

# サブナノ・ナノ空孔評価のための 陽電子寿命測定技術の現状と課題

山脇正人\*

(平成23年5月16日受理)

## Current Issues on Positron Annihilation Lifetime Techniques for Subnano- and Nano-scale Hole Evaluation.

Masato YAMAWAKI

### Abstract

Recently, positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) has received much attention as a high sensitive and analytical technique to evaluate subnano- and nano-scale hole within materials. In this paper, the current state and technical background of the PALS application in industrial fields are overviewed. Technical issues and strategies to promote further development of the PALS application and the solutions are discussed.

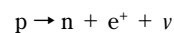
### 1. はじめに

陽電子は1928年にポール・ディラックによってその存在が予言<sup>1)</sup>され、1932年にはカール・デイヴィッド・アンダーソンが鉛板を入れた霧箱を用いて行った実験により観測された。この功績によりポール・ディラックは1933年に、カール・デイヴィッド・アンダーソンは1936年にノーベル物理学賞を受賞している。

陽電子とは電子の反粒子であり、電子と同じ質量及びスピンを持つ。その電荷は電子と正反対であるため、負の電荷を持つ電子に対して正の電荷を持つことから陽電子と呼ばれる。陽電子は電子と結合すると対消滅し180°方向に511 keVの $\gamma$ 線を2本放出する性質がある。(図1)

陽電子はラジオアイソトープ(以下RIと呼ぶ)、あるいは加速器により得ることができる。加速器で加速した電子等を物質に入射させると、原子核のクーロン場により制動X線が発生するが、そのエネルギーが1.02 MeV以上の時、電子・陽電子の対生成が起こるようになる。

この生成した陽電子を取り出すことにより、陽電子源として用いることができる。また、RIを用いる場合は、 $\beta^+$ 崩壊により陽電子を放出する核種を線源として使用する。この場合、原子核中の陽子が下記の核変換を起こし、同時にニュートリノを放出する。即ち、



となる。ただし、ニュートリノは電磁相互作用が極めて小さいため、ほとんど検出されることはない。通常、RI

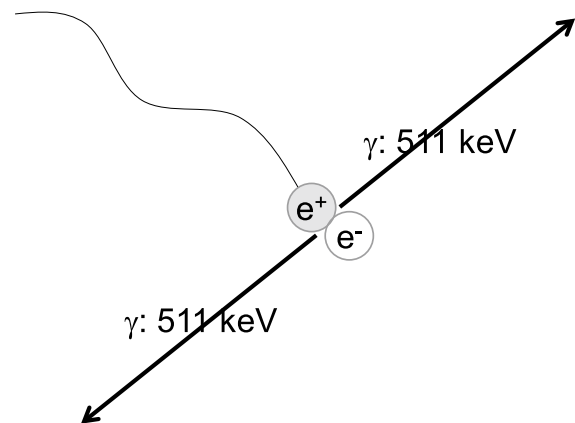


図1 陽電子対消滅

\*計測標準研究部門 ナノ材料計測科ナノ構造化材料評価研究室

による陽電子消滅測定では $^{22}\text{Na}$ が用いられる。図2のように $^{22}\text{Na}$ は $\beta^+$ 崩壊により $^{22}\text{Ne}$ となる。

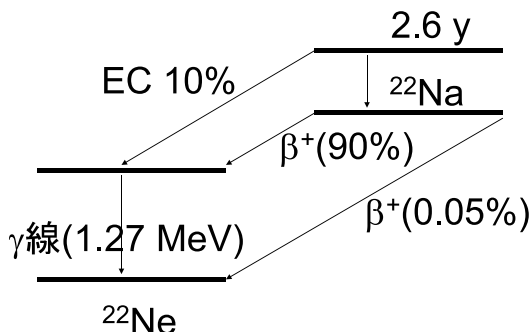


図2  $^{22}\text{Na}$ の核変換

近年、ナノテクノロジーの発展により、サブナノ・ナノ空孔を有する多孔質材料の重要性が高まり、その評価技術の確立が求められている。例えば半導体の製造において、絶縁膜にナノ空孔を導入して半導体基板の誘電率を低下させ、その集積化を高めているため、その空孔を評価する技術が求められている<sup>2)</sup>。また、近年の原子炉の老朽化によって原子炉材に生じる微細なクラック等の評価に関する研究が行われている<sup>3)~6)</sup>。ナノ空孔評価技術として、X線小角散乱法やガス吸着法等があるが、中でも陽電子寿命測定法はサブナノ・ナノ空孔評価に対して非常に高感度な分析手法として注目されている。

加速器の発展により、陽電子消滅研究の線源となり得る陽電子放出核種が容易に入手できるようになると、これを材料物性評価の研究に利用しようとする試みがなされてきた。1950年代には金属のフェルミ面の研究<sup>7)</sup>に利用され、1960年代には、陽電子の生成・消滅時に放出される $\gamma$ 線の精密なタイミング情報から物質中の空孔状態を測定する研究<sup>8)</sup>が進み、今日の陽電子寿命測定法が確立された。現在では半導体や金属の空孔型欠陥や、ポリマーの自由体積の測定などに利用できることが知られている。このように、陽電子は物質のミクロ構造を非破壊で評価できる粒子として注目を浴びようになり、陽電子消滅研究は放射線化学の一分野を形成するまでになった。産業的にも、東レリサーチセンター、日東電工等が陽電子寿命測定法による依頼分析を開始している。そこで今回、陽電子寿命測定技術に焦点を合わせ、その技術的背景と計測の標準に向けた課題について調査・検討を行った。

## 2. 陽電子寿命測定 (PAL) の技術的背景

まず、陽電子寿命測定法に関わる技術開発と陽電子寿命標準物質を供給する上で必要となる技術的・学術的背景についてまとめる。

### 2.1 陽電子寿命測定法の原理

陽電子は固体中に入射すると、その材料中や表面での様々な過程を経て消滅する。陽電子消滅研究では、この消滅時に観察される情報を計測することにより、材料の空孔や元素の評価を行うことができる。陽電子の消滅過程を図3に示す。

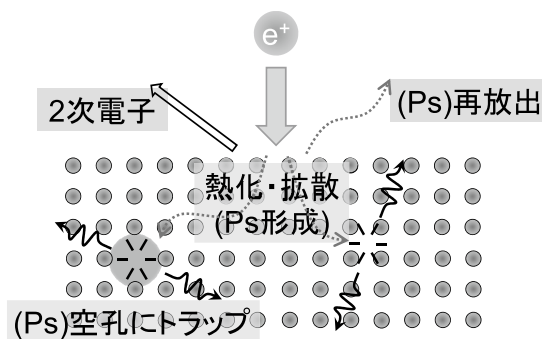


図3 材料中での主要な陽電子消滅過程

#### 2.1.1 陽電子寿命 (陽電子自由消滅)

陽電子の消滅時間は統計的に材料中の電子密度と反比例の関係にあり、以下のような崩壊の指数法則に従って消滅する。原子核の数を $N$ 、壊変定数を $\lambda$ とすると、壊変率 $I$ は

$$I = -dN/dt = \lambda N$$

$$1/NdN = -\lambda dt$$

$$\ln N = -\lambda t + C$$

$$N = \lambda e^{-\lambda t}$$

ここで平均寿命 $\tau_0$ は $e^{-\lambda\tau} = 1/e$ となる時間であるから、

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau_0} \quad (t \text{ は時間, } \tau_0 (1/\lambda) \text{ は寿命})$$

となる。

陽電子は正の電荷を持つため原子核から遠ざかろうとするので、材料中に空孔型欠陥が存在すると、そこにトラップされる。また、欠陥内では電子密度が小さいため、対消滅発生の確率は低下し、寿命は長くなる。空孔のサイズと陽電子寿命の関係は図4のようになる。

#### 2.1.2 ポジトロニウムの寿命

ポリマー等の高分子の空孔評価にはポジトロニウム (Ps: positronium) が用いられる。Psとは電子と陽電子

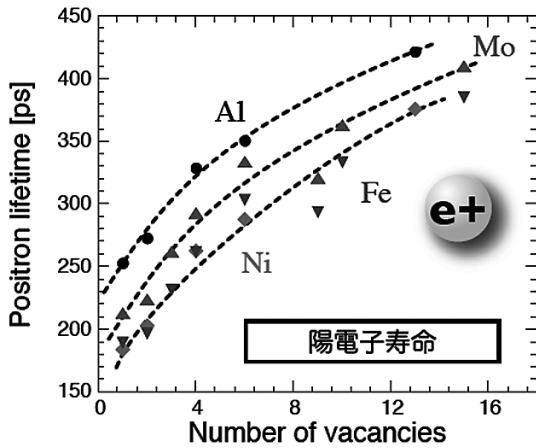


図4 空孔サイズと陽電子寿命の関係<sup>9)</sup>

が電氣的に結合した一種の原子のようなもので、準安定状態にある。高分子などの絶縁体中の陽電子はかなりの割合でPsを形成する。金属中では自由電子によりクーロン力が遮蔽されるため、Psは発生しない。

Psには陽電子と電子のスピンの平行のオルトポジトロニウム (*o*-Ps) と反平行のパラポジトロニウム (*p*-Ps) の2種類が存在し、そのスピンの固有ベクトルは *p*-Ps の場合は

$$X_{00} = (1/2)^{1/2} [\alpha (\sigma_e) \beta (\sigma_\pi) - \beta (\sigma_e) \alpha (\sigma_\pi)]$$

*o*-Ps の場合は

$$X_{01} = (1/2)^{1/2} [\alpha (\sigma_e) \beta (\sigma_p) + \beta (\sigma_e) \alpha (\sigma_p)]$$

$$X_{11} = \alpha (\sigma_e) \alpha (\sigma_p) \quad (S=1, L=1)$$

$$X_{1-1} = \beta (\sigma_e) \beta (\sigma_p) \quad (S=1, L=-1)$$

となる。この4つの固有ベクトルから *p*-Ps と *o*-Ps との発生比率は理論的に 1 : 3 となる。

Ps の真空中での消滅寿命は *p*-Ps が 125 ps、*o*-Ps が 142 ns であり、*o*-Ps の寿命は *p*-Ps に比較して 1000 倍程度長い。しかし、物質中での *o*-Ps の寿命は短くなり、例えば高分子中では、材料の空孔内でポジトロニウム中の陽電子の波動関数が周囲の原子・分子に束縛されている相手原子の電子の波動関数と重なりあったとき対消滅をする。この現象をピックオフ消滅といい、この様な過程を経て、*o*-Ps は物質中では数 ns の寿命で消滅することになる。*o*-Ps の寿命はピックオフ消滅しても *p*-Ps や *e*<sup>+</sup> より十分長い。(図5) 但し、欠陥表面などと衝突した際に電子のスピンの交換され、*o*-Ps が *p*-Ps となって消滅する現象(スピン交換反応)もあり、寿命が短くなるため、注意が必要である。従って、*o*-Ps の寿命を測定することにより、空孔サイズを評価できることになる。

*o*-Ps の寿命  $\tau_3$  (ns) と空孔サイズ  $R$  (nm) の関係は、以下の式で表現されている。

$$\tau_3 = 1/2 [1 - R/R_0 + (1/2\pi) \sin(2\pi R/R_0)]^{-1}$$

$$(R_0 = R + 1.66)$$

ここで、上式の特徴をみれば、空孔が大きくなると  $\tau_3$  が発散することが分かる。実際、寿命が 1 nm 以上となると、現実の空孔サイズは上式と合致しなくなる。そのため寿命が 1 nm 以上の空孔に対しては、ポジトロニウムの波束を考慮して得られた以下の式が適用される。

$$\tau_3 = [1/142 + 1/\tau_{\text{pick-off}} \{1 - (R - 0.8/R + 0.166)^{0.55}\}]^{-1}$$

以上述べたように、ポリマー等の高分子の空孔測定には *o*-Ps を利用することができる。この場合、寿命スペクトルは一般に3成分 (*p*-Ps、陽電子自由消滅及び *o*-Ps) に関して解析され、図6に見られるように *o*-Ps の寿命  $\tau_3$  により空孔サイズが決定される。

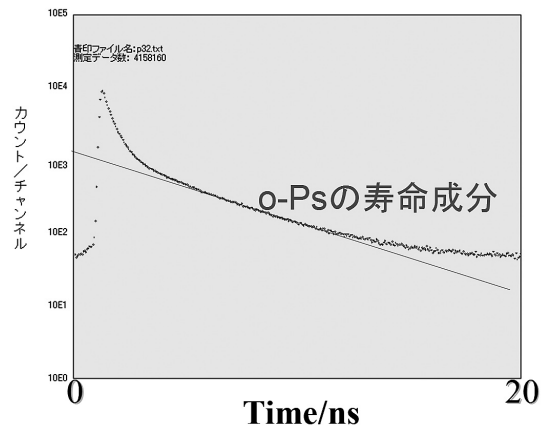


図5 高分子のオルトポジトロニウム (*o*-Ps) 寿命成分<sup>10)</sup>

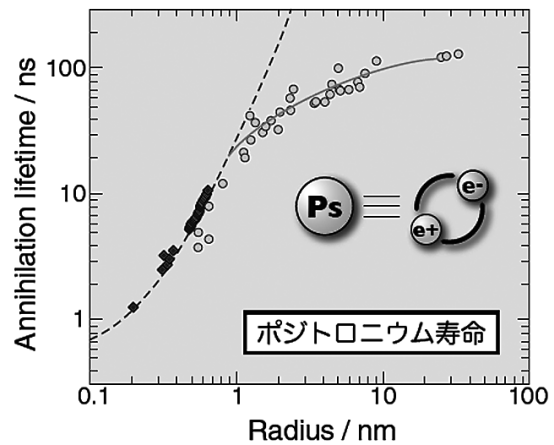


図6 ポジトロニウム寿命と空孔サイズの関係<sup>11)</sup>

### 2.1.3 陽電子寿命の解析

陽電子消滅時間の測定によって求められる寿命（消滅時間）の分布曲線は、陽電子の寿命を表わす指数関数と測定装置の測定誤差を表わす正規分布関数との畳み込み積分を用いて、以下のように表わすことができる。

$$y(t) = \int_{-\infty}^t \frac{N\lambda}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\tau-t_0)^2}{2\sigma^2}} e^{-\lambda(t-\tau)} d\tau$$

ここで、 $y(t)$  は単位時間間隔あたりの寿命データのカウンタ数であり、各チャンネルの時間幅を  $\Delta t$  とすれば、 $y(t)\Delta t$  は各チャンネルのカウンタ数となる。ただし、 $N$  は寿命データの総数、 $\sigma$  は時間測定において生じた誤差の標準偏差であり、全幅半値幅 FWHM に対し  $\text{FWHM} = 2.35\sigma$  の関係にある。また、 $t_0$  は寿命測定における時間シフト量、 $\lambda$  は平均寿命の逆数である。このように、陽電子寿命の解析とは、観測された寿命度数  $y(t)\Delta t$  が上記の寿命分布曲線に最適にフィットする  $N$ 、 $\lambda$ 、 $\sigma$  及び  $t_0$  を求めることである。

陽電子寿命の解析には、PATFIT<sup>12)</sup> という約 30 年前にデンマークで開発された非線形最小自乗推定プログラムなどが用いられる。通常、最適フィッティングには最小自乗法が簡便であるが、上記の寿命分布曲線に見られるように、観測量である寿命度数と推定されるべきパラメータとの関係を線型結合によって表わせない。このため、変分法を用いて、寿命度数の偏差と推定されるべきパラメータの偏差との関係を線型結合で近似する、即ち、線型的な回帰モデルを求める必要がある。PATFIT においても、上記の線型化と寿命分布曲線から求めた重み関数を用いて、重み付け最小自乗法を適用している。

### 2.2 陽電子寿命測定装置の構成

これまでの陽電子寿命測定法では、陽電子線源を 2 枚の切出したサンプルで挟み込んで寿命測定を行っていた。また、<sup>22</sup>Na は半減期が約 2.6 年と比較的長いことから、これを陽電子線源として使用するのが一般的である。

<sup>22</sup>Na は核壊変して <sup>22</sup>Ne になるが、このとき陽電子を放出すると同時に 1.27 MeV の  $\gamma$  線を放出する。（図 7）

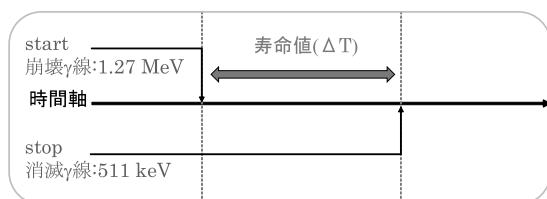


図 7 寿命値測定の原理

そのため、この  $\gamma$  線を検出した時刻を陽電子寿命の時間基準 ( $t = 0$ ) とし、511 keV のエネルギーを持つ消滅  $\gamma$  線を検出した時刻との時間差から寿命値を決定している。

陽電子寿命スペクトルは上記の寿命値を特定の時間間隔毎、例えば 0.01 ns 毎に区分して積算したヒストグラムから得られ、陽電子の平均寿命は得られたスペクトルを指数分布関数と見なしたときの減衰係数の逆数となる。

$\gamma$  線検出手段は BaF<sub>2</sub> シンチレータと 2 個の光電子増倍管であり、陽電子生成時に発生する核崩壊  $\gamma$  線 (1.27 MeV) と陽電子対消滅  $\gamma$  線 (511 keV) とを検出する。 $\gamma$  線はシンチレータにより光に変換される。この光は光電子増倍管により光電変換・電子増幅され、陽電子寿命測定イベント信号となる。次にコインシデンス回路による同時計数の判定を行い、上記の 2 個の  $\gamma$  線が同時に (陽電子消滅過程の時間間隔内の時間差で) 信号を検出したと判定された場合に、その信号を陽電子寿命イベントと判断し時間差が計測され記録される。

図 8 に陽電子寿命測定装置の構成を示す。まず、CFD (Constant Fraction Discriminator) により波高弁別し、1.27 MeV の崩壊  $\gamma$  線と 511 keV の消滅  $\gamma$  線を弁別する。次に、TAC (Time-to-Amplitude Converter) により時間差を計測する。また、MCA (Multi Channel Analyzer) によりデータ解析され、寿命スペクトルが得られる。

以下では従来装置の構成を概説するとともに、関連技術のそれぞれに要求される特性や近年の開発状況について説明する。

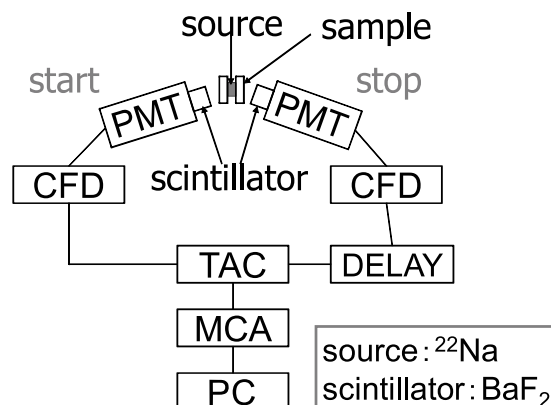


図 8 陽電子寿命測定装置の構成

### 2.2.1 陽電子線源の作製とサンプルセッティング

陽電子寿命測定法では、線源作製時の線源強度が1 MBq 程度の陽電子線源が用いられる。また、低速陽電子ビームを使用する場合は、その線源強度が1.85 GBq 程度であるのが一般的である。

陽電子線源は2枚のカプトンフィルム（15 mm 角 7.5 μm 厚程度）で<sup>22</sup>Naを挟み込んで密閉した板片である。まず、<sup>22</sup>Naを溶液の状態のカプトンフィルムの中心に滴下し、乾燥させるという作業を繰り返し、1 MBq 程度の放射能のフィルム片を作製する。次に、これに別のカプトンフィルムを被せ、エポキシ等で周囲を接着し密封する。カプトンが用いられるのは、ポジトロニウムを生成しない特殊な高分子材料であり、寿命成分が1成分であるからである。このカプトン片が線源となり、図9に示すように、測定対象の材料から切り出した2枚の15 mm 角 1 mm 厚程度のサンプルで挟み込まれる。（サンドイッチ法）<sup>13)</sup>。

ところで、<sup>22</sup>Naから放出される陽電子の最大エネルギー  $E_{max}$  は0.545 MeV であるが、サンプルが薄い場合、陽電子の多くがサンプルを透過する。多くの陽電子をサンプル中で消滅させるためには、飛程を考慮した厚さが必要である。この陽電子の飛程はBetheの式から見積もることが出来るが、電子線の場合、以下の近似式を適用することもできる。

$$N(x)/N_0 = \exp(-\mu x)$$

$$\mu[\text{m}^2/\text{kg}] = 1.7 \times (E_{max})^{-1.14}$$

ここで、 $N(x)/N_0$  は電子の透過率、 $x(\text{kg}/\text{m}^2)$  は電子の飛程、 $\mu(\text{m}^2/\text{kg})$  は質量減衰減衰係数であり、 $E_{max}$  の単位はMeV である。

陽電子の場合もその飛程を上記と同様に見積もることができる。この近似式によれば、減衰質量減衰係数は $E_{max}$  に関係しており、陽電子の飛程は飛行する物質の密度に反比例することがわかる。例えば<sup>22</sup>Naから放

出される陽電子の水中での最大飛程が1.76 mm であるため、高分子等の軽い物質でも2 mm 厚のサンプルで十分である。実際、上式を用いて<sup>22</sup>Na放出の陽電子が厚さ1 mm、比重2の物質を通過する比率を計算すると0.1%となる。

### 2.2.2 デジタルオシロスコープ (DSO: Digital Storage Oscilloscope) を用いた陽電子寿命測定法

近年、陽電子寿命測定システムにデジタルオシロスコープ (DSO) を用いる手法<sup>14)</sup>が開発されたことにより、時間分解能や測定に対する自由度が向上した。それだけでなく、比較的容易にデータ分析が出来るようになったため、多くの研究室で導入されるようになった。陽電子寿命測定法の時間分解能は従来250 ps 程度であったが、デジタルオシロスコープ (DSO) を用いることにより140 ps 程度の時間分解能が達成されるようになった。その理由は、応答の速い光電子増倍管を用いて、その応答に対応する広帯域のデジタルオシロスコープ (DSO) により信号を記録し、デジタルデータとして生の信号を可能な限りソフトウェアで解析処理したため、CFD やTAC等の電子回路によって生じる誤差を削除することが可能となった。（図10、図11）

また、対消滅 $\gamma$ 線の両方を同時計測し、平均化して陽電子消滅時間を決定することにより、計数は1/5程度減少にするものの119 ps という時間分解能が達成された。これはストップ系の時間誤差の標準偏差が平均化によって $(1/2)^{0.5}$ 倍となるため、時間分解能が約20%向上する。

時間差を計測する場合、波形信号のどこを時間基準のエポックにするかが問題となるが、通常、信号の立ち上がり10-30%の時点がエポック時刻に選ばれる。（図10）そのため更なる時間分解能の向上には光電子増倍管

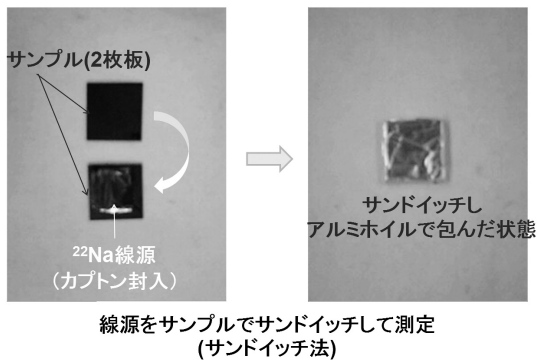


図9 サンプル片の作製模様

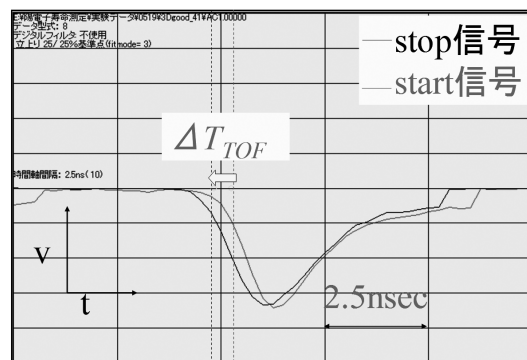


図10 Start/Stop信号のソフトウェア処理



やシンチレータの応答特性の向上が求められる。

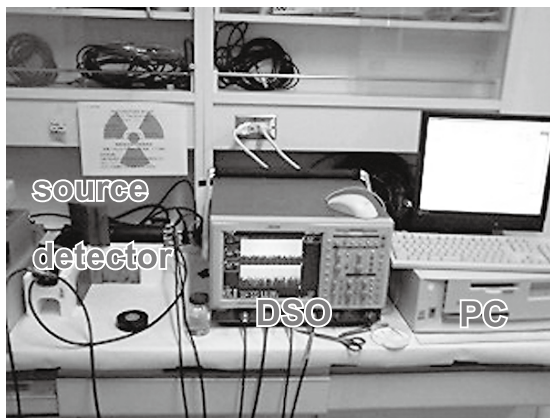


図 11 陽電子寿命測定装置の構成

### 2.2.3 シンチレータ

陽電子寿命測定における  $\gamma$  線の検出にはシンチレータが用いられるが、シンチレータと光電子増倍管はグリース等で光学接続し、それ以外のシンチレータ面は反射材としてアルミニウム箔やテフロンテープで表面を覆っている。

陽電子寿命測定法に一般的に用いられている  $\text{BaF}_2$  シンチレータはオージェフリー発光を原理としている。従って、蛍光寿命は 0.8 ns 程度であり、他の無機シンチレータと比較して格段に速い。ここ数十年の間、高速性と利便性においてこれに勝るシンチレータは開発されていない。ただし、発光波長が真空紫外であるため、光電子増倍管の受光面に石英窓を使用する必要があることや、長寿命成分も存在することから、パイルアップ等のノイズが影響する等の問題点もある。シンチレータに求められる性能としては蛍光寿命、発光強度、実効原子番号、密度等がある。蛍光寿命に関しては蛍光寿命が短くなるにつれて、よりシャープな波形信号が得られるため、時間分解能を決定する重要な要素である。短寿命のシンチレータとして  $\text{ZnO:Ga}$  などが有望視されている<sup>15)</sup>。発光強度に関しては発光光子数  $n$  に対し、 $1/n^{0.5}$  の関係で不確かさが低減されると考えられる。近年、 $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{LuI}_3:\text{Ce}$  等<sup>16),17)</sup>が開発されている。これらの減衰寿命は 30 ns 程度であるが、発光量の多さから  $\text{BaF}_2$  を上回るとも期待される。しかし、潮解性があることや高額である等の課題がある。

陽電子寿命測定ではエネルギー弁別し  $\gamma$  線の光電ピークの信号をカウントしているの、実効原子番号  $Z$  は計数をかせぐために重要な要素である。因みに、光電効果の発生割合は実効原子番号  $Z$  の 5 乗に比例する。また、

密度に関しても、 $\gamma$  線の減衰係数が密度に反比例するため、計数に影響する要素である。実効原子番号や密度が高いと計数が向上するだけでなく、例えば、シンチレータを薄くすることによりシンチレータ表面を覆っている反射材による光子の損失が減少してシンチレーション光の収集率が増加したり、光電子増倍管にシンチレーション光が到達するまでの時間のばらつきが減少したりするため、高時間分解能を達成できるという効果も期待できる。その他の要素としては、取り扱いの関係から潮解性がないものや低コストであるもの、結晶作製が安定しているもの等がある。潮解性を持つ結晶を取り扱う場合は、これをアクリルや金属ケース等により密封する必要がある。

### 2.2.4 光電子増倍管

陽電子寿命測定法では、非常に微弱なシンチレーション光を検出するため、一般に光電子増倍管が用いられる。

シンチレーション光の計測において光電子増倍管に求められる性能としては、高速応答であること量子効率が高いこと等がある。高速応答性としては立ち上がり時間が 1 ns 以下と速いもの、TTS (Time Transit Spread: シングルフォトンに対しての時間分解能) が小さいものが要求される。近年、浜松ホトニクスで低コストで高速応答であるメタルパッケージ型の光電子増倍管が開発され導入が容易になったが、高速応答性については、ここ 10 年近く大幅な改善はされていない。

光電子増倍管に代わるものとして期待されるものに、MCP (Micro Channel Plate) を光電子増倍管にアッセンブルした MCP-PMT があるが、高速応答性において優れている。例えば、陽電子寿命測定法によく用いられる光電子増倍管 (HAMAMATSU 製 H3378-51) では、立ち上がり時間: 700 ps, TTS: 280 ps に対して、MCP-PMT (HAMAMATSU 製 R3809 U) では立ち上がり時間 180 ps, TTS: 60 ps であり、高速応答による時間分解能の向上が期待される。また量子効率の高さからは APD (Avalanche Photo Diode) がある。光電子増倍管の量子効率約 20% に比べ 60% 以上を達成できるといわれているが、現状では応答性が悪い。今後の改良が期待される。

### 2.3 陽電子を用いた寿命測定以外の測定法

陽電子は対消滅する際、相手電子の情報を、消滅  $\gamma$  線の時間要素、エネルギー及び飛行角度に反映する。従って陽電子の消滅  $\gamma$  線を計測することにより、その材料の情報を得ることができる。陽電子消滅分光法として陽電子寿命測定法 (PAL: Positron Annihilation Lifetime)

の他に、ドップラー拡がり測定法 (DBPA: Doppler Broadening Positron Annihilation), 二光子角相関法 (ACAR: Angular Correlation of Annihilation Radiation) がある。また、これらの複合的な応用例として、低速陽電子ビーム, 同時計数ドップラー拡がり測定法 (CDB: Coincidence Doppler broadening), 寿命-エネルギー相関法 (AMOC: Age-Momentum Correlation) がある。

### 2.3.1 ドップラー拡がり測定法 (DBPA)

陽電子は材料中の電子と消滅する際、相手方の電子の運動エネルギーの影響を受けて、消滅  $\gamma$  線のエネルギーピークが 511 keV を中心に拡がる。陽電子が内殻電子と対消滅した場合、その拡がり大きく、自由電子と消滅した場合は小さい。よって空孔のサイズ情報が得られる。金属・半導体材料においては、陽電子寿命測定法と同様に材料の空孔を分析することができる。(図 12) また、次のような  $S$  パラメータを用いて評価される。

$$S = S \text{ パラメータ領域} / \text{ピーク全領域}$$

一方、ポジトロニウム Ps の消滅  $\gamma$  線を観測する場合、 $p$ -Ps は拡がり小さく、 $o$ -Ps は大きくなるという特徴が現れる。また、 $o$ -Ps は空孔壁でピックオフ消滅やスピン交換反応により消滅することから、空孔のサイズの影響を受けない。従って、陽電子寿命測定法では空孔サイズを観察しているのに対し、ドップラー拡がり測定法では空孔壁近傍の電子状態を観察しているとも言える。

消滅  $\gamma$  線の計測には、一般に Ge 半導体検出器が用いられる。そのエネルギー分解能は約 2 keV@1.33 MeV である。一般的には  $S$ -パラメータ・ $W$ -パラメータの値により評価が行われる。この測定値は物理量を持たない相対値であるため、物質の変化を観察する際に用いられ

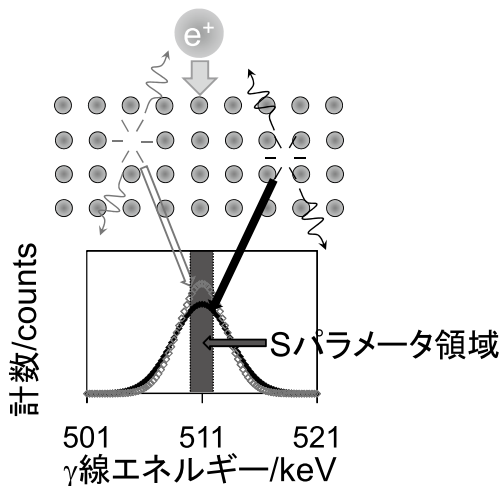


図 12 材料特性によるエネルギーピークの拡がり

る方法である。(図 13)

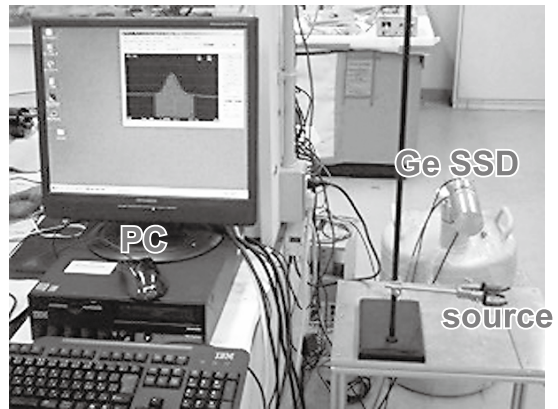


図 13 ドップラー拡がり測定実験の模様

### 2.3.2 二光子角相関法 (ACAR)

陽電子は電子と消滅する際、相手方の電子の運動エネルギーだけでなく、その運動量の影響も受ける。そのため、対消滅  $\gamma$  線は正確に 180° 反対方向に放出されるのではなく、正反対の方向から僅かにずれる(数 mrad 程度)。この角度分布を計測するのが二光子角相関法 (ACAR) である。この測定法では、検出器との距離を離しスリットを小さくすることにより、角度測定分解能を向上させることが出来るため、ドップラー拡がり測手法に比べて分解能の高い測定が可能である。しかし、装置が大型になるため、その利用は少ない。(図 14)

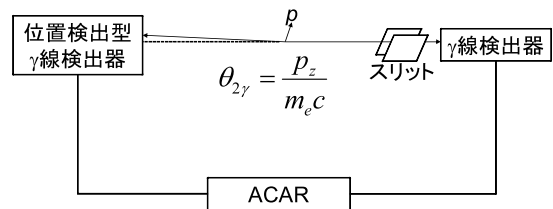


図 14 二光子角相関法の原理<sup>18)</sup>

### 2.3.3 低速陽電子ビーム

RI から放出される陽電子の  $E_{\max}$  は 545 keV であり、陽電子が材料中に入射された時、材料内部で消滅することになるため、その結果はバルクの情報と考えられる。そこで陽電子を一旦減速させた後、低エネルギーで入射させてやることにより、材料の表面(数  $\mu\text{m}$ )だけの情報を収集することができるようになる。減速材としては一般的に  $W$  が用いられる。これらの物質中に入った陽電子が拡散によって表面近傍に到達した時、表面より放出される。 $W$  は陽電子に対し、仕事関数が  $-2.54 \text{ eV}$  という負の値であることから、その放出エネルギーは約

2.5 eVである。その他、陽電子に対し負の仕事関数を持つ物質を表1に示す。

表1 負の仕事関数を持つ物質

	W	Cr	Ni	Si	Al
陽電子の仕事関数(eV)	-2.54	-1.7	-1.1	-1.1	-0.2

ここで得られる陽電子ビームは単色であり、ビームをそのまま材料に照射することでドップラー拡がりを実測することができるが、これをパルス化し照射することにより、寿命測定も行うことができるようになる。パルス化の方法としては陽電子が材料に照射された際に発生する2次電子を検出し、これを基準時間とする方法とパルスジェネレータにより印加電圧をかけ、ビームを圧縮する方法がある。理想的な印加電圧は次式となる。

$$V = -mL^2 / et^2 + E_0$$

( $L$ はビーム収束点までの距離、 $E_0$ は初期エネルギー)このように理想的な印加電圧が求められ、ビームが収束されることになる。

低速陽電子ビーム短パルス化装置は産業技術総合研究所(以下産総研)計測フロンティア部門極微欠陥評価研究グループ等で精力的に開発<sup>19),20)</sup>されており、フジ・インバックス株式会社との共同開発により製品化も達成している(図15)。また、近年ではマイクロビーム化し、イメージングを行う技術<sup>21)</sup>も開発されている。

低速陽電子ビーム短パルス化装置開発の今後の展開としては、さらなるパルス化技術の向上による高時間分解能化やビーム収束性の向上によるイメージングの高解像度化が期待される。



図15 低速陽電子ビーム短パルス化装置<sup>22)</sup>

### 2.3.4 同時計数ドップラー拡がり測定法(CDB)

2本のGe半導体検出器を180°方向に配置し、コインシデンスをとることにより2次元的なドップラースペクトルを得ることができる(図16)。Ge半導体検出器の光電効果の割合は30%程度であるため、そのスペクトルには光電ピークの裾野に<sup>22</sup>Naの崩壊γ線(1.27 MeV)やコンプトン散乱が重なってくるが、これらから情報を2次元的に切り出すことによりバックグラウンドノイズの少ないドップラー情報を得ることができる(図16)。

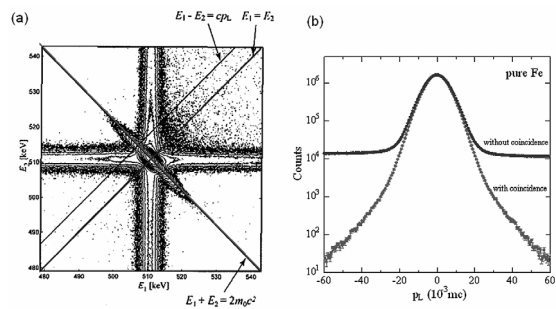


図16 同時計数ドップラー拡がり測定法の原理<sup>23),24)</sup>

### 2.3.5 寿命-エネルギー相関法(AMOC)

陽電子の消滅γ線の一方をGe半導体検出器やNaI:Tlシンチレーションカウンタにより検出して、そのドップラー拡がりを実測することにより、寿命とドップラー拡がりとの2次元的なスペクトルを得ることができる。(図17)このスペクトルを用いて、例えばドップラー拡がりを時間分解することにより、陽電子が材料に入射した初期過程での反応やポジトロニウムの形成等に関わる速い過程を評価することが可能になる。これによって、陽電

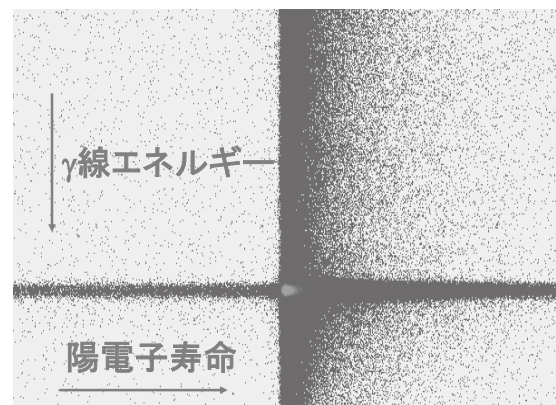


図17 寿命・エネルギー2次元(AMOC)スペクトル<sup>10)</sup>



子やポジトロニウムが空孔などにトラップされる過程を解明し、陽電子消滅分光法をさらに発展させることができると期待される。近年デジタルオシロスコープ(DSO: Digital Storage Oscilloscope)を用いたAMOCシステムも開発されており、高い時間分解能を有するAMOCシステムが実現している<sup>25)</sup>。

### 2.3.6 その他の陽電子利用測定法

陽電子は医療分野においても広く用いられている。その顕著な例がPET (Positron Emission Tomography) である。PET はがんの早期発見診断法として注目されている生命体の断層撮像法である。PET ではがんが集積する性質をもつ標識薬剤に陽電子放出核種をドーピングしたものを体内に投与し、そこから放出される2本の消滅 $\gamma$ 線を検出する。陽電子消滅 $\gamma$ 線が180°正反対方向に放出される特性を利用して、陽電子消滅位置(つまりがんの位置)を特定するものである。一般的にPETの陽電子放出核種には $^{18}\text{F}$ (核反応 $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ により生成)が用いられる。PET施設の運営には診断装置、薬剤合成装置だけでなく、陽電子を作成するための小型のサイクロトロン等が必要であることから、その利用経費は高額である。また、装置の性能が未だ不十分である等の理由から現在は発展段階にある。陽電子消滅 $\gamma$ 線を検出する検出器・回路は陽電子寿命測定法からの応用であると考えられるので、陽電子寿命測定技術の向上はPET技術の向上にも繋がると考えられる。

## 3. 陽電子寿命標準物質の開発

これまで陽電子寿命測定法は主に高分子の空孔・自由体積の分析等で産業的にも応用されてきた。日本においては東レリサーチセンター等、数社の民間企業により依頼分析が行われているが、近年、金属・半導体材料への陽電子寿命分析の需要が高まっている。

陽電子消滅研究は現在のところ研究レベルで行われている状況である。また、その測定結果は必ずしも同一の値を示すとは限らない。例えば陽電子寿命測定のラウンドロビンテストを行ったところ、それぞれの研究室の測定結果にばらつきが存在し、測定技術的課題が明らかとなった<sup>26)</sup>。そのような現状もあることから、ナノ構造化材料評価研究室では測定結果の妥当性確認のための陽電子寿命標準物質の開発を行っている。当研究室における標準物質供給の現状としては、*o*-Psの寿命成分を対象としたポリカーボネートや石英ガラスが標準供給済みである。それらの材料は1 ns以上の*o*-Psの寿命の測定を

対象とした標準物質であるため、半導体や金属等の空孔評価を行う場合、短い寿命の標準物質を供給することが求められる。そのため、短寿命標準物質を供給することにより陽電子寿命測定の物差しを完備すること等を目標にして研究開発が進めている(図18)。



図18 認証標準物質 NMIJ CRM 5601-a 石英ガラス<sup>27)</sup>  
(NMIJ: National Metrology Institute of Japan)

### 3.1 標準物質開発の流れ

標準物質の開発においては、

- ・材料の選定
- ・装置の調整
- ・材料の陽電子寿命測定
- ・ラウンドロビンテスト
- ・認証書作成

などの一連の作業を行う必要がある。

まず、材料の選定においては研究の現状調査や、企業へのインタビューを行う。装置の調整では装置のバックグラウンドの低減、時間分解能の評価を行う。また、検出器の幾何学的配置による感度及び安定性の変化を確認する必要がある。そして、実際に選定した材料の陽電子寿命測定を行い、寿命推定の不確かさを評価する。ラウンドロビンテストでは10名程度の有識者に実際の寿命測定を依頼し、測定結果を集計する。最後に認証書を作成する。

短寿命陽電子寿命標準物質の開発において、その材料に求められる性能・仕様は以下のとおりである。

- ・短寿命(100~300 ps程度)であること。それらの候補としてはSi:250 ps, Al:180 ps, Ni:110 ps, Fe:90 ps等が考えられる。また、線源密封材のカプトンの寿命は380 ps程度であり、その成分を分離しやすい(カプトンの寿命と差が大きい)ことが必要である。
- ・ポジトロニウムが生成されない、単一寿命であること。装置の校正、これに必要な解析が容易であることが重要である。特に、複数の寿命が発生せず、ほとんどが単一成分で占められることが望まれる。

・個々の特性にばらつきの少ない材料であること、材料個々の寿命のばらつきが小さければ、それだけ精密な装置の校正ができる。また、そのような材料が容易に入手可能であることも必要である。

短寿命標準物質開発の一番目の候補として高純度で安定した材料が比較的容易に入手できると考えられる Si を予定している。

### 3.2 陽電子消滅分光法標準物質開発の展開

現在、陽電子寿命測定法については標準供給を行っている。長寿命の陽電子寿命標準物質の供給は既に行っており、今後は短寿命標準物質の供給を行う必要がある。これにより、陽電子寿命測定に対する“ものさし”が整備されたことになると考えられる。NMIJ 計量標準整備計画において 2012 年までに陽電子寿命測定用金属系標準物質を供給する計画である。

近年、低速陽電子ビーム短パルス化装置を用いて材料の表面近傍の空孔評価が行われており、エネルギーを調整することにより陽電子寿命の深さ分布に対する評価が可能となる。現在、低速陽電子ビームによる陽電子寿命測定のための標準物質は整備されておらず、将来的には標準物質開発が必要である。

## 4. 陽電子寿命測定による空孔分析に関する課題と考察

今回の調査研究において、陽電子寿命測定技術における現状を調査し、そこから課題を抽出すると共に解決策の検討を試みた。今回は調査先として東洋精鋼株式会社、及び東レリサーチセンターを選んだ。最後に寿命推定精度に関する考察を行った。

### 4.1 東洋精鋼株式会社

東洋精鋼株式会社は 1975 年に名古屋で設立された。2010 年現在、社員数 60 人、年商約 26 億円（2010 年 3 月期）の規模の企業である。デスクレーンマシンのショット粒を製造販売することを目的として設立された。その後、部品の強化を目的とする表面処理法であるピーニング分野へ進出し、自動車、航空機、原子力における金属材料硬化技術を提供する観点から、ショットピーニングの受託加工を行っており、国内シェアは 95 %にも及ぶ。

東洋精鋼株式会社ではショットピーニング材の品質評価に陽電子消滅法を応用したいと考えており、可能であれば陽電子消滅装置を製品化し、量産販売したいとのことであった。そこで東洋精鋼株式会社へ訪問し、ショッ

トピーニング業界の現状や品質評価への応用や製品化への課題を調査し、その課題について検討を行った。

#### 4.1.1 ショットピーニングの硬さ評価への応用

ショットピーニングとは金属材料に 1 mm 以下の金属球を打ち付けることにより金属表面を硬化させる手法である。ピーニング対象としては航空機の機体、ばねや歯車等があり、図 19 のようなノズルで金属球を照射する。

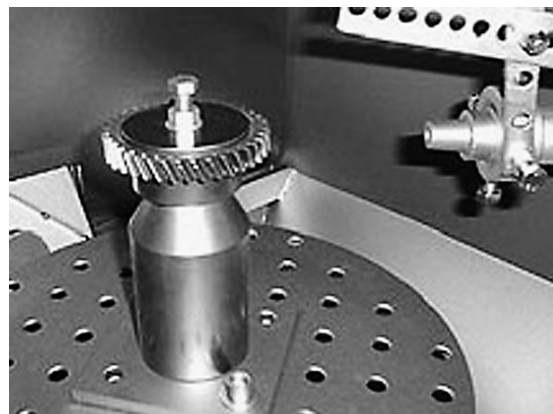


図 19 ショットピーニング装置<sup>28)</sup>

従来のショットピーニングされた材料の評価方法は X 線回折法や歪ゲージによる残留応力測定の方法であったが、抜き取り検査であること、製造工程に時間ロスが生じること、材料に手を加える点で破壊検査であること等が課題であった。そこで、陽電子消滅測定法を応用してピーニング材の評価<sup>29)</sup>をしたいとのことであった。

ショットピーニング加工では金属中に多くの転位が導入される。この転位も単原子空孔とみなすことができる(図 20) から、陽電子消滅測定法の適用は可能であると考えられる。この方法が検査方法として製造レーンで利

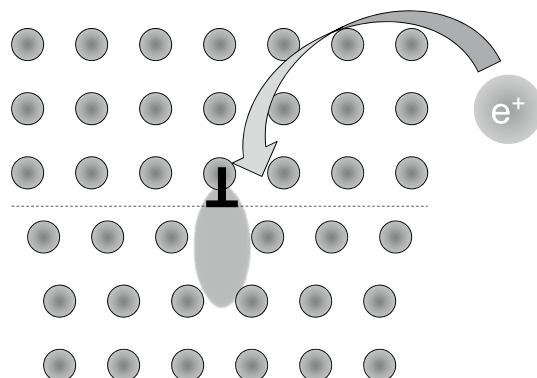


図 20 ショットピーニングと陽電子消滅測定

用できれば、サンプルの切り出しが不要になるだけでなく、製造工程での時間ロスの低減が可能になる。

#### 4.1.2 ドップラー拡がり法と寿命測定法の比較

ショットピーニング材の品質評価法として、陽電子寿命測定法とドップラー拡がり法が候補として挙げられる。しかし、陽電子寿命測定法では“時間”という物理量が測定データとして得られるのに対し、ドップラー拡がり法では物理量ではない相対的な値が測定データとして得られるという違いがある。そこで今回、陽電子寿命測定とドップラー拡がり法で予備実験を行い、ショットピーニング加工を施した材料と未処理の材料について陽電子寿命測定とドップラー拡がり測定を行ったところ、どちらも判別可能な差異がみられることがわかった。

図 21 はドップラー拡がり法の測定結果を示すものである。約 20 分間の測定で、ショットピーニングの有無による S パラメータの差異は約 1% であり、その不確かさは 0.1% であった。この差異とショットピーニングによる硬化の定量的な関係の考察は別にして、ショットピーニングの有無が S パラメータによって十分に判定できることが分かった。

図 22 は陽電子寿命測定法の測定結果を示している。同一強度比率の寿命に対して、ピーニング無し材料では 140 ps、ピーニング有り材料では 153 ps となり、10 ps 以上の有意な差異が観察された。

以上より、どちらの方法も十分に判別可能であることがわかった。ただし、現場での応用を考慮すると、低費用で可能な限り短時間で測定できることが求められるため、他の条件を含めた総合的な検討を行う必要がある。

#### 4.1.3 現場での応用への課題

通常のスンドイッチ法において、ドップラー拡がり法でも寿命測定法でもショットピーニング材の判別に利用

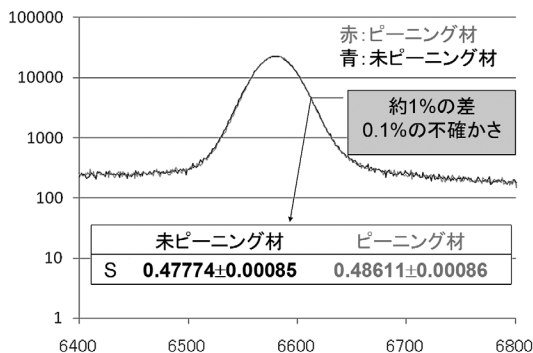


図 21 ドップラー拡がり法の測定結果

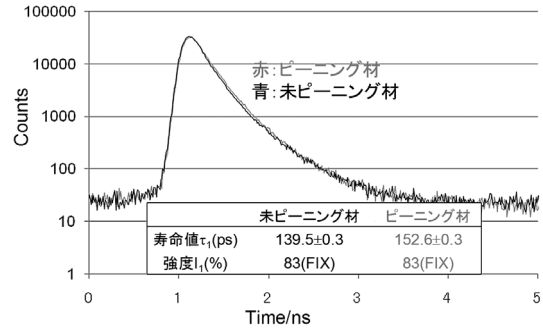


図 22 陽電子寿命測定法の測定結果

可能であることがわかった。そこで、今回サンプルを切り出さずに測定を行う場合を想定して、ピーニング材と未ピーニング材の 2 枚のサンプルでサンドイッチしドップラー拡がり法による予備実験を行ったところ、その判別が難しいことがわかった。

図 23 はピーニング有り、ピーニング無し及びその混合の 3 種のサンプルに対する測定結果を示したものである。陽電子線源として 1.1 MBq の  $^{22}\text{Na}$  線源を用い、それぞれのサンプルに対して 20 分間に 1 Mcounts の陽電子を照射する実験をそれぞれ 10 回行った。図中には S パラメータの平均値と標準偏差の  $3\sigma$  値を示した。これによれば、2 つのサンプルがピーニング有無のどちらか一方のみで構成される場合、両者の S パラメータのエラーバーが重なることはない。しかし、ピーニング無しサンプルを 2 つ使った場合とピーニング有り+ピーニング無しとは、1 Mcounts の測定においても、S パラメータのエラーバーが重なりあってしまう結果となった。よってサンプルを切出さずに測定する場合、測定対象以外で消滅した情報の影響を考慮する必要があるという結論に達した。

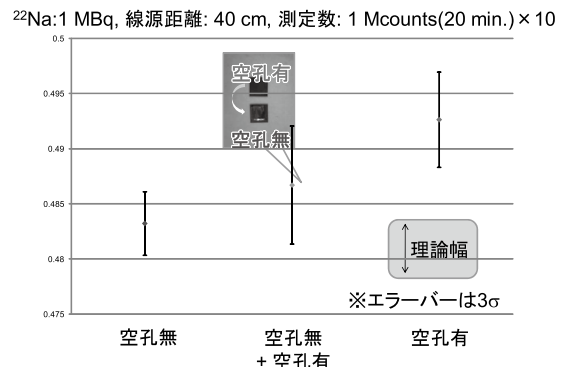


図 23 ピーニング有無と S パラメータの関係

#### 4.1.4 アンチコインシデンスシステムの提案

現場での応用への課題の一つとして、サンプルを切り出さずに測定できるシステムが求められる。しかし、サンドイッチ法を適用しない場合、サンプル以外で消滅した約 50 % の事象がノイズとして存在してしまうこととなり、可能な限り不要な情報（ノイズ）を減らした測定を行うことはできない。そこでこのノイズを弁別・除去する方法を検討した。

図 24 は本提案のノイズ弁別・除去方法の考え方の一端を示す図である。まず、シンチレータ上に線源を配置し、線源をサンプルとシンチレータとで挟み込む。この場合、ほとんどの陽電子がサンプルとシンチレータで消滅する状態となる。もし陽電子がシンチレータに入射した場合、シンチレーション光として信号が検出されるため、これが寿命イベントと同時に観測されたとき、ノイズ情報として削除（アンチコインシデンス）することができる。従って、原理的にはサンプル以外で発生したすべてのノイズを弁別・除去できることになる。

予備実験として図 25 に示すような装置を試作し、測定を行った。同様の目的で、サンプルの切出しを行わない他の測定方法<sup>30)</sup>が提案されているが、本提案の方式ではノイズ情報をさらに効果的に弁別・除去できることがわかった。この結果については原著論文として掲載予定

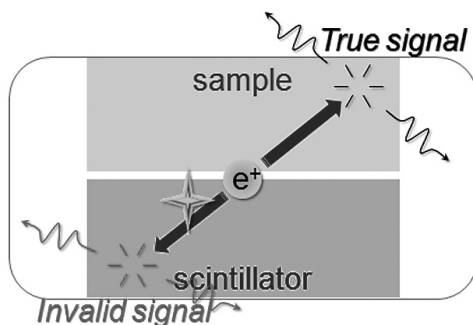


図 24 ノイズ弁別・除去方法の原理

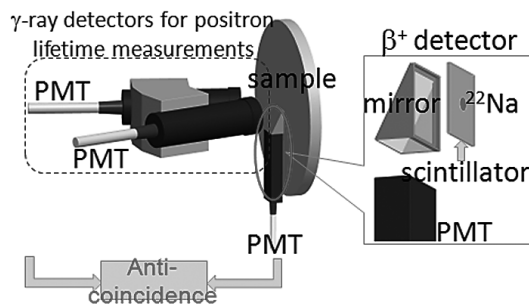


図 25 アンチコインシデンスを用いた陽電子寿命測定法

であるため詳細についてはその論文<sup>31)</sup>を参考にして頂きたい。また、このノイズ除去によるサンプル切り出しの不要な陽電子消滅装置として特許出願済み（東洋精鋼株式会社との共願）であり、当研究室は東洋精鋼株式会社と 2010 年 10 月より共同研究を開始している。

## 4.2 株式会社東レリサーチセンター

東レリサーチセンター(TRC)は東レ株式会社の研究部門として 1978 年 6 月 1 日に設立された。設立当初の従業員数は 69 名であったが、現在では 400 名を超え、売上高もおよそ 10 億円から 90 億円規模にまで右肩上がりに成長した企業である。

委託分析としては、形態観察、表面分析、構造解析、材料物性、有機分析、無機分析、ライフサイエンス等、多岐にわたっており、その中で陽電子寿命測定法による材料の空孔評価を対象とした依頼分析を行っている。当研究室が提供している陽電子寿命標準物質を利用することにより、依頼先へ自信をもって保証ができることとであった。また陽電子寿命測定法を用いた材料研究で非常に高い評価を得ている。例えば海水淡水化分離膜としての RO 膜開発では、精密分子設計・ナノ加工技術により膜構造を緻密化し、ホウ素除去膜の除去率を向上させることが求められる。ホウ素の分子径はおよそ 0.4 nm であるが、サブナノ空孔に高感度な陽電子寿命測定法で RO 膜の空孔サイズを測定することにより、ナノオーダーの RO 膜孔径分布を定量化し、ホウ素除去率と孔径分布の相関を世界で初めて実証した実績がある。そこで東レリサーチセンターを訪問し、最近の材料分析におけるトピックについてインタビューを行った。

### 4.2.1 材料分析のトピック

空孔の制御として近年注目されている材料に SiC 半導体パワーデバイスがある。この材料は従来の Si に代わるものとして Ron 抵抗が 1/300 であり、サイズも 1/10 にすることが可能な材料として期待されている。そのため、SiC の開発が国家プロジェクトとして進められており、産総研でも先進パワーエレクトロニクス研究センターが中心となり研究が進められている。しかし、現在、欠陥が多数存在し、十分な性能が得られていない等、幾つかの課題が存在し、欠陥の分析手法の確立もその重要課題とされている（図 26）。そのため、様々な分析手法が行われているが、陽電子寿命測定法もこの様な新材料の評価手法として期待されているとのことであった。表 2 に SiC 欠陥分析に有力な各種空孔分析手法として、今回の調査結果をまとめる。



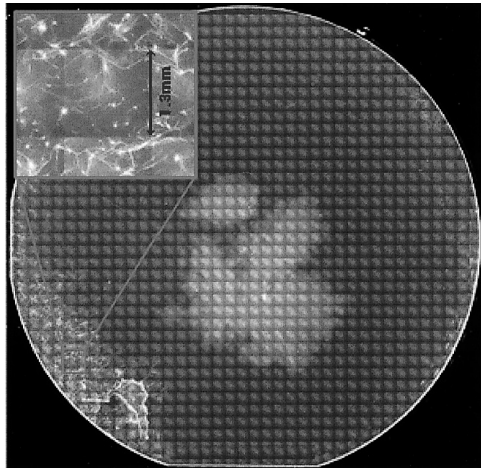


図 26 SiC 基板の欠陥<sup>32)</sup>

表 2 各種空孔分析手法の特徴

手法	特徴
TEM	測定場所の観察
カソードルミネッセンス法 フォトルミネッセンス法	面分布、深さ分析 欠陥種の同定
ラマン分光法・ESR	欠陥種の同定
各種SPM	表面・断面観察
陽電子寿命 低速陽電子ビーム	空孔・転位分析 表面・深さ分析

#### 4. 2. 2 陽電子寿命測定産業応用

陽電子寿命測定法は 1960 年代から研究が進められており、その歴史は決して浅いものではないが、産業応用としては必ずしも普及しているとは言いがたい。例えば、陽電子消滅に関する企業における“陽電子”のサイト内検索 HIT 数は、東レリサーチ：19 件、住金テクノ：8 件、日東電工：2 件であり、企業の関心度は低いと思われる。一方、大学等での研究としては非常に盛況であると感じられる。例えば第 47 回アイソトープ・放射線研究発表会（2010. 7. 7-7. 9）における口頭発表では 149 件中 25 件が陽電子消滅関係の発表であった。

以上述べた状況を考慮すると、陽電子消滅法の産業応用はこれからの問題であると思われるが、これに関連した課題として「放射線利用の法的規制」が考えられる。例えば日本においては、通常非密封線源は RI 利用専用施設内で使用しなければならない。よって、汎用的な陽電子寿命測定検査装置等の実現においては陽電子線源に対する課題を検討していくことが重要であると考えられる。

#### 4. 2. 3 陽電子寿命測定用汎用型密封線源の開発

日本の放射線取扱規制において、下限数量（<sup>22</sup>Na に対しては 1 MBq）以下の密封線源は放射線障害防止法に定められた放射性物質には該当せず、RI 施設外での使用が可能になる。（規制対象外密封線源）

そのため、規制対象外密封線源は陽電子寿命測定の産業応用において非常に重要なものとなりうるが、市販のカプトン封入 <sup>22</sup>Na 密封線源には問題点が指摘されており、例えば、線源密閉材を封止している接着剤（エポキシ）内で消滅した情報がノイズとして混在してしまう（図 27）という報告がある。そのため、線源を封入する密閉材やその密閉方法の研究・開発が必要となっているが、当研究室でもその材料と作成方法について幾つかの方法を検討しており、それらの開発を行っていきたいと考えている。

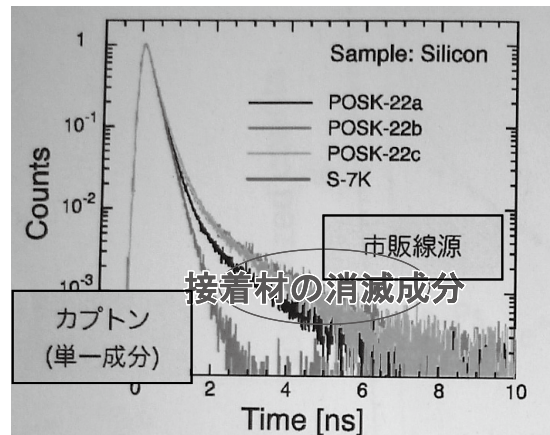


図 27 市販の線源に混在する接着剤の消滅成分<sup>34)</sup>

#### 4. 3 時間分解能と寿命推定精度の関係

短い陽電子寿命の測定には、より高い時間分解能が求められるが、どれだけの寿命を観察するのにどれだけの時間分解能が必要であるかについては、書籍や文献等において明確な議論は少ない。そこで今回時間分解能と寿命推定精度の関係について数値計算により評価した。

この結果については投稿論文の一部として報告する予定であるため、詳細は投稿論文を参考にして頂きたい。

#### 5. おわりに

今回、サブナノ・ナノ空孔評価のための陽電子寿命測定技術に注目し、その技術的背景と計測の標準に向けた課題について調査及び考察を行った。本測定技術における研究課題や産業的ニーズを考慮し、2012 年までに陽

電子寿命測定用金属系標準物質を提供することを目標にしている。

今回、本調査研究を行って感じたことは、陽電子消滅法は現在未だ研究主体の段階にあり、産業への応用はこれからの課題であるということである。そのため、陽電子寿命測定の詳細を整備していくことは今後の産業応用展開において非常に重要であると考えられる。また、陽電子消滅の産業応用がより発展するための課題としては、今回報告したように、サンプルを切出さずに十分な測定ができるシステム方式の開発や放射線利用に関する法的規制への対応等も考えられるが、やはり陽電子消滅測定に対する理解にあることと思われる。陽電子寿命測定法における空孔計測の結果の単位は m (長さ) ではなく、s (時間) であり、例えば減衰寿命が 1.62 ns であるから空孔半径が 0.26 nm という具合になる。このような時間から空孔サイズへの変換等についてユーザーによっては抵抗がある者も多い。そのため、他の空孔評価手法と互換性をとり、陽電子消滅研究の研究基盤をより一層確立していくことが、重要であると思われる。

## 謝辞

本調査研究において産業ニーズのインタビュー調査にご協力を頂きました株式会社東レリサーチセンターの細見博之氏初め多くの方々、また、共同研究にまで発展させて頂いた東洋精鋼株式会社代表取締役社長渡邊吉弘博士、表面分析部部長服部兼久氏に深く感謝致します。また、特許出願において快友国際特許事務所村瀬裕昭先生を初め、多くの方にお助け頂きました。

本調査研究を遂行するにあたり、ナノ構造化材料評価研究室小林慶規室長、伊藤賢志主任研究員、ナノ材料計測科藤本俊幸研究科長、その他、多くの方々にご指導・ご協力を頂きました。有難うございました。

## 参考文献

- 1) P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 361 (1930)
- 2) Positron Annihilation in Porous Silicon, Y. ITOH, H. MURAKAMI and A. KINOSHITA, ppl. Phys. Lett., 63(20), 2798 (1993)
- 3) Correlation of Void Size and Positron Annihilation Characteristics in Neutron-Irradiated Molybdenum, R.M.J.Cotterill, I.K.MacKenzie, L.Smedskjaer, G.Trumpy, and J.H.O.L.Traff, Nature, Vol. 239, Pub. Date 72/9/8, p. 99-101 (1972)
- 4) Positron-Annihilation Studies of Voids in Neutron-Irradiated Aluminum Single Crystals, .Triftshauer, J.D.McGervey, and R.W.Hendricks, Physical Review, Vol. 9, p. 3321-3324 (1974)
- 5) M. Lambrecht, A. Almazouzi, Journal of Nuclear Materials, 385, 334-338 (2009)
- 6) J. Kwon etc., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 262, 255-260 (2007)
- 7) S. Berko, S. Cushner, J. C. Erskine, *Physics Letters A, Volume 27, Issue 10, 7 October 1968, Pages 668-669*
- 8) I.Ja. Dekhtjar, "To the effect of dislocations on positron annihilation in metals" *Physics Letters A, Volume 31, Issue 10, 18 May 1970, Pages 546-547*
- 9) M. J. Puska and R. M. Nieminen, J. Phys. F, 13, 333 (1983).
- 10) 山脇正人 修士論文 東京大学 (2004)
- 11) K. Ito, H. Nakanishi, Y. Ujihira, JPC B, 103, 4555 (1999).
- 12) J. V. Olsen, P. Kirkengaard, N. J. Pedersen, M. Eldrup, *Phys. Stat. Sol. C* 2007, 4, 4004.
- 13) 放射線利用技術データベース 陽電子利用分析技術 伊藤泰男
- 14) Saito H, Nagashima Y, Kurihara T, et al. "A new positron lifetime spectrometer using a fast digital oscilloscope and BaF<sub>2</sub> Scintillators" *Nucl. Instrul. Methods Phys. Res., Sect. A* 487, 612(2002)
- 15) E.D. Bourret-Courchesne, S.E. Derenzo, M.J. Weber "Development of ZnO:Ga as an ultra-fast scintillator" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 601, Issue 3, 1 April 2009, Pages 358-363*
- 16) M.D. Birowosuto, P. Dorenbos, J.T.M. de Haas, C.W.E. van Eijk, K.W. Krämer, H.U. Güdel "Optical spectroscopy and luminescence quenching of Lu<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>" *Journal of Luminescence, Volume 118, Issue 2, June 2006, Pages 308-316*
- 17) J. Glodo, K.S. Shah, M. Klugerman, P. Wong, B. Higgins, P. Dorenbos "Scintillation properties of Lu<sub>3</sub>:Ce" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 537, Issues 1-2, 21 January 2005, Pages 279-281*
- 18) 伊藤泰男, 陽電子の利用, *Radioisotopes*, 50, 13S-26S (2001)

- 19) TETSUO YAMAZAKI, RYOICHI SUZUKI, TOSHIYUKI OHDAIRA, TOMOHISA MIKADO, YOSHINORI KOBAYASHI, "PRODUCTION AND APPLICATION OF PULSED SLOW POSITRON BEAM USING AN ELECTRON LINAC", *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 49, No. 6, pp. 651-659. 1997
- 20) Ryoichi Suzuki, Yoshinori Kobayashi, Koichi Awazu, Tomohisa Mikado, Mitsukuni Chiwaki, Hideaki Ohgaki and Tetsuo Yamazaki, "Positron lifetime study on ion-implanted amorphous SiO<sub>2</sub> with a variable-energy pulsed positron beam", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 91 (1994) 410-412
- 21) Nagayasu Oshima, Ryoichi Suzuki, Toshiyuki Ohdaira, Atsushi Kinomura, Takamitsu Narumi, Akira Uedono, Masanori Fujinami, "A positron annihilation lifetime measurement system with an intense positron microbeam", *Radiation Physics and Chemistry* 78 (2009) 1096-1098
- 22) <http://www.sakura.cc.tsukuba.ac.jp/~slowpos1>
- 23) Role of Vacancy-Solute Complex in the Initial Rapid Age Hardening in an Al-Cu-Mg Alloy, Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K. Hono, M. Hasegawa, *Acta Mater.* 59, 913-920 (2001)
- 24) Irradiation-induced Cu aggregations in Fe: An Origin of Embrittlement of Reactor Pressure Vessel Steels, Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai, M. Saneyasu, *Phys. Rev. B.* 63, 134110-1 ~ 5 (2001)
- 25) 山脇正人, 越水正典, 勝村庸介, 伊藤泰男 "デジタルオシロスコープによる陽電子寿命測定法と AMOC への応用" *KURRI KR*, 105号 pp234-237 (2004)
- 26) Ito Kenji, Oka Toshitaka, Kobayashi Yoshinori, Shirai Yasuharu, Wada Kenichiro, Matsumoto Masataka, Fujinami Masanori, Hirade Tetsuya, Honda Yoshihide, Hosomi Hiroyuki, Nagai Yasuyoshi, Inoue Koji, Saito Haruo, Sakaki Koji, Sato Kiminori, Shimazu Akira, Uedono Akira, "Interlaboratory comparison of positron annihilation lifetime measurements for synthetic fused silica and polycarbonate" *Journal of Applied Physics*, 104, 026102 (2008)
- 27) <http://www.nmij.jp/~mtrl-charct/nanopr-std/details.html>
- 28) <http://www.toyoseiko.co.jp/product/product04.html>
- 29) R. Zaleski etc., *ACTA PHYSICA POLONICA A* Vol. 110, No. 5, 739-746 (2006)
- 30) 大阪大学 "陽電子を用いた材料評価装置および評価方法" 特許番号: 3448636, 出願日: 1999.9.2
- 31) Masato Yamawaki, Yoshinori Kobayashi, Kanehisa Hattori, Yoshihiro Watanabe, "Novel System for Potential Nondestructive Material Inspection using Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy" *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, No. 8, in press
- 32) 東レリサーチセンター The TRC News No.107(Apr.2009)
- 33) 伊藤賢志, 小林慶規, "市販<sup>22</sup>Na 密封線源の陽電子消滅寿命測定への適用性評価" *RADIOISOTOPES*, 55 (8), 469-472 (2006)