

(様式第9 別紙2:公開版)

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名: 佐藤 公法

2. 養成カリキュラム名: ナノ計測基盤技術・空孔の計測基盤

3. 養成カリキュラムの達成状況

標準試料開発において、試料作製法としてゾル・ゲル/スピンコート法を選定し、標準試料候補材料を作製してその気孔率、空孔の形態、陽電子寿命測定での信号強度、安定性などについて、陽電子寿命測定法および気体吸着法により検討を行った。気孔率および空孔サイズは前駆体溶液に加える添加物により、それぞれ、最大約60%、約2.6nmまで制御可能であった。気孔率および長期間経時安定特性に基づいて選定した材料について、標準試料用に新たに材料を作製し、均一性、安定性評価を行い、特性値であるポジトロニウム消滅寿命の値決めを行った。他の研究者と協力して普及型陽電子消滅寿命測定装置の立ち上げに参加し、ナノ空孔計測が可能であることを確認した。

4. 成果

別紙

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表(論文掲載済、または査読済を対象。)

1. 酸素バリアーシリカ膜によるポリプロピレンの耐放射線性の向上, 小林慶規, 鄭万輝, 伊藤賢志, 于潤升, 平田浩一, 富樫寿, 佐藤公法, 岡壽崇, 濱義昌, *RADIOISOTOPES*, Vol. 52, No. 9, 449 (2003).
2. Positron annihilation study of defects and Si nano-precipitation in sputter-deposited silicon oxide films, R.S. Yu, K. Ito, K. Hirata, K. Sato, W. Zheng, Y. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **379**, 359-363 (2003).
3. Characterization of Porous Silicate Low-*k* Films by Ellipsometric Porosimetry and Variable-energy Positron Annihilation Spectroscopy, K. Ito, Y. Kobayashi, R. Suzuki, T. Ohdaira, R.S. Yu, K. Sato, K. Hirata, H. Togashi, M. Egami, H. Arao, A. Nakashima, M. Komastu, *MRS Proceedings*, **788**, L.8.19.1-L.8.19.6 (2004).
4. Positronium time-of-flight measurements of porous low-*k* films, R.S. Yu, T. Ohdaira, R. Suzuki, K. Ito, K. Hirata, K. Sato, Y. Kobayashi, and Jun Xu., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4966-4968 (2003).
5. Correlation between the Doppler broadening *S* parameter and *ortho*-positronium formation probability in polymers, K. Sato, K. Ito, K. Hirata, R.S. Yu, and Y. Kobayashi, *Materials Science Forum* **445-446**, 343 (2004).
6. Positronium time-of-flight measurements of porous silicon oxide film, R.S. Yu, Y. Kobayashi, T. Ohdaira, R. Suzuki, K. Ito, K. Hirata, K. Sato, and M. Muramatsu, *Materials Science Forum* **445-446**, 361 (2004).

(2) 口頭発表(発表済を対象。)

1. Correlation between the Doppler broadening *S* parameter and *ortho*-positronium formation probability in polymers, K. Sato, K. Ito, K. Hirata, R.S. Yu, and Y. Kobayashi, 13 回陽電子消滅国際会議, 京都, 2003年9月

(3) 特許等の出願件数

## 4. 成果

平成15年度の成果を各項目ごとに以下に示す。

### 1. スパッタ法、スピコート法による多孔質シリカ系薄膜中の細孔構造制御

本研究開発では、ナノ空孔測定標準試料開発の対象物質として酸化珪素系薄膜を選択した。酸化珪素系薄膜を合成する各種成膜法について、総合的に検討した結果、ゾル・ゲル法で作製された多孔質薄膜がナノ空孔標準試料として最適であることが明らかとなった。ゾル・ゲル法は、テトラエトキシシラン (TEOS) などアルコキシシランの加水分解により酸化珪素系化合物を合成する方法であり、加水分解条件を変えることによりその構造を制御することができる。本研究では水素化シルセスキオキサン溶液中に有機物を添加した前駆体ゾル溶液を作製し、加熱処理により有機添加物を分解除去することにより、ナノ空孔を導入した。

ナノ空孔測定標準試料候補多孔質薄膜材料は鏡面研磨されたシリコン基板上に、水素化シルセスキオキサン前駆体溶液をスピコート法により塗布後、400℃で乾燥することにより製膜した。前駆体溶液中の有機添加物濃度を変化させることにより、空孔特性の異なる4種類の試料 (KN50、YU65、YK48、KI31) を作製した。添加物濃度はKI31>YK48>YU65>KN50の順で大きく、KN50は添加物を加えずに作製した。4種類の試料の細孔構造の評価は、以下に示す幾つかの分析法を用いて行われた。

薄膜試料の元素組成比は、ラザフォード後方散乱(RBS)分析および弾性反跳検出分析(ERDA)により、 $\text{Si}:\text{O}:\text{H}\sim 2:3:2$ と求められた。

分光エリプソメーターで測定した膜厚および波長630nmにおける屈折率は、有機添加物の量が増えるにつれ低下した。空孔を含まない酸化珪素の屈折率が1.46であることから、屈折率の低下は試料に含まれる空孔量(気孔率)が増加したことを示している。X線反射率測定で測定された電子密度とRBS測定で得られた膜の元素組成比( $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$ )から得られた膜密度は、有機添加物を添加せずに作製された薄膜(KN50)も含めていずれの試料も空孔を含まない酸化珪素(密度 $2.2\text{ gcm}^{-3}$ )より小さな値を示した。最も多くの添加物を用いて得られた試料(KI31)の気孔率は約60%と見積もられた。

クリプトン吸着ポロシメトリーにより、添加物の量が増加するにつれ、ナノ空孔率が増加していることがわかった。また、添加物の多い試料の方が、より大きなサイズの空孔が含まれていることを示唆された。さらに、クリプトン吸着ポロシメトリーのデータからKN50には主として気体分子の吸着が起らない閉鎖した孤立空孔が存在していると考えられた。

屈折率変化により室温におけるヘプタンガス吸脱着等温線を測定した結果、ヘプタンの

吸着挙動は定性的にはクリプトン吸着の場合と類似しており、相対圧 0.6 以上におけるヘプタンの吸着量（屈折率変化）は添加物量が大きい試料ほど大きいことがわかった。また、吸着挙動と脱着挙動を比較してみると、添加物量が比較的小さい KN50、YU65、YK48 では両者がほぼ一致しているのに対し、最も多量の添加物により作製された KI31 では吸脱着過程において毛細管凝縮によるヒステリシスが見られた。吸着等温線の解析により、YU65、YK48、KI31 にはナノ空孔が存在することを確認した。

## 2. 多孔質シリカ系薄膜の細孔構造評価技術

産業技術総合研究所つくば中央第 2 事業所の高強度低速陽電子ビームを使用して、1 で述べた 4 つの試料について、陽電子寿命測定を行った。測定は室温、 $10^{-8}$  torr の真空下、陽電子エネルギー(E) 4keV で行った。陽電子寿命から空孔サイズを求めるためには、オルトポジトロニウムが空孔中に閉じ込められている必要があるため、測定にはキャッピング試料（ゾル・ゲル膜表面に 60 nm の非多孔質シリカスパッタ膜を堆積したもの）を用いた。

有機添加物量の増大とともに空孔中のオルトポジトロニウムによる長寿命成分寿命の増加が見られた。陽電子寿命データを解析から、ポジトロニウムの寿命は添加物量の増加とともに増加し、添加量の最も多い KI31 ではそれぞれ 42 ns であった。文献 1 で示されるモデルに基づいてポジトロニウム寿命から空孔半径を推定したところ、KI31 で 2.6 nm、YK48 で 1.6 nm となった。

空孔量の多い KI31、YK48、KN50 について、ポジトロニウム飛行時間 (TOF) 測定を行った。各試料の密度  $\rho$ 、膜厚 T、波長 630nm における屈折率 n、陽電子寿命  $\tau$  を表 1 に示す。

表 1. 薄膜試料の密度  $\rho$ 、膜厚 T、波長 630nm における屈折率 n、陽電子寿命  $\tau$

試料	T [nm]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	n	$\tau$ [ns]
KI31	499	0.88	1.24	42
YK48	513	1.05	1.27	35
KN50	509	1.54	1.39	4

図1に、KI31、YK48について得られた TOF スペクトルを示す。測定は、陽電子入射エネルギー0.5から4.0 keVの範囲で行われた。十分な気孔率を有する KI31 について、オルトポジトロニウム生成に起因する明確な TOF ピークが観測された。KI31 の表面からのオルトポジトロニウム放出エネルギーは、陽電子入射エネルギーを 0.5 から 4.0 keV と高くするにつれて、1.1 から 0.07 eV に減少した。これは、表面近傍における開放空孔内のオルトポジトロニウム飛行距離の増加を意味しており、開放空孔が KI31 では、よく連結されていることを示唆している。この実験については、高エネルギー加速器研究機構の高強度陽電子ビームを用いて、現在も継続中である。

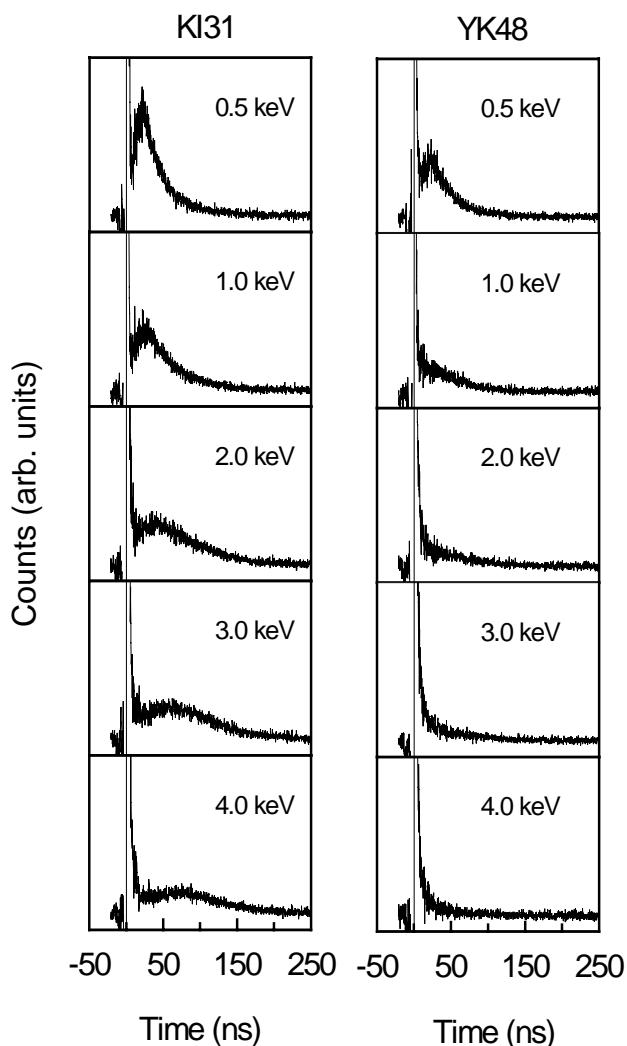


図1. KI31、YK48 について測定されたポジトロニウム飛行時間 (TOF) スペクトル

### 3. 普及型陽電子消滅寿命測定技術

他の研究者と協力して普及型陽電子消滅寿命測定装置の立ち上げに参加し、ナノ空孔計測が可能であることを確認した。

#### [文献]

K. Ito, H. Nakanishi and Y. Ujihira, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4555 (1999).