の低速陽電子を得るためにはどのようにすればよいか。陽電子は電子と表裏の関係にある粒子で、電子と比較すると質量等は全く同じで、電荷の符号のみが逆という性質を持っている。十分なエネルギーが供給されれば電子と陽電子を対として生成することができ、電子と陽電子を衝突させると消滅し、エネルギーが低ければエネルギーの総和に等しい 2 つの光子になり、エネルギーが高ければクォークと反クォークの対を作ったりする。現在利用されている高強度陽電子の線源は原理から言うと、陽電子を放出する放射性同位元素を用いた放射性崩壊、ならびに電子-陽電子対生成の 2 つがあげられる。このための仕掛けと

¹⁾ オルソポジトロニウムの寿命を測定することにより、微小空隙のサイズを見積もることができる。

して用いられるものが原子炉、および電子およびイオン等の各種加速器である。低速陽電子実験施設では電子線形加速器を用いた陽電子の生成には制動放射と対生成という2つの素粒子反応が関与する。制動放射とは電子あるいは陽電子が原子核の近くを通ったときに、原子核の強い電場の作用を受けて曲げられたり、減速されたりしたときに γ 線を出す反応であり、原子番号(Z)が高い程、反応の断面積は大きくなる。一方、対生成とは高いエネルギーの γ 線から、電子、陽電子の対が生成される反応である。この反応には数居値があり、電子の質量と陽電子の質量の和=1.022 MeV/c²よりも γ 線のエネルギーが高くないと起らない。この反応は γ 線が原子核の近くを通ったときに原子核の強い電場の作用を受けて起るものである。反応の断面積はほぼZ²に比例する。陽電子を生成するためには、まず制動放射によりより多くの γ 線を得るために原子番号の大きな物質を用いる必要がある。実際には電子ビームによる照射で温度が上がるため、さらに高融点であることが条件として付け加えられる。したがってW、Taといった高融点の重金属が使われている。

われわれの施設では、電子ビームを水冷したTaコンバーターに入射し、ここで制動放射X線、 γ 線からの電子・陽電子対生成により高エネルギー(keV-MeV)の白色陽電子を発生する。これをタングステン薄膜のモデレーターに入射し、薄膜内で熱化して表面から再放出してきたものを電場で引き出すことにより、エネルギー5 keVの単色陽電子ビームを形成している。単色陽電子ビームは、陽電子のエネルギーを変えることにより、深さ方向の情報を得ることができるという点で、独特の利点を持っている。陽電子ビームはヘルムホルツコイルを用いた磁場輸送により、約15 m離れたポジトロニウム飛行時間測定装置まで導く(Fig. 1)。従来の陽電子実験では、放射性同位元素から放出される高エネルギー陽電子を用いていたために、陽電子の材料への入射深さを変えることができず、バルク内部の物理量しか測定することができなかったが、低速の陽電子をビームの形で物質に照射することにより、従来困難であった材料中の空隙・隙間などの構造に関する非破壊計測、精密な表面分光などが可能となり、新分析手段として学術研究や材料開発への利用が期待されている。

KEK 低速陽電子実験施設では、1990年より電子加速器を用いた高強度低速陽電子ビームの開発とその利用研究を行ってきており、1995年、エネルギーの揃った短パルス陽電子ビームを試料に入射してポジトロニウムの飛行時間を測定することができるポジトロニウム飛行時間測定装置を世界に先駆けて開発し、2003年から専用加速器による本格的なポジトロニウム飛行時間分光法システム(Ps TOF)による実験が行われている²⁾。現在に至るまで、数々の装置の高性能化を行い、実用的な測定時間(数分~数時間程度)、低いバックグラウンドでポジトロニウム飛行時間測定ができるようになった。ポジトロニウム飛行時間

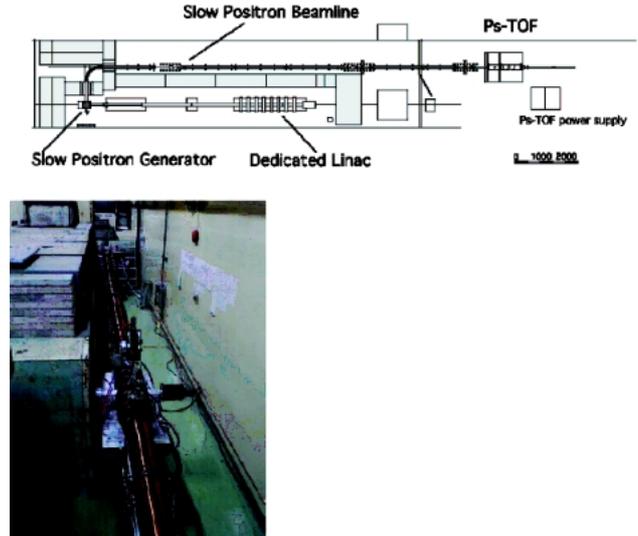


Fig. 1 Schematic view of a 50 MeV linac, an assembly of slow positron generator, a slow positron transport line and an experimental station for positronium time of flight (Ps-TOF) spectroscopy: (upper) drawing; (lower) photograph.

分光(Ps-TOF)とは陽電子を試料に入射させ、固体表面、あるいは固体内部で生成され、表面より放出された三重項ポジトロニウム速度を測る測定方法である。陽電子ビームを物質中に入射させると表面からポジトロニウムが放出される。放出されたポジトロニウムが3光子消滅するまでの飛行時間から放出されるポジトロニウム速度を測定できる。これにより、運動量、エネルギーを求め、いわゆるポジトロニウムの仕事関数を測定することになる。この場合、飛行時間測定の時間分解能がエネルギー分解能を決める。この方法によれば、固体表面の電子状態、表面近傍のナノ構造の評価など、ユニークな情報を得ることができる。具体的には電子線加速器により生成した低速陽電子を固体試料に制御されたエネルギーによって入射させ、既知の距離を隔てた位置に置いたポジトロニウム検出器によりポジトロニウムが3光子消滅をするまでの時間をデジタルオシロスコープにより記録する。Fig. 2に試料および測定系の様子を示す。測定の開始時間は加速器のトリガーを用いる。測定の終了時間は鉛スリットを用いたプラスチックシンチレータおよび光電子増倍管(ポジトロニウム検出器)により計測する。横軸に時間をとり光電子増倍管からのパルス数を加算し、ポジトロニウムスペクトルを得る。これにより飛行距離と飛行時間から試料表面から放出されたポジトロニウムの速度、エネルギーを求めることができる。また、低速陽電子ビームの入射エネルギーを変化させて試料への入射深さを変えることにより、表面や表面近傍のナノ構造を測定することができる。これまでにこの装置により、NEG表面のキャラクタリゼーション³⁾やポーラスシリカ薄膜中に存在するナノメートルサイズの空隙^{4,7)}を観測できることを実証してきた。

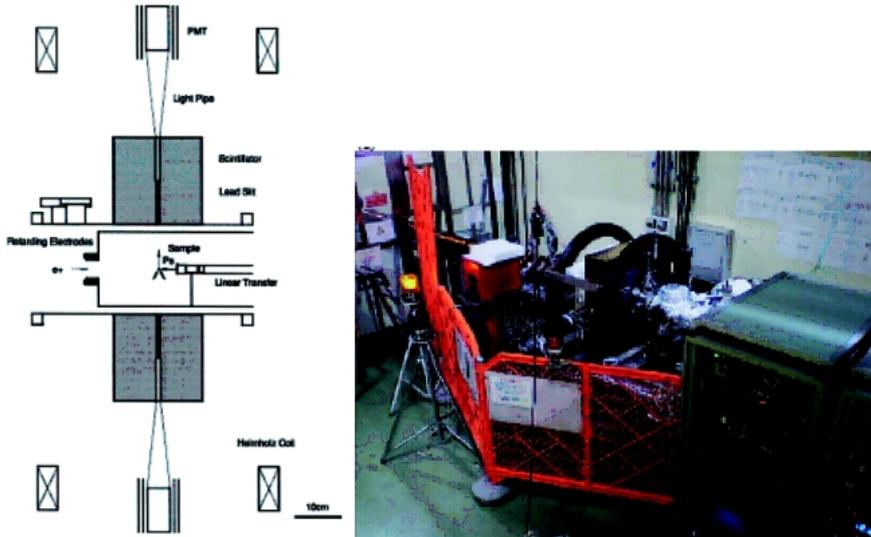


Fig. 2 Ps-TOF measurement experimental setup: (left) principle; (right) photograph.

2. ポジトロニウム飛行時間測定法による新材料の調査

従来の半導体デバイスの配線材料は主にアルミニウムが用いられてきたが、デバイスをより高速にするために、アルミニウムより抵抗の低い銅が新しい配線材料として注目され、一部の高性能LSIにはすでに実用化されている。しかし、銅はアルミニウムより空隙中に拡散しやすく、絶縁不良などの問題を引き起こす。そのため、次世代半導体では銅の拡散を抑える拡散バリア膜を兼ね備えた誘電率の低い材料 (low-k) が望まれている。最近、UCR^c-Physicsグループ^dはUCR化学科及び、UCR工学系研究科のグループとの共同で、スピナーコート法を用いて異なる空隙率を持った層構造のシリカ膜を形成する新技術を開発した⁵⁾。この方法により、空隙率の高い低誘電率ポーラスシリカ薄膜をアモルファス状態で空隙率の低い拡散バリア膜で保護することが可能となる。スピナーコートとは、円盤上に設置した基板に原料溶液 (スピナーコート材料) をのせ、円盤を回転させる事により均一な液膜が形成され、これを焼成し薄膜を作成する技術である。この方法では、材料が安く工業的にメリットの有るTPAOH^e及びTEOS^fを加水分解して調製した前駆体溶液を用いて、結晶化、スピナーコート、焼成の手順に従い合成される。これにより、我々はメソ細孔^g径4nm、空隙率50%、厚さ200nmのポーラス層が空隙率5%、厚さ50nmの拡散バリア層 (アモルファスシリカ層) で覆われた薄膜を合成した。生成された

サンプルの空隙率、及び厚さについてはエリプソメータによって、細孔径については同様の手法で大量に合成された粉末状のサンプルをガス吸着させることによってそれぞれ確認を行った。合成された薄膜の特徴についてはTable 1にまとめられている。生成されるポーラスシリカは0.5nmのマイクロ細孔径を持つゼオライトナノクリスタルを基本とするもので、マイクロ細孔間の極めて薄いシリカ壁中で生成されたポジトロニウムはマイクロメソ細孔間のポジトロニウムの束縛エネルギーの違い ($E = p^2 \hbar^2 / 4m_e \cdot (r_S^2 - r_L^2) = 34650 \text{ K}$;

r_S : ミクロ細孔径, r_L : メソ細孔径) も手伝って、容易にナノクリスタル間のメソ細孔内へ拡散することが出来る。もし、この拡散バリア層が機能すれば、200nmのポーラス層にできたポジトロニウムにできたPsは層内に閉じ込められる。この膜に対してポジトロニウム飛行時間測定を行ったところ、ナノ層構造の測定に成功した (Fig. 3)。

陽電子ビーム (青線) が試料にあると、陽電子の一部は試料中の電子と結合してポジトロニウムをつくる (オレンジ線)。試料中に出来たポジトロニウムは試料中を拡散し、空隙を探す。空隙に出てきたポジトロニウムは熱エネルギーに相当する速度で連結した空隙中を拡散する。オルソポジトロニウムは比較的寿命が長いので、ある程度の距離を走ることができ、最後に消滅してガンマ線 (赤線) を出す。もし空隙が外に対して開いていれば、ポジトロニウムは試料表面から出てくる事が出来るが、もし閉じていれば試料中で消滅することになる。試料の外に染み出すポジトロニウムは拡散係数に応じた飛行時間スペクトルを示すが、試料中で消滅するポジトロニウムは空隙サイズに応じたライフタイムを示す。従って、双方のポジトロニウム飛行時間スペクトルを比較することにより、拡散バリア膜を調査することができる。

Fig. 3はシリコンウエハー表面に形成された、拡散バリア膜を兼ね備えた多孔質シリカ膜の試料からのポジトロン

Table 1 Sample properties as obtained from the ellipsometer and nitrogen gas adsorption/desorption measurements

| | | Thickness (Å) | Porosity (%) | Pore size (Å) | |
|--|----------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| | Layer 1 | | | | |
| | Layer 2 | 523 | 4.6 | 40 ± 10, 5.0 | |
| | Layer 3 | 830 | 40.3 | 40 ± 10, 5.0 | |
| | Si Wafer | Layer 2 | 830 | 40.3 | 40 ± 10, 5.0 |
| | | Layer 3 | 1448 | 50.6 | 40 ± 10, 5.0 |

^c カリフォルニア大学, リバーサイド校

^d Allen Mills 教授をチームリーダーとして, Cassidy, Greaves, Deng, Snyder 各氏, そして筆者を構成員とする研究グループ

^e tetrapropylammonium hydroxide

^f tetraethyl orthosilicate

^g ゼオライトナノクラスター間の空隙

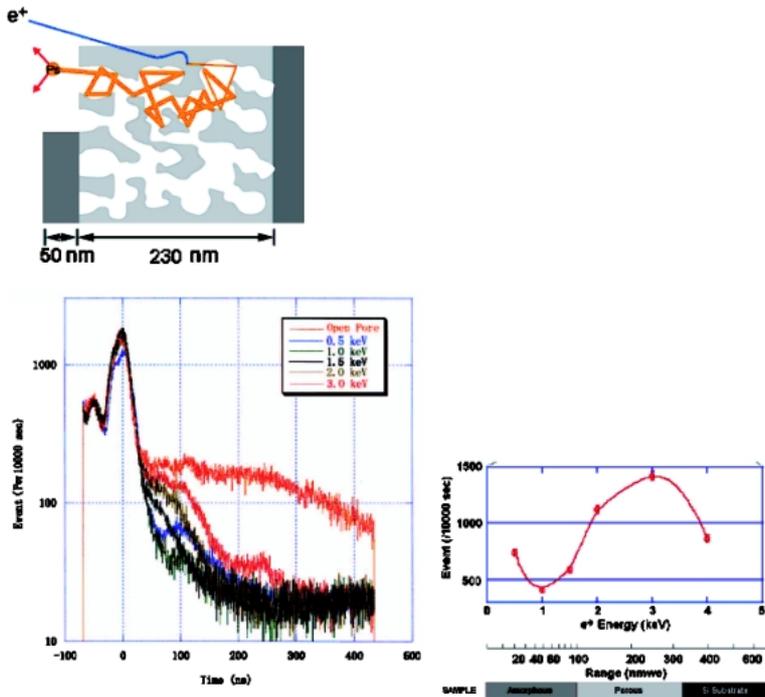


Fig. 3 Diffusion of positronium in a porous layer. When the positrons are implanted into the middle of the capping layer, they find themselves in an amorphous silica layer that forms positronium efficiently. Ps will diffuse to the surface and will be emitted into the vacuum. This Ps will be detected by a gamma detector (upper). An obtained Ps-TOF spectrum with different incident positron energies, ranging from 0.5 keV to 3.0 keV. The distance between the sample and the detector slit is 45 mm. The Ps yield was normalized to the measurement time (10,000 sec) (lower left). The integrated Ps decay events over the time region 95–100 ns. The variation in Ps yield reflects the sample structure (lower left).

ウム飛行時間スペクトルを示している。陽電子の入射エネルギーを0.5キロ電子ボルトから3.0キロ電子ボルトまで変化させている。陽電子の入射エネルギーが0.5キロ電子ボルトの場合には拡散バリア膜の表面付近で出来たポジトロニウムは3.0電子ボルトの負の仕事関数を背負って表面から放出され、100 ns 程度真空中を飛行した後、観測される。これに対して、陽電子が拡散バリア膜の中心位置に入射した場合（入射エネルギー＝1.0キロ電子ボルト）ではアモルファスシリカ内でポジトロニウムは効果的に出来るものの、ポジトロニウムのライフタイムは1 ns 以下であることから、出来たポジトロニウムは外まで拡散することが出来ない。その後、陽電子の入射エネルギーを増やすに従い、ポジトロニウムはポーラス層でも生成されるようになる。そして、3.0キロ電子ボルトに達した時点で陽電子はポーラス層の中心に止まり、ポーラス層でのポジトロニウム生成量は最大となる。入射エネルギー1.5キロ電子ボルト以上でポジトロニウム飛行時間100–180 ns に対応するスペクトル中に見られる一定の傾きは細孔径4 nm のポーラスシリカ中でのオルソポジトロニウムのライフタイムに一致する。一方、拡散バリア膜を備えないオープンポアのサンプルでは同じ入射エネルギー領域でも全く異なっ

たスペクトルを示す。これはポジトロニウムがポーラス層に大量に生成されているもののあつという間に外へ拡散してしまい、その結果自由ポジトロニウムを観測しているからである。

拡散バリア膜中の「開いた細孔」の空隙率の上限をポジトロニウム理想気体が拡散バリア膜に衝突するレートとライフタイムを比較することにより、見積もることが出来る。拡散バリア膜からのポジトロニウムの漏れ出しレート Γ は拡散バリア膜の「開いた細孔」の空隙率 η 、常温でのポジトロニウム速度 $v = 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 及び、ポーラス層の厚さ $w = 200 \text{ nm}$ を用いて、 $\Gamma = 1/4 \cdot v \cdot \eta / w = 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot \eta$ 。このサンプルの場合、ポジトロニウムのライフタイムがきれいに見えている。これは、ポーラス層にできたポジトロニウムが少なくともライフタイムの間には真空中にほとんど漏れ出していないことを意味する。従って、ポジトロニウムのライフタイムを Γ として与えると、「開いた細孔」の空隙率の上限 $= 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1} / 10^{11} \text{ s}^{-1} = 2 \times 10^{-4}$ を得る。今回の測定実験で、ポジトロニウム飛行時間測定法により、拡散バリア膜の微小空隙が外界に対してどの程度開いているのかを定量的に測定することが出来るようになっただけでなく、当結果は、スピコーティング

法によって低誘電率絶縁膜の空隙率を人為的にコントロールすることができ、それによって誘電率や銅拡散に対する耐性等の物性を制御できることを示唆している。このように KEK 低速陽電子実験施設で、高強度陽電子ビームを用いたポジトロニウム飛行測定法という、特定の深さの微小空隙のナノ構造（特に、これらが連続か不連続か）を測定できる測定法を世界に先駆けて開発し、実際に、その観測法や非破壊検査法としてポジトロニウム飛行時間測定法が適用可能であることを示した。この成果は11月11日に、米国物理学会発行の学術雑誌である *Physical Review B* 誌に発表された⁵⁾。また、11月28日号の *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*^h に選ばれ、次世代低誘電率絶縁膜の評価方法として期待されている。

次世代半導体デバイス用の低誘電率絶縁膜は、単に誘電

^h バーチャル・ジャーナル：複数の学術雑誌から特定の分野の論文を選んだ仮想論文集；H. K. M. Tanaka, T. Kurihara and A. P. Mills, Jr., Evaluation of the diffusion barrier continuity on porous low-k films using positronium time of flight spectroscopy, the November 28, 2005 issue of *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Section Chemical Synthesis Methods, the American Institute of Physics and the American Physical Society*

率が低いというだけでなく、機械的強度、銅拡散に対する耐性など、低誘電率絶縁膜内の微小空隙の構造に関係した多くの問題を有する。これら各条件を満たすために、その構造の評価と制御もますます重要になってくる。そこで、低速陽電子ビームを用いたポジトロニウム飛行時間測定法によって各種のナノ構造物質を調べ、次世代半導体デバイス開発・ナノテクノロジー材料など他分野の材料開発にも応用していきたいと考えている。

3. メソポーラスシリカを用いた新しい陽電子科学

もともと、ここで紹介している陽電子科学のナノサイエンスへの新しい応用はポジトロニウム原子を多孔質薄膜内に閉じ込め、高密度の状態を作るというアイデアに始まった。高密度ポジトロニウム気体の生成は、スピン交換対消滅衝突断面積の測定、ポジトロニウム分子の生成、そしてポジトロニウムのボース=アインシュタイン凝縮など新しい陽電子基礎物理へと繋がる極めて重要な課題である。このため、前述のような特殊なナノ構造を持った薄膜を作る必要があった。これまでの細孔が連結したタイプの多孔質シリカ薄膜内では、ポジトロニウムは連続的に繋がった細孔内を熱運動により自由に動き回ることが出来る。ポジトロニウムは質量が小さく、同じ温度でも水素原子などに比べ、熱運動速度が非常に大きい。従って、非常に短い時間で薄膜の外に拡散してしまい、高密度ポジトロニウム気体を作ることが出来ない。このためポジトロニウムの拡散を抑えるバリア膜が必要である。また、我々はポジトロニウムが安定して存在できる時間すなわちライフタイムについても考慮しなければならない。物質中では、オルソポジトロニウムは空隙の壁と相互作用をして真空中でのライフタイム140 ns より短い寿命で消滅する。たとえば、直径1 nmの細孔中のトリプレットポジトロニウムに対して10 nsのライフタイムが10 nmになると100 ns程度になる。高密度ポジトロニウムの状態を正確に知るためには、高密度な状態を多孔質薄膜内で出来るだけ長く持たせる必要がある。空隙のサイズが大きくなれば相互作用の頻度も低くなるが、大きくなり過ぎると、今度は空隙の壁が厚くなりすぎてポジトロニウムが空隙に出にくくなる。細孔サイズとライフタイムのバランスが重要である。これらのことを考慮して、我々は、ポジトロニウムライフタイムの低下を50-100 ns程度にまで抑えることが出来る直径4-5 nmの細孔を持つ多孔質薄膜内にポジトロニウムを作り、非常に薄い拡散バリア膜により、できたポジトロニウムの外への逃げ出しを防ごうと試みた。

電子・陽電子ペアのように偶数個のフェルミ粒子から構成される原子、すなわちポジトロニウムはボース粒子であり、この原子から成る集団(ポジトロニウム気体)をある転移温度の低温に冷却すると、ポジトロニウム原子は、一

つの最低エネルギー状態(コヒーレントな状態)を占有するようになる。更に温度を下げて行くと、ボース=アインシュタイン凝縮した粒子の数は増えていき、 $T=0\text{ K}$ で全ての粒子が凝縮状態となる。1995年、約2000個のルビジウム原子からなる気体を絶対温度1000万分の1 K以下という超極低温まで冷却(レーザー冷却)して、ボース=アインシュタイン凝縮を初めて作ったエリック・コーネルら^jが2001年度ノーベル物理学賞を受賞したことは記憶に新しい。質量の小さいポジトロニウムの場合、彼らの用いたアルカリ原子と違い、高温でドブロイ波長がその原子半径を超える。ボース=アインシュタイン凝縮転移温度は粒子密度の関数すなわち、ドブロイ波の重なり合い具合で決まるので、転移温度をヘリウム温度より高い温度(10-20 K程度)にまで上げることが可能である。そこで、ポジトロニウムのボース=アインシュタイン凝縮を生成することを目標として、我々 UCR グループは高密度ポジトロニウム気体の実験へ向けたナノ構造を持った多孔質シリカのデザインに取り掛かった。

UCR グループによりアップグレードされた Surko タイプ⁸⁾の陽電子蓄積装置では25 mCiの陽電子 RI ソースを用いて 10^8 個程度の陽電子を蓄えることが出来る。今回用いた装置はいわゆる一般的な Surko タイプのトラップとは一部異なっており、トラップセクションと蓄積セクションが別々に分かれている。これにより、蓄積陽電子の周囲の真空度が上がり、陽電子のライフタイムは1000秒を超える。結果として、およそ 2×10^7 の陽電子からなる20 ns(FWHM)のパルス幅を持った陽電子パルスを得ることに成功している⁹⁾。この値は直径1 mmのビームでは、 $2 \times 10^9\text{ e}^+/\text{cm}^2$ 、直径0.2 mmのビームでは $5 \times 10^{10}\text{ e}^+/\text{cm}^2$ の陽電子面積密度にそれぞれ相当する。この陽電子蓄積装置を用いて、単一パルスでライフタイムスペクトルをとる方法すなわちシングルショット PALS が可能となる。

ここで、多孔質シリカ中の高密度ポジトロニウム気体の検出可能性について考えてみる。もしポジトロニウム生成時の陽電子のスピン向きが完全にそろっていなかったら、ポジトロニウム間の平均距離の減少に伴い、三重項ポジトロニウムのスピン同士が入れ替わって平均的な対消滅レートが上がるだろう¹⁰⁾。2つの三重項ポジトロニウムが低い相対運動量で近づく場合、ポジトロニウム-ポジトロニウム間の散乱長 $a_0=0.444\text{ nm}$ を用いてスピン交換相互作用衝突断面積は $\sigma=4\pi a_0^2/3=0.654 \times 10^{-14}\text{ cm}^2$ となる。

ⁱ ボース=アインシュタイン凝縮(=ぎょうしゅく, Bose-Einstein condensation, ボース凝縮とも言う): ボース=アインシュタイン統計(ボース統計)に従う粒子(ボース粒子)において、多数(巨視的な数)のボース粒子が一つの量子状態(最低エネルギーの状態)を占める現象(状態)のことをボース=アインシュタイン凝縮と言う。1925年、インドの物理学者サティエンドラ・ボースからの手紙をきっかけとして、アルベルト・アインシュタインが、この凝縮現象の存在を予言した。

^j コロラド州ボルダーにある天体物理学共同研究所(JILA)

もし、直径0.2 mm のビームに相当する表面密度 $5 \times 10^{10} \text{ e}^+/\text{cm}^2$ の陽電子を厚さ200 nm の多孔質薄膜内に閉じ込めることが出来れば、薄膜内で生成されるポジトロニウム密度は空隙率50%，ポジトロニウム生成率30%を仮定して $1.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ となる。ここで、ポジトロニウムの面内での2次元方向の拡散量は数ミクロン程度であることから無視した。従って、ポジトロニウム間のスピン交換相互作用による対消滅レートは $\Gamma\tau = n\sigma v = 1.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \times 10^7 \text{ cm/sec} \times 1.0 \times 10^{-7} \text{ sec} = \sim 10\%$ となりある程度検出可能な値となる。ここで、 n はポジトロニウム密度、 σ はスピン交換相互作用衝突断面積、 v はポジトロニウムの熱速度である。我々はトリプレットポジトロニウムのスピン交換相互作用衝突断面積を測定すべく、さらに薄いポーラス層、拡散バリア層複合体を目指した。薄い拡散バリア層ができればより低エネルギーの陽電子ビームを用いることができ、より、狭い領域でポジトロニウムを生成することができる。もし、より薄い拡散バリア膜、及びポーラス層を作ることが出来れば、より一層高密度のポジトロニウム気体を生成することが出来、スピン交換相互作用による対消滅レートは増加することが期待される。

最近、有機・無機複合体から得られるミクロ、メソ及びマクロポーラス体が着目され、合成法、構造の評価及び応用などの研究が盛んに実施されている。特にシリカのメソ多孔質体は着目され、MCM 法^kなどが提案され、多くの興味あるメソポーラスシリカが合成されてきた。この手法はミセルテンプレート法と呼ばれ、CTAB など親水基に大きな電荷を持つ高分子で形成されるナノサイズの一次元状ミセルによりシリカの鋳型を作り、次いで内側のミセルを焼成により取り除くことにより、ナノスケールの細かい構造を作るというものである。現在では、様々なデバイス応用を目的として1次元シリカナノチャンネルのチャンネル方向を広範囲に制御する試みが行われ、その中でも、基板上にシリカ源である TEOS とミセルの混合溶液をスピコートすることによって基板表面に平行にミセルが配列することを利用した材料合成が活発に行われている。このようにして出来る細孔は基盤に対して自己組織的に平行に並び、細孔間のシリカ壁は驚くほど薄い。この細孔間のシリカ壁は基盤と平行なのでいわば自己組織的に生成された拡散バリア膜といえる。このバリア膜には直径数オングストローム程度のミクロ孔が開いているので、ポジトロニウムが高温のうちはこのミクロ孔を通して外界と自由に入りが出来るが、やがて、ポジトロニウム温度が低下するとポジトロニウムは細孔内に捕獲されることになる。このときの捕獲容積はメソ孔数層で、前述の拡散バリア膜で覆われたポーラスシリカ層の厚さに比べて圧倒的に薄い。

^k 1992年、モービル社の研究グループが界面活性剤を鋳型としたメソポーラスシリカの合成に成功した。これはゾルゲル法により合成した数百 nm～ミクロン程度の大きさの粉末であった。C. T. Kresge et al., Nature 359, 710 (1992)

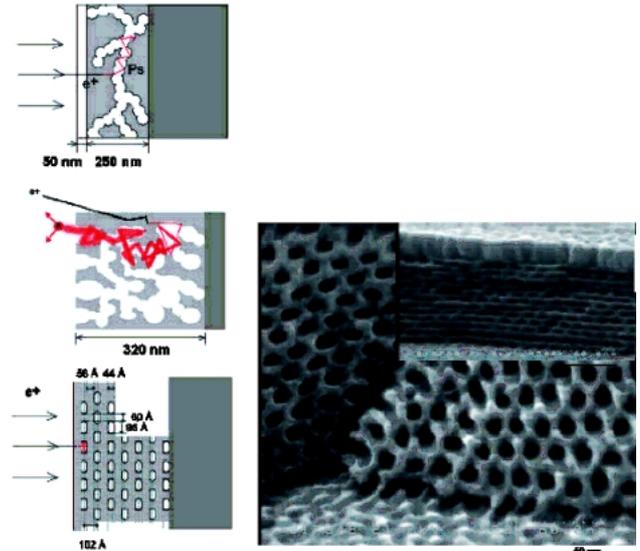


Fig. 4 Schematic view of formation and diffusion of positronium in a spin-on capped, open-pored, and mesostructured low-k film with two-dimensionally connected cage-like pores (left). FE-SEM image of the as-synthesized sample (scale bar, 60 nm; 500 k×) (right).

そこで我々には有機・シリカ複合体の合成の際にこの超薄バリア膜の利用を考え、大阪大学西山研究室との協力体制の下、2次元かご状の新規メソ構造を有する多孔質シリカ膜 (Fig. 4) を用いたポジトロニウム実験を KEK 低速陽電子実験施設、カリフォルニア大リバーサイド物理学科、両施設において実現した。多孔質シリカ薄膜の空間的構造は粉末 X 線回折、及び電子顕微鏡を用いて確認した。このサンプルは自己組織的に生成された厚さ 5 nm の超薄拡散バリア膜を有する。これに対して、前述と同様の方法で KEK にてポジトロニウム飛行時間測定を行った。細孔サイズは長軸方向 6 nm、短軸方向 4.4 nm の楕円形ではあるが、もしポジトロニウムが細孔中に捕獲されれば、前のサンプルとはほぼ同じ 50 ns 程度のライフタイムが予想される。一方で、このバリア膜が機能しなければ先ほどのオープンポアのサンプル同様、ポジトロニウムの染み出しを示すスペクトルが得られることが予想される。それを確認するため、200電子ボルトという低陽電子入射エネルギーによってサンプルのごく表面付近 (細孔数層) で生成されたポジトロニウム飛行時間スペクトルをサンプルの中心付近で生成されたポジトロニウムのそれと比較した。サンプルの表面でも、中心付近でもポジトロニウムが捕獲されれば、同じライフタイムを反映するスペクトルが得られるはずである。スペクトル中で、飛行時間 100 ns 程度の位置に一部のポジトロニウムの漏れ出しを示唆する小さなこぶを除いて、前述のスピンコーティングで作成された 50 nm の厚さの拡散バリア膜を持つサンプルに似た三重項ポジトロニウムのライフタイムスペクトルに近いスペクトルのごく表面付近で生成されたポジトロニウムに対しても得られ

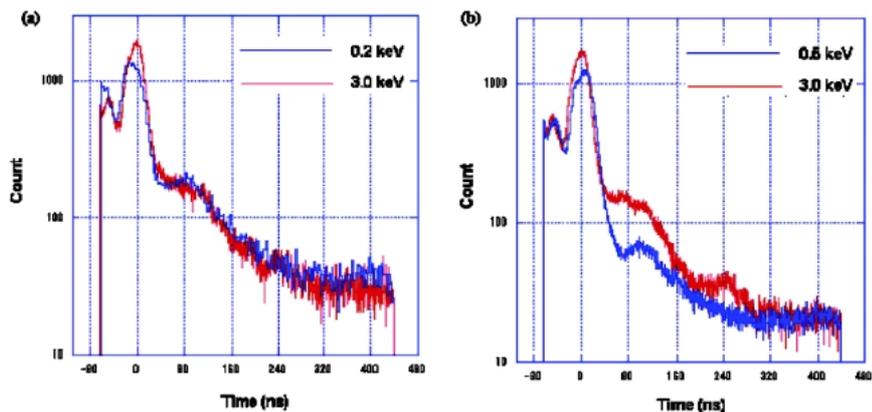


Fig. 5 Obtained Ps-TOF spectrum in (a) a mesostructured low-k film and (b) a capped low-k film with different incident positron energies, ranging from 0.2 keV to 3.0 keV. The distance between the sample and the detector slit is 45 mm. The zero of time was fixed at the prompt peak. The width of the peak is due to the linac pulse width. The counts for $t < 0$ are associated with gamma rays and neutrons from the bremsstrahlung pair production target.

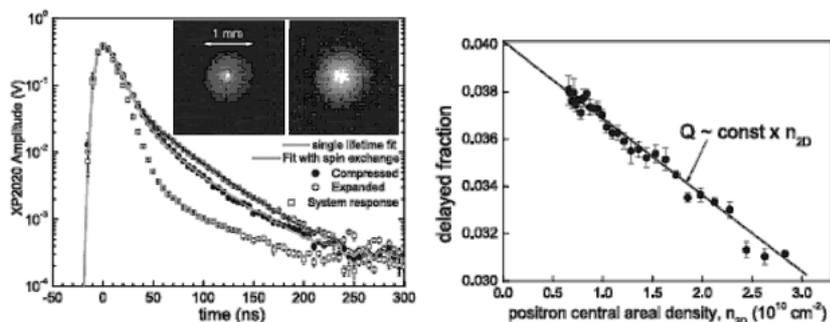


Fig. 6 Single-shot lifetime spectra for compressed and expanded beams. The inset shows the beam profiles for compressed and expanded beam, with areal densities of 3.3 and $0.49 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, respectively (left). Density dependence of the quenching effect, Q is constant delayed more than 100 ns divided by the total counts in the lifetime spectrum.

ている (Fig. 5)。この結果は全てのポジトロニウムではないが、細孔数層といった極めて狭い領域にポジトロニウムが確かに閉じ込められたことを示唆する。

この膜に対して陽電子の面積密度を関数として、ポジトロニウム対消滅レートの測定を行った¹⁾。装置はUCRのSurkoタイプの陽電子蓄積装置を用いた。陽電子ビーム径を変えることにより、陽電子面積密度、すなわち、ポジトロニウム密度を変えることができる。結果、直径0.2 mm (面積密度 $5 \times 10^{10} \text{ e}^+/\text{cm}^2$) のビームと直径1 mmのビーム (面積密度 $2 \times 10^9 \text{ e}^+/\text{cm}^2$) との間に $\tau = 50 \text{ ns}$ のロングライフタイム成分に最大0.3%¹⁾の減少が観測された。これは確かに、入射陽電子の面積密度に対応してポジトロニウム対消滅レートが増加することを示している (Fig. 6)。この結果に動機を得て、更に比表面積の大きなシリカ薄膜を生成し、対消滅レートの増加を期待した。比表面積の大

¹⁾ 100 ns より遅い成分のカウント数をライフタイムスペクトルの総カウント数で割った値

きなシリカ薄膜では細孔間の壁の厚さが薄くなり、壁の中で消滅するポジトロニウムの数を減らすことが出来る。従って、細孔内のポジトロニウムの絶対数を増やすことが出来る。しかし、その一方で細孔径が小さくなるのでポジトロニウムのライフタイムが短くなる。この膜に対してポジトロニウム対消滅レートの測定を行ったところ、ライフタイムの現象が見られたものの、先ほどのサンプルに比べて鮮やかな対消滅レートの増加が観測された。ロングライフタイム成分をビームの大きさ、すなわち陽電子の面積密度の関数としてプロットして見ると面積に応じて線形に減少することが確認される。この依存性から対消滅断面積を計算して見ることにより、理論的に予想されるスピン交換相互作用断面積 $0.654 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ よりも大きな断面積 $2.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ を得た。対消滅断面積を見かけ上上げる可能性としてはポジトロニウム分子の生成が考えられるが、残念ながら現在のパルス幅ではより詳細な調査を行うことができない。現在サブナノ秒の陽電子パルスのアップグレードを行っている。

このようにKEKで拡散バリアをキャラクタライズし、その情報を用いて高密度ポジトロニウム実験を行ったことで、以上のような非常に興味深い結果を得ることに成功した。ポジトロニウム対消滅衝突断面積の比較から、ポジトロニウム分子の生成を示唆する結果も得られ、2006年1月号のPhysics Today “Density packed positronium atoms interact chemically” や、の2006年2月号のNature 月刊ダイジェスト (2005年11月22日号 News@Nature.com) “Did matter-antimatter mix yield molecules?” (日本語題: 物質と反物質から分子ができた?)、そして2005年11月18日号のPhysical Review Focus “Matter-Antimatter Molecules” などでも取り上げられ、報道された。当結果は高密度ポジトロニウム気体 (10^{18} cm^{-3}) のヘリウム温度以上 (15 K) でのボース=アインシュタイン凝縮へ向けての極めてエンカレージングなワンステップである。現在、メソ構造を有する多孔質シリカ材料を多方面から検討しており、興味ある事実をつぎつぎに明らかにしていく予定である。

参考文献

- 1) A. E. Kaloyeros and E. Eisenbraun: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 363 (2000).
- 2) T. Kurihara, et al.: “専用リニアックからのビームを用いた陽電子利用実験”, *Proceedings of the 26th Linear Accelerator Meeting in Japan*, Tsukuba, Aug, 2001, P. 306–308.
- 3) T. Kurihara et al.: Positronium Time of Flight Spectrum from NEG surface obtained by High-intensity Slow-positron beam, *Proceedings of the 1st Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan and the 29th Linear Accelerator Meeting in Japan* (August 4–6, 2004, Funabashi Japan)
- 4) H. K. M. Tanaka, T. Kurihara and A. P. Mills, Jr.: Evaluation of the diffusion barrier continuity on porous low-k films using positronium time of flight spectroscopy, *Phys. Rev. B* **72**, 193408 (2005).
- 5) H. K. M. Tanaka, T. Kurihara and A. P. Mills, Jr.: Evaluation of Diffusion Barrier Continuity on Porous Low-k Films Using Positronium Time of Flight Spectroscopy, *KEK-Preprint M* **25**, 1–5 (2005).
- 6) H. K. M. Tanaka, T. Kurihara, N. Nishiyama, T. Maruo and A. P. Mills, Jr.: Evaluation of Self-Organized Diffusion Barrier Continuity on a Nano-Architectural Silica Thin Film with Two-Dimensionally Connected Cage-like Pores Using Positronium Time of Flight Spectroscopy, *KEK-Preprint M* **67**, 1–7 (2005).
- 7) H. K. M. Tanaka, T. Kurihara, N. Nishiyama, T. Maruo and A. P. Mills, Jr.: Evaluation of Self-Organized Diffusion Barrier Continuity on a Nano-Architectural Silica Thin Film with Two-Dimensionally Connected Cage-like Pores Using Positronium Time of Flight Spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials* in press (2005).
- 8) R. G. Greaves and J. Moxom: *Non Neutral Plasma Physics V*, edited by M. Schauer et al, *AIP Conf Proc.* No 692, 140 (2003).
- 9) D. B. Cassidy, S. H. M. Deng, H. K. M. Tanaka and A. P. Mills, Jr.: *Applied Physics Letters*.
- 10) P. M. Platzman and A. P. Mills, Jr.: *Phys. Rev. B* **49**, 454 (1994).
- 11) D. B. Cassidy, S. H. M. Deng, R. G. Greaves, T. Maruo, N. Nishiyama, J. B. Snyder, H. K. M. Tanaka and A. P. Mills, Jr.: Experiments with a High-Density Positronium Gas, *Physical Review Letters* **95**, 195006 (2005).

Characterization and application of mesoporous materials: New prospects in positron science

- Hiroyuki K. M. TANAKA** Physics Department, University of California, Riverside
900 University Avenue, Riverside CA 92521 U.S.A.
Muon Science Laboratory, Institute of Materials Structure Science (IMSS), High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
1-1 Oho, Thukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
- Toshikazu KURIHARA** Slow Positron Facility, Institute of Materials Structure Science (IMSS),
High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
1-1 Oho, Thukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
- Allen P. Mills, Jr.** Physics Department, University of California, Riverside
900 University Avenue, Riverside CA 92521 U.S.A.

Abstract Bose-Einstein condensation (BEC) effects of many positronium (Ps) atoms would be interesting to observe in a material in which there are a great many interconnected pores such that Ps can diffuse over long distances. If we can confine the Ps in a very thin film by preventing escaping into vacuum, a denser Ps gas can be produced. Nanocasting, using highly ordered micelles as a template, has brought forward incredible possibilities in producing Bose-Einstein condensation of positronium, and has led to a large density of Ps atoms with: (a) small pore diameters (3–6 nm); (b) large surface areas (up to 1000 m² g⁻¹); and (c) tunable 1-D, 2-D and 3-D mesostructures. For the purpose of producing a dense positronium gas, a diffusion barrier between mesopores must be continuous and very thin, and the tradeoff between continuity and thickness of the barrier affects the Ps gas density in the porous layer underneath. In the last several years, positronium time of flight spectroscopy (Ps-TOF) has become an established technique for probing Ps emission from surface or Ps diffusion in matter. If the small pinholes or discontinuities in the barrier itself form a passage allowing Ps to escape into vacuum, this effect can be easily detected by Ps-TOF spectroscopy. We performed a depth-profiled positronium time of flight measurement at KEK-SPF to investigate ultra-thin diffusion barriers on three different types of spin-on low dielectric constant (low-k) mesoporous silica films. Maximum positronium intensity was found with a positron implantation energy that reflects each sample structure and is consistent with our model that the diffusion barrier on each sample is almost impervious. We intend to review the results of research into the characterization of the diffusion barrier using positronium time of flight spectroscopy in recent years from the view point of atomic scale. Detailed experimental procedures are described, and the results are discussed with their applications and future challenges in producing BEC. A simple view of the prospects in the area of high-speed microelectronic devices is also provided.