

Title	プロトンマイクロビームを用いた大気雰囲気下微小領域高感度元素分析技術の開発
Author(s)	酒井, 卓郎
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1004">https://hdl.handle.net/11094/1004</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

プロトンマイクロビームを用いた  
大気雰囲気下微小領域高感度元素分析技術の開発

2003年

酒井 卓郎

## 論文要旨

Particle Induced X-ray Emission (PIXE)法は、高速のイオンで試料を衝撃し、その際に試料より発生する特性X線を分光することにより、試料内の元素組成を分析する方法である。ビーム径の制約上、PIXE分析は主にマクロな領域での分析に限られていたが、集束型のプロトンマイクロビームを用いたマイクロPIXE分析法が開発され、ビームを電磁氣的に走査して二次元照射を行うことで、試料の構成元素の分布を像として測定することが可能となった。しかしながら、従来までは大気雰囲気下におけるマイクロPIXE分析は困難であった。そこで、本研究の目的は、 $1\ \mu\text{m}$ の空間分解能で大気中にビームを取り出し、大気中での元素分析を行うことが可能な、大気雰囲気下微小領域高感度元素分析技術を開発することである。また、プロトンビームをプローブビームとして用いる特徴を活した、核反応法を用いた軽元素の分析技術の開発も併せて行う。

マイクロPIXE分析のためには、X線のエネルギー(E)とビームの位置情報(X、Y)を関連づけて測定するマルチパラメーター計測を行う必要がある。そこで、プログラミングが可能なパーソナルコンピュータ(PC)を基にマルチパラメーター計測システムを構築した。またデータ解析用ソフトウェアの開発を行い、実験利用者に配布している。実験データや解析ソフトウェアをインターネットを通じて、遠隔地にいる研究者にも共有することが可能なようにFTPサーバーの運用を開始した。

大気照射によるPIXE分析は、数々の利点があるが、最大の難点は、試料とビームラインの真空を隔てる窓を通すことによって、多重散乱によりビーム径が拡がり、その空間分解能が増大することである。そこで軽元素で構成され、イオンビーム照射にも比較的強い、高分子有機薄膜を窓材とし、試料を直接この薄膜に貼り付け、窓と試料の距離を最小にする構成で、 $1\ \mu\text{m}$ のビーム径を保ったままプロトンマイクロビームを大気中の試料に照射する大気マイクロPIXE分析技術を開発した。大気中で $1\ \mu\text{m}$ 径のイオンビーム照射が可能になったのは世界初である。

この装置を用いた応用として、歯学、医学・生物学、地球科学、環境科学分野での様々な研究が現在行われている。

歯学分野では、歯質中のフッ素濃度を高感度・高空間分解能で分析できる技術開発が望まれている。PIXE法では歯質中のフッ素分析は困難なため、核反応法を利用したフッ素分析技術を開発した。また、定量分析のためには照射電荷量の測定が不可欠であるため、照射電荷量を間接的に測定する新しい手法を開発した。歯質へのフッ素取り込み量は、特性X線の計測により歯質の形状を正確に測定、画像解析により歯質と歯科材料の境界線を判別、この線からの距離の関数として、定量的に評価される。本手法の開発で、より臨床に近いフッ素の動態解明や歯質内でのフッ素の経時的動態も観察可能で、より有効なフッ素含有材料の開発に寄与できる。

医療における薬剤投与の効果や、生体細胞間の信号伝達の有無を明らかにするためには、細胞内・間の元素分布を高感度に測定する必要がある。マイクロPIXE法は、ビーム径に相当する空間分解能で試料中の多元素分布を高感度で分析できるため、この目的によく利用されている。しかしながら、従来までは真空中で分析を行っていたため、試料を完全に乾燥する必要があり、乾燥過程での元素の散逸、試料の著しい変形、またビーム照射による試料損傷などの問題があった。本装置の開発で大気雰囲気下での照射が可能となり、これらの問題を避け、生体内に近い状態を保ったままで分析できる可能性が拓けた。

有害金属やウラン、希土類などを含む重元素の地球表層中における移行は、地球科学分野において重要な研究課題の一つである。重元素は、表層中の岩石・土壌の構成鉱物に吸着されることにより移行するが、吸着形態は元素、鉱物の組み合わせにより異なる。マイクロPIXE法では1  $\mu\text{m}$  の空間分解能で微量の元素分布を測定することが可能である。したがって、マイクロPIXEを用いて試料を非破壊的に分析することで、これまで粉碎試料を用いたバルク測定による推察の域を出られなかった重元素の分配構造を初めて明らかにすることができる。

大気中のエアロゾル粒子は、大別して産業活動に起因した人為起源による粒子と自然起源のものがある。前者と後者の元素組成は明らかに異なり、採取したエアロゾル粒子の組成分布を調べることで、人類の産業活動の指標を得ることが出来る。マイクロPIXE法では、従来法とは異なり、個別粒子の元素組成や粒径、履歴を知ることができるため、より詳細な研究を行うことが可能になる。

本技術は前述の応用研究だけでなく、今後様々な分野にも活用が拡がることが期待できる。元素分析に利用するだけでなく、大気中で1  $\mu\text{m}$  の精度でイオン照射を行える技術を確立したことから、例えば、生きた細胞に確実にイオン照射を行うシングルイオンヒット技術への応用も可能であり、放射線照射による生物への影響をより詳細に調べることで、放射線生物学への貢献などにも大いに期待される。

## ABSTRACT

This thesis describes development of external ion microprobe system for in-air micro-PIXE analysis and application of the system for various studies. Micro-PIXE is a powerful tool for high sensitivity two-dimensional elemental analysis with good spatial resolution. This method is based on scanning nuclear microprobe technique. On the other hand, external beam systems have been built in numerous ion beam facilities for the analysis of precious art works or archaeological samples. External beam has many advantages of requiring no special sample preparations against vacuum environment, easier handling and observing the samples, reducing damage by heating and charging. The combination of these two techniques is expected to be more powerful for many research fields. However, the spatial resolution of the extracted beam is limited to few tens micron because of multiple scattering in a beam exit window which separates samples from a high vacuum beam line.

The in-air micro-PIXE system consists of a multi-parameter data acquisition system and scanning external proton microbeam.

The multi-parameter data acquisition system was developed to perform two-dimensional elemental mapping. This system was built using a personal computer (PC) and an analogue to digital converter (ADC). When a signal from an X-ray or another detector triggers the ADC for data acquisition, x-y beam scanning control signals that indicate the beam position are also digitized in the same time. The multi-parameter data are temporarily stored in the ADC buffer memory and then transferred to the PC memory. The collected data is stored and handled in the PC memory, so that fast data processing is possible. Elemental maps and energy spectra are presented on a PC display in real time.

The scanning external proton microbeam system was developed for in-air elemental analysis. A beam exit window is essentially required for this system. Thin organic film, that is composed by light elements and has good physical property, is adopted as the beam exit window. The foil also plays a role of sample backing to minimize the distance between the window and samples. The window is attached on each sample holder, which is an annular disk made by acrylic resin. Samples are set on the holders and can be irradiated in air. The final resolution of the extracted proton beam can be kept 1  $\mu\text{m}$ .

Since the in-air micro-PIXE system enables multi-elemental mapping of samples in atmospheric environment with high spatial resolution, various research programs, such as dental study, biomedical research, environmental science and geology, have been started in recent

years.

In dental research, fluoride uptake and distribution in teeth are noteworthy subjects, because fluoride ion exhibits cariostatic properties on hydroxyapatite. However, small atomic number of the fluorine and its strong chemical reactivity prevent non-destructive quantitative chemical analysis except ion beam analysis. A nuclear reaction analysis using the nuclear microprobe is excellent technique to measure microstructure of fluoride distribution.

Microprobe analysis is an important technique in the life sciences. However, radiation damage caused by ion beam bombardment is serious problem especially in biological application. High temperature brings severe damage to most of biological specimens. Sample cooling is effective method to reduce the damage. External beam technique can exploit the thermal convection that is main source of cooling at atmospheric pressure.

Chemical property of single airborne particle has new and important information to know air pollution sources. Micro-PIXE is one of the ideal tools for the analysis. The elemental concentrations in each particle reveal their birth and history.

External beam has another advantage for analysis of thick non-conducting targets such as mineral samples. Ambient gas provides a path for the charge leak away from the insulating samples, so charge build-up on samples is suppressed.

These developments and studies are accomplished in TIARA facility of JAERI Takasaki. Other related techniques, such as energy stabilization of an electrostatic accelerator, image processing methods, a new beam current monitoring technique for quantitative analysis, data sharing over the Internet, are also addressed.

## 目次

第1章 序論	—1
1. 1 PIXE分析法とその特徴	—1
1. 2 イオンマイクロビームとマイクロPIXE法	—2
1. 3 本研究の目的と概要	—3
第2章 イオンマイクロビーム形成技術	—6
2. 1 イオン照射研究施設 (T I A R A) 概要	—6
2. 2 シングルエンド加速器	—7
2. 2. 1 バランス型シェンケル整流回路	—7
2. 2. 2 エネルギー分析系	—9
2. 2. 3 ターミナル電圧安定化	—10
2. 3 イオンマイクロビーム形成	—11
2. 3. 1 軽イオンマイクロビーム形成装置	—11
2. 3. 2 マイクロビーム集束の原理	—11
2. 3. 3 マイクロビーム形成手順	—15
第3章 マイクロPIXE分析技術	—28
3. 1 イオン衝撃による内殻電離と特性X線の発生	—28
3. 1. 1 内殻電離断面積と蛍光収量	—28
3. 1. 2 バックグラウンドの発生	—30
3. 1. 3 定量分析	—31
3. 2 特性X線の分光・計測	—32
3. 2. 1 エネルギー分散型X線検出器	—33
3. 2. 2 スペクトル測定・解析	—34
3. 3 マイクロPIXE原理	—35
3. 4 マルチパラメーター計測システムの開発	—36
3. 4. 1 アナログーデジタル変換器 (A D C)	—36
3. 4. 2 データ収集用ハードウェア	—37
3. 4. 3 ビーム走査系の改良	—39
3. 4. 4 データ収集用ソフトウェア	—40
3. 5 データ解析ソフトウェア	—42
3. 6 インターネットによるデータ共有	—43
第4章 プロトンマイクロビームの大気取り出し	—55
4. 1 窓材の選定	—55
4. 2 ビーム照射耐久試験	—55
4. 3 大気照射装置	—56

4. 4	ビーム径測定試験	--57
4. 5	考察	--58
第5章	歯学応用	--66
5. 1	研究背景	--66
5. 2	核反応法によるフッ素分析	--67
5. 3	歯質へのフッ素取り込み量の定量化	--67
5. 3. 1	$\gamma$ 線の測定	--67
5. 3. 2	ビーム照射量の測定	--68
5. 3. 3	試料と分析条件	--69
5. 3. 4	画像解析による取り込み量の評価	--69
5. 4	成果とその意義	--70
第6章	その他の応用	--82
6. 1	医学・生物学応用	--82
6. 1. 1	試料と分析結果	--83
6. 2	地球科学応用	--84
6. 2. 1	ウラン鉱石の分析	--84
6. 2. 2	機能性粘土材料の開発	--85
6. 3	環境科学応用	--86
6. 3. 1	黄砂の分析	--87
第7章	まとめと展望	--94
	謝辞	--97
	参考文献	--98
	研究業績	-103



## 第1章 序論

### 1. 1 PIXE分析法とその特徴

Particle Induced X-ray Emission (PIXE)法は、高速のイオンで試料を衝撃し、その際に試料より発生する特性X線を分光することにより、試料内の元素組成を分析する方法である。X線の発生は、古くは1885年にRöntgenが陰極線の研究中に発見したものであるが、イオン衝撃により、元素分析に応用され始めたのは1970年のJohanssonらによる報告[1]が一つの契機になっている。その理由の一つとして、X線のエネルギーを高分解能で測定できる半導体を用いたエネルギー分散型X線検出器の進歩と、その計測器として用いられる多重波高分析器 (Multi-Channel Analyzer, MCA) の開発が挙げられる。即ち、これらの組み合わせで、およそ1 keV から30 keV 程度までにわたるX線スペクトルを一度に計測することが可能になった。このため試料内の元素組成を数分から数十分程度の短時間で測定することができるようになり、様々な応用研究に利用する事が可能になった。一例として、図1-1に筆者らにより測定されたエアロゾル粒子のPIXEスペクトルを示す。このようにPIXE法は、多元素の組成を短時間で感度良く分析できることから、医学、歯学、生物学、水産学、農学、地球科学、環境科学、考古学、材料科学などの非常に幅広い分野で活用されている。

特性X線を分光することにより元素分析を行う他の手法としては、

1) 電子を用いる方法 (通常プローブビームに細く絞った電子ビームを用いるため、Electron Probe Micro Analysis, EPMAとも呼ばれる)

2) X線を用いる方法 (蛍光X線分析、X-ray Fluorescence, XRF)

がある。PIXE法は、1) に対し、長所として、

- 衝撃粒子として、最も軽い水素イオン (Proton,  $H^+$ ) を用いても電子のおよそ1840倍の質量があるため、入射粒子自身から発生するX線の量が格段に少ない。このため、バックグラウンドが少なく2桁以上高感度に分析を行うことが出来る。
- 電子に比べ、イオンは直進性に優れるため、適当な窓材を通し、ビームを大気中に取り出して試料に照射することが可能である。

がある。一方短所としては、

- 十分なX線収量を得るためには、イオンを数MeV程度までに加速する必要があるため、数十keV程度で済む電子に比べ、装置が大がかりになる。
- 電子ビームは、径1  $\mu m$  以下のマイクロプローブを容易に形成することができ、微少領域の情報を得ることも可能であるが、通常、イオンビームは数mmから1cm程度の径であり、微少領域の情報は失われる。

がある。また2) に対しての特徴としては、

- X線励起の場合、内殻電子を電離する断面積は、分散関係である特定の波長で大きくなり、また入射波長より短い蛍光X線は発生しない。他方、イオン衝撃では広い範囲で電離断面積は値を持ち得る。即ち、軽元素から重元素までの幅広い元素の同時分析が可能である。

がある。さらに、イオンビームを用いる特徴として、

- ラザフォード後方散乱分光法（Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS）や核反応分析（Nuclear Reaction Analysis, NRA）などの複数の分析法を同時に用いることが可能である。

という利点がある。

## 1. 2 イオンマイクロビームとマイクロPIXE法

先に述べたように、PIXE法による分析は幾つかの優れた特徴を持つが、ビーム径の制約上、主にマクロな領域での分析に限られていた。細いコリメーターにビームを通し、ビーム径を細く絞り、試料上で点照射を繰り返すことで、1次元分析を行う手法もあるが、空間分解能を上げるためコリメーターの孔径を小さくすると、ビーム電流が極端に減少してしまい、分析に要する時間が長時間に及ぶ、という問題がある。また、コリメーター端部での散乱やコリメーター終端から試料までビームが移動する際の発散などで、実用上ビーム径として数十 $\mu\text{m}$ 程度が限界である。

これに対し、10 $\mu\text{m}$ 以下の空間分解能で微細な領域を核反応法やPIXE法で分析するため、1970年代はじめに、英国-Harwell研究所のCooksonらにより[2]、集束型のイオンマイクロビーム技術が生み出された。これは、ビームライン上に対物スリットを挿入して疑似光源とし、この光源からのイオンビームを四連の四重極磁気レンズを用いて、試料上に縮小・投影するものである。この方法により、プロトンビームとして当初約3 $\mu\text{m}$ 程度の大きさを形成できることが示され、ここにイオンマイクロビームを用いた、マイクロPIXE分析法が開発された。イオンマイクロビームは、電磁氣的にビームを走査して二次元照射を行うことが可能である。即ち、マイクロPIXE分析では、元素分布の二次元測定が可能であり、試料の構成元素の分布を像（image）として表示することで、元素間の相関を一目で明らかにすることが出来る。

その後イオンマイクロビーム技術は、英国-オックスフォード大学[3]やオーストラリア-メルボルン大学[4]などで、盛んに研究され、近年では、100nm以下にまでイオンビームを集束することも可能になっている[5, 6]。日本原子力研究所高崎研究所では、放射線高度利用研究[7]の一環として1987年より、イオンマイクロビーム技術の開発を行ってきた。現在、世界で200以上

のイオンマイクロビーム装置が稼動しており、国内でも20以上の装置が設置されている。また、核マイクロプローブ技術と応用に関する国際会議（International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications, ICNMTA）として、1987年に第1回が英国オックスフォードで行われ[8]、1990年以降2年毎に開催されている。2002年には日本原子力研究所が主催して、第8回会議が高崎で開催され、141名（国外74名、国内67名）の参加者があった。イオンマイクロビームは微細領域の元素分析だけでなく、微細加工技術や半導体の特性評価、生物への放射線影響の評価など、様々な分野にその利用が広がっている。

### 1. 3 本研究の目的と概要

マイクロPIXE法は、従来のPIXE法とEPMA法の双方の長所を併せ持つが、大気雰囲気下での分析は困難であった。これは、イオンビームを大気中に取り出すためには、高真空のビームラインと大気を隔てる窓を通す必要があるが、この窓を通過することにより、イオンビームが散乱してその高い空間分解能が犠牲になるためである。

大気中での照射による、PIXE分析では、

- 水分を含んだ試料、また液体や気体の分析も可能である。
- 試料の冷却が可能で、照射による試料の熱損傷を抑えることが出来る。
- 試料が厚い絶縁体の場合でも帯電（チャージアップ）を防ぐことが出来る。
- 真空容器に入らない大きな試料の分析も可能である。
- 試料の観察や交換が容易である。

など、その利点は数多いが[9]、空間分解能が悪いため主に考古学試料や美術品の分析などの応用に限られていた[10-12]。幾つかのグループがPIXE分析のため大気照射イオンマイクロビームの開発を行っているが、その空間分解能は $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 程度が限界である[13, 14]。医学・生物学分野などでよく利用される培養細胞の大きさは $10\mu\text{m}$ 程度であり、このような大きさの試料の元素分布を正確に測定するためには、もっと細かいビームを使う必要がある。また、鉱物試料中の粒界、大気中のエアロゾル粒子などを分析する場合にも、数 $\mu\text{m}$ 程度の空間分解能が要求される。そこで、本研究の目的は、 $1\mu\text{m}$ の空間分解能で大気中にビームを取り出し、大気中での分析を行うことが可能な、大気雰囲気下微少領域高感度元素分析技術を開発することである。また、イオンビームをプローブビームとして用いる特徴を活かした、核反応法を用いた軽元素の分析技術の開発も行う。

以下、第2章では、本研究を行った日本原子力研究所高崎研究所のイオ

ン照射研究施設（T I A R A）の概要と、イオンマイクロビーム形成技術に関して、

第3章では、PIXE法の原理と、元素の二次元分布を測定するマイクロPIXE法に必須なマルチパラメータデータ収集系の開発、およびデータ解析、データ共有に関して、

第4章では、大気中で試料の分析を行うためプロトンマイクロビームを大気中に取り出すための方策について、

第5章では、本装置を用いた応用として歯質中のフッ素分布を測定する歯学応用と、そのために開発した核反応法によるフッ素分析に関する技術等に関して、

第6章では、その他の分野における応用として、医学・生物学、地球科学、環境科学での利用に関して、

第7章で、本研究のまとめと展望について、  
を述べる。

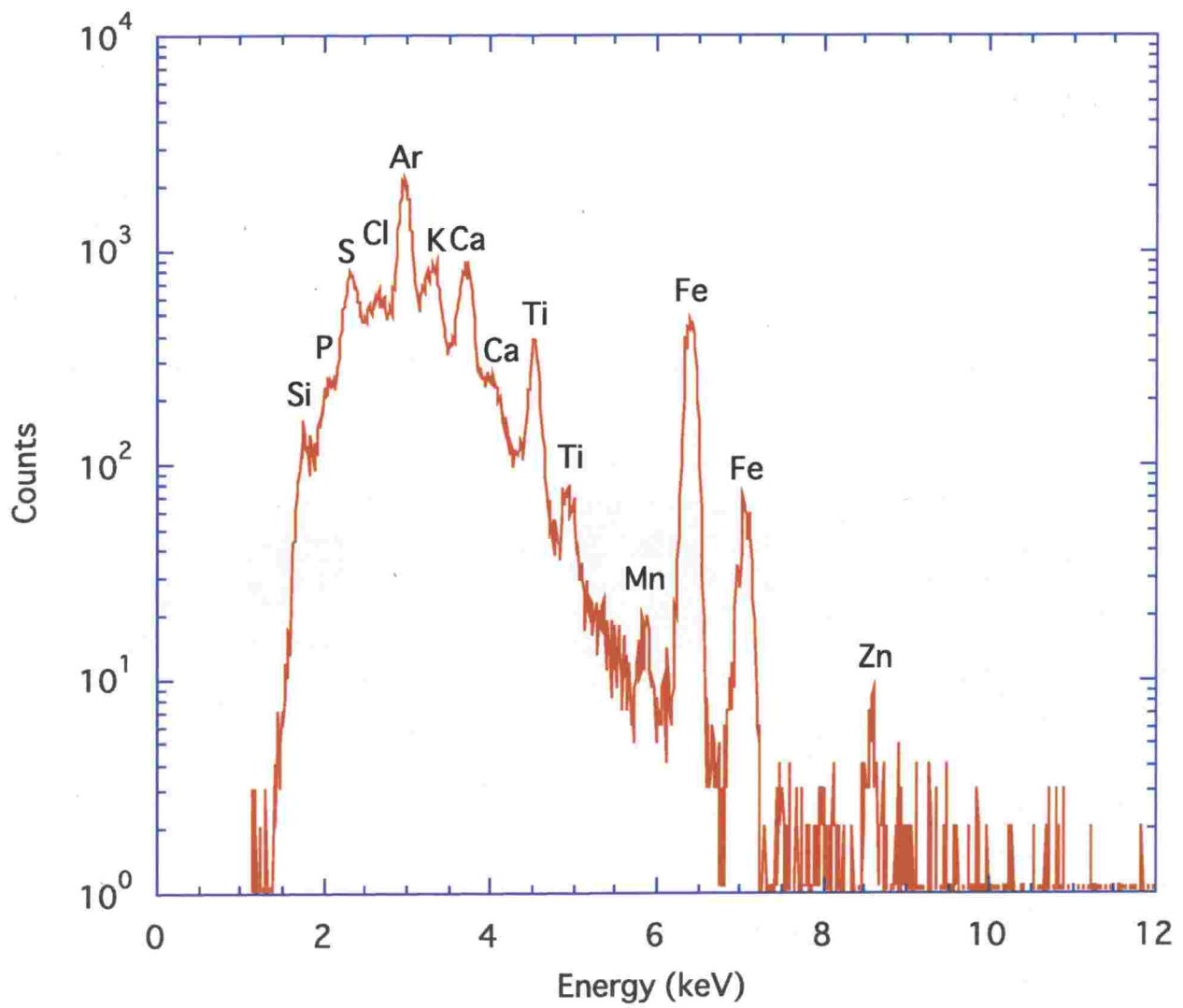


図1-1 日本で採取された黄砂粒子のPIXEスペクトル

## 第2章 イオンマイクロビーム形成技術

本研究は、日本原子力研究所高崎研究所のイオン照射研究施設、T I A R A (Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application) [15]で行われた。この章では、施設の概要と本研究に關係するシングルエンド加速器に關して説明し、イオンマイクロビーム形成技術について述べる。

### 2. 1 イオン照射研究施設 (T I A R A) 概要

高崎研究所は、放射線化学の研究開発の中核的拠点として昭和38年4月に設立され、これまでコバルト60- $\gamma$ 線照射施設や静電型電子加速器からの、 $\gamma$ 線、X線、電子線を利用して、高分子のグラフト重合、医療用器具の滅菌、ジャガイモの芽止め、害虫の不妊化、排煙中の有害物質除去、などの放射線を用いた産業への応用技術の開発と放射線照射技術の基礎研究を行ってきた。これらの実績と経験を踏まえて、イオンビームを用いた放射線高度利用研究計画が始まった[7]。この計画は、広いエネルギー範囲の様々なイオン照射によって、基礎物理学から化学・生物学を含む、幅広い分野の研究開発に新たな有力な手段を提供することを目的としたものである。この研究を担う中核施設として、T I A R Aの建設・整備が昭和63年から平成5年にわたって行われた。T I A R Aはサイクロトロン加速器とそのビームライン[16]、及び3台の静電加速器とそのビームラインとに大きく分けられる。3台の静電加速器は、3MVタンデム加速器、3MVシングルエンド加速器、400kVイオン注入器であり、そのビームラインは複合ビーム照射施設を形成しており[17]、それぞれの加速器からのビームを同時に一つの試料に照射することも可能である。これら4台の加速器で、数十keVから数百MeVに及ぶ、多種のイオンビーム利用が可能であり、材料科学、バイオ技術、耐放射線評価、ラジオアイソトープ生成などの研究に利用されている。4台の加速器の諸元を表2-1に、T I A R Aのイオン加速器とそのビームラインを図2-1に示す。

表2-1 T I A R Aイオン加速器の諸元

加速器	イオン種	エネルギー (MeV)
A V Fサイクロトロン	H, He, Ar, Kr, Au 他	5~1030
3 M Vタンデム加速器	H, C, Ni, Au 他	0.8~21
3 M Vシングルエンド加速器	H, D, He, e	0.4~ 3
4 0 0 k Vイオン注入器	H, Ar, Fe, W, Ag 他	0.03~0.4

## 2. 2 シングルエンド加速器

3 MV シングルエンド加速器（日新ハイボルテージ、NC-3000B）は、 $1\ \mu\text{m}$  以下の軽イオンマイクロビームを形成するため、非常に高い電圧安定度の要求を満たすように設計された。図 2-2 に加速器の構造を示す。昇圧回路には高電圧整流型変圧器の一種であるバランス型シェンケル回路を採用している。昇圧部と加速管は同軸状に相対して設置されている。ターミナル電圧の測定は、高電圧ターミナルから高精度抵抗（電圧測定抵抗）を伝わってアースに流れる電流を測定することによって行っており、この値と設定値を比較することによって、加速電圧のフィードバック制御を行っている。また、昇圧回路内部のダイオードの極性を反転させることにより、ターミナルを負電圧で昇圧する事も可能であり、電子加速を行うことが出来る。イオン源は、RF 放電型をターミナル部に搭載しており、加速可能な粒子は、水素 ( $\text{H}^+$ )、重水素 ( $\text{D}^+$ )、ヘリウム ( $\text{He}^+$ )、電子 ( $e^-$ ) である。

### 2. 2. 1 バランス型シェンケル整流回路

シェンケル整流回路は、1919年に Schenkel によって考案された [18]。図 2-3 にシェンケル整流回路と、比較のためにコックロフト・ワルトン整流回路を示す。第1段目は両者同じ構造であるが、2段目以降の整流回路のコンデンサーが、後者では倍電圧整流回路に直列に結合しているのに対し、前者では、RF 発振器と並列に結合している。このため、シェンケル整流回路ではコンデンサーに、段数に比例した高い耐圧が要求され、特に最終段のコンデンサーはターミナル電位と同じ耐圧が必要である。このような高耐圧のコンデンサーを作成する技術的困難さから、シェンケル整流回路はあまり利用されていなかったが、整流器を囲むコロナシールドと外壁の電極との間の浮遊容量を利用したダイナミトン（Radiation Dynamics, Inc）が開発され [19]、実用に供されるようになった。

シェンケル整流回路の利点として、ターミナル電圧の安定度に大きく影響を及ぼす電圧リップルがコックロフト・ワルトン整流回路に比して、小さいことが挙げられる。コックロフト・ワルトン整流回路とシェンケル整流回路の到達電圧と充放電によるリップル電圧は、

コックロフト・ワルトン整流回路の場合、

$$V_i = 2nV_0 - \frac{I}{12fC}(8n^3 + 9n^2 + n) \quad (2. 1)$$

$$V_{\text{ripple}} = \frac{I}{2fC}n(n+1) \quad (2. 2)$$

シェンケル整流回路の場合、

$$V_i = 2nV_0 - \frac{I}{2fC}(4n-1) \quad (2.3)$$

$$V_{ripple} = \frac{I}{2fC} \quad (2.4)$$

で、与えられる[20]。ただし、 $n$ は昇圧段数、 $C$ はコンデンサーの容量、 $I$ は負荷電流、 $V_0$ と $f$ は交流入力の振幅と周波数である。即ち、コックロフト・ワルトン整流回路では、リップル電圧は昇圧段数の二乗に比例して大きくなるのに対して、シェンケル整流回路では、昇圧段数には依存しない。数十段の昇圧段数が必要な高電圧への昇圧に関しては、シェンケル整流回路の方がリップル電圧低減に有利である。しかし、シェンケル整流回路では、RF電極の交流電場に起因する誘導電圧リップルが発生する。この誘導リップルは2つの独立したシェンケル整流回路を相対して配置し、逆位相で2つのRF電極の正負電圧バランスを取ることによって打ち消すことが出来る。この方式は、バランス型シェンケル整流回路と呼ばれ、2つの回路が独立に逆位相で昇圧を行うので充放電リップルも(2.4)式の半分になる。また、バランス型シェンケル回路の出力電圧は近似的に次式で与えられる[21]。

$$V_i = \frac{NV_0}{K} - \frac{NI}{K Cf} \pm \frac{I}{4fC_T} \quad (2.5)$$

ただし、 $N$ は昇圧段数、 $C_T$ は高電圧ターミナルの静電容量、 $K$ は結合係数と呼ばれ、RF電極とシールド電極で形成される静電容量 $C$ とダイオード電極間の静電容量 $C'$ で決定される( $K=1+4C'/C$ )。

以上述べた理由により、TIARA 3MVシングルエンド加速器では、電圧のリップルを最小にするため、バランス型シェンケル整流回路を採用している。この回路を図2-4に示す。昇圧段数は57段で上下2枚のRF電極とこれに相対する上下57本のシールド電極と左右各57個の整流器から構成されている。このように対称に設置することで、構成部品の幾何学的中心面に対し、双方が交互の正負の絶対値の等しい電位となるため、中心面での誘導は打ち消される。実際には、設置の精度や工作上的部品の不揃いなどで誘導電位は0にならず、リップル電圧は計算値よりも大きな値をもつ。これを補正するため昇圧コイルの二次側にインダクタンス調整用のリップル調整コイルが設けられている[21]。このリップル調整コイルにより、変圧器二次側のコイルのインダクタンスと変圧器下流のすべての構造物とアース間のコンダクタンスから成る、共振器のインダクタンスを調整して、上下のRF電極の電圧をバランスさせる。



このような構成で、イオンを加速しない無負荷状態において、昇圧電圧 3 MV に対してリップル電圧は p-p 60 V 以内に収まり、 $\pm 1 \times 10^{-5}$  の電圧安定度を達成した[17]。

## 2. 2. 2 エネルギー分析系

無負荷状態では、非常に高い電圧安定度をもつシングルエンド加速器であるが、イオン源を点灯して粒子の加速を行うと、実際に加速されたイオンビームは、電圧リップルで観測される以上のエネルギー幅をもつ。これは、イオン源より引き出されるイオンのエネルギー幅に加え、ビーム加速により負荷変動が生じ、電圧安定度が悪化しているためと考えられる。そこでマイクロビーム形成を行う前には、電磁石による偏向で運動量分析を行い、その幅を許容範囲内にする必要がある。このために高精度の斜入出射型  $90^\circ$  偏向電磁石が設置されている。この電磁石の磁場の制御は核磁気共鳴 ( Nuclear Magnetic Resonance, NMR ) プローブを用いて制御されている。表 2-2 に、この偏向電磁石の諸元を示す。

$1 \mu\text{m}$  以下にビームを集束するためには、ビーム集束における色収差の影響を少なくするために、エネルギーの幅を極力小さくすることが望ましい。 $26.5^\circ$  の斜入出射型  $90^\circ$  偏向では、曲率半径の 2 倍の位置が像面に相当し、運動量による分散は、垂直入出射に比べ 2 倍大きくなるので[22]、高分解能の分析が可能である。 $0.25 \mu\text{m}$  以下にビームを集束するためには、ビームエネルギーの幅を  $\Delta E/E = \pm 1 \times 10^{-5}$  程度にする必要がある[23]、この値を達成するためには、像面位置において分析スリットの開き幅を  $0.2 \text{ mm}$  以下にする必要がある。そこで、この開き幅を正確に再現できる分析スリットを製作して、像面位置に設置した[24]。

表 2-2  $90^\circ$  偏向エネルギー分析電磁石の諸元

偏向角 (度)	90
入出射角 (度)	26.5
磁極間隔 (mm)	32
最大磁場 (Gauss)	6660
曲率半径 (mm)	1500
偏向能力 (amu·MeV)	48
磁極幅 (mm)	100
磁場安定性 ( $\delta B/B \cdot h$ )	$\pm 1 \times 10^{-5}$ 以下
冷却方式	直接水冷
制御方式	NMR 制御
重量 (kg)	4700

## 2. 2. 3 ターミナル電圧安定化

3 MV シングルエンド加速器は、電圧測定抵抗に流れる電流を測定することによって、加速電圧のフィードバック制御を行っているが、この電圧測定抵抗が放電や経年変化などにより劣化すると、加速器の設定電圧と実際の電圧との間にずれが生じる。また、この電流測定ラインに外的なノイズ等が加わると、加速電圧のドリフトや不安定性の原因となる。前述のように、マイクロビーム形成時には非常に狭い幅でエネルギー分析を行っているため、加速電圧の安定度は、エネルギー分析系を通過できるビーム電流の量に直結しており、試料上でのビーム電流の不安定性となって現れる。このような不安定性は、定量性が必要であるマイクロPIXE分析においては、特に問題となる。

そこで能動的にターミナル電圧の制御を行う、スリットフィードバック回路の開発を行った。これは高い分解能をもつエネルギー分析系のスリットの高エネルギー側と低エネルギー側に流れる電流の差から制御信号を形成して、ターミナル電圧の制御を行うものである。図2-5にエネルギー分析系と電圧制御系の模式図を示す。高エネルギー側と低エネルギー側のスリット電流は、差動増幅器（オペアンプ、CA3140）により電圧信号に変換、その差を増幅して0～10 Vの制御信号に変換する。シングルエンド加速器の昇圧電圧の制御は、4～20 mAの電流信号の入力で制御を行っている主調整系と0～10 Vの信号でターミナル電圧の $10^{-3}$ 台の微調整を行う精密調整系で行われている。スリット電流の差動信号を精密調整系に入力することでターミナル電圧の制御を行った。また主調整系の制御信号は、通常電圧測定抵抗に流れる電流値から形成されるが、スリットフィードバック制御を行う場合には、精密電流発生器（Keithley、model 263）からの定電流を用いた。これは電圧の制御系が2系統になり、制御システム全体として動作が不安定になるのを防ぐためである。図2-6にスリット電流の偏差信号とエネルギー分析系通過直後のファラデーカップで測定したビーム電流をオシロスコープで観測した結果を示す。100 msec台の電圧変動はスリットフィードバック制御により、抑えられているのがわかる[24]。ただし、それより時間的に早い変動は昇圧回路の時間応答性のため、スリット制御を行っても効果はなかった。また、数十秒から数分に及ぶ時間的に長いドリフトのような電圧変動が観測された。そこで、この長周期の電圧変動を防ぐため、スリット電流の偏差信号を分岐し、一方に遮断周波数0.16 Hzのローパスフィルターを挿入して、偏差の低周波成分のみを増幅、元の信号と加算して制御信号を形成する回路を新たに付加した。図2-7に改良した制御系を、図2-8に制御信号をオシロスコープで観測した波形を示す。また、使用したローパスフィルターの回路図とその周波数特性を図2-9に示す。この改良前後の偏差信号の記録を図2-10に示す。改良前に比べ

て、電圧変動は十分の一以下になり、10時間以上の長時間にわたって電圧の安定性を保てることが確認できた[25]。

### 2. 3 イオンマイクロビーム形成

ここでは、3 MV シングルエンド加速器によって加速された高エネルギーイオンビームを1  $\mu\text{m}$  以下の径に絞り込むための、装置、原理、手順について以下に述べる。

#### 2. 3. 1 軽イオンマイクロビーム形成装置

イオンビームを細く絞り込み、長時間にわたる測定においても安定的に試料に照射するため、数々の工夫がビームラインに施されている。ビームライン機器および試料設置のための真空容器は、防振ゴムを用いた一体型の架台上に設置されており、建物などから機械的振動が伝わるのを防いでいる。また、各種機器から発生する漏洩磁場や周期的な変動磁場によりビーム軌道が偏向されるのを防ぐため、ビームライン全体に高透磁率のミューメタルを巻き、内部を磁氣的に遮断している。さらに室温の変化による熱収縮で試料とビームの位置関係が変動するのを防ぐため、ビームライン全体をシートで覆い、熱的にも外気と遮断している。図2-11にシートを覆う前と後の軽イオンマイクロビーム形成装置の写真を示す。

大電流の軽イオン照射では、比較的多量の放射線が発生するため、照射中の室内への入室は放射線管理上好ましくない。このため、すべての機器は制御室から遠隔で操作することが可能になっている。

#### 2. 3. 2 マイクロビーム集束の原理

集束型高エネルギーイオンマイクロビームは、ビームライン上に挿入した対物スリットの像を、磁気レンズを用いて試料上に縮小して結像するものである。磁気レンズとしては、非対称レンズである四重極電磁石を用いる。核子あたり数百 keV～数 MeV のエネルギーを持つ高エネルギーイオンビームを集束するためには、電子ビームや低エネルギーイオンビームなどで用いられている円筒型の対称型レンズによって作られる磁場/電場強度では足りないからである。四重極電磁石は、両軸に対して一段では有効なレンズとして作用しないため、必ず二段以上の組み合わせで用いられる。

最終的なビーム径を決定する要因としては、イオン源の輝度や加速器の電圧安定度などにも依存するが、ビームライン構成として関係するのは、

- 1) 外的な要因として、
  - 機械的な振動

- 外部の変動磁場
  - 熱変動による構造物の収縮・膨張
- 2) レンズ系固有の収差として、
- 色収差 (Chromatic aberration)
  - 球面収差 (Spherical aberration)
- 3) レンズ系の寄生収差として、
- 励磁変動 (Excitation fluctuation)
  - 設置精度誤差 (Misalignment)

などが考えられる[26]。

1) 外的な要因に関しては、2. 3. 1節でその対策を述べた。

2) の色収差に関しては、2. 2. 2節で述べたとおり、レンズ系に入射するイオンビームのエネルギー幅を $\Delta E/E = \pm 1 \times 10^{-5}$ 程度に、またビームの最大発散角を $0.18 \text{ mrad}$ に制限しており、この条件では色収差の影響は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であるため、許容出来る範囲である[23]。また、球面収差に関しては、レンズ系に入射するビームの発散角の三乗に比例するが、前述の条件では、実用上問題にならない程度である。

3) の励磁変動に関しては、安定度の高い電源 ( $\Delta I/I < \pm 1 \times 10^{-5}$ ) を使用することで、最小化している。設置精度誤差には、ビーム中心軌道と磁場中心の解離とレンズ相対回転角度誤差がある。前者は、磁場の強さを変えると、それに伴いビームスポットが移動するので容易に判別が付き、位置の調整も比較的容易であるが、後者は、連続する四重極磁石の磁極極性が正確に反転していないために、水平もしくは垂直方向どちらかの集束に関して大きな影響を与えるものである。影響を受けている方向を集束する四重極磁石の磁場を連続的に変化させ、その最小径を調べることによってのみ、回転角度誤差の影響を知ることが出来る。このため、回転角の調整は非常に手間がかかる。

以上から、実用上最小ビーム径に最も影響を与えるのは、設置精度誤差であり、特にレンズ相対回転角度誤差が問題になりうる。このため、軽イオンマイクロビーム形成装置では、軸出し (Alignment) が容易な、構成の最も単純な二連 (Doublet) の四重極電磁石を磁気レンズ系に採用している[23]。図2-12に、軽イオンマイクロビーム形成装置に使用している精密二連四重極磁石の写真を示す。

以下では、四重極電磁石を用いたマイクロビーム形成に関して、軌道解析を行う方法について述べる。

ビーム光学において、粒子の運動がその中心軌道に対して大きくずれない場合は、近軸近似が成り立ち、二次以上の高次成分を無視できる。この場合

ビームの軌道解析には、輸送行列（Transfer matrix）を用いると便利である [27]。今、水平方向の位置  $x_1$ 、水平方向の単位時間あたりの変化量  $x_1'$  の粒子が、ある光学系を通過して、水平方向の位置  $x_2$ 、水平方向の単位時間あたりの変化量  $x_2'$  の状態になったとすると、

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ x_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_1' \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

と記述でき、行列  $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$  を 1 から 2 への輸送行列とする。粒子の運動量の変化が伴わない場合は、その行列式は 1 となる。

最も単純な輸送行列は、何も無い自由空間を移動する（drift）ものであり、その長さを  $l$  とすると、

$$M_{drift} = \begin{pmatrix} 1 & l \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

のように記述できる。

次に、四重極レンズの場合は、極性により集束・発散が異なり、レンズの長さを  $l_p$ 、磁場剛性（Magnetic rigidity）を  $B\rho$ （ $B$  は磁束密度、 $\rho$  は粒子の曲率半径）、四重極磁石の磁場勾配を  $G$  とすると、

$$\text{集束の場合} \quad M_f = \begin{pmatrix} \cos \zeta & \frac{1}{\sqrt{|K|}} \sin \zeta \\ -\sqrt{|K|} \sin \zeta & \cos \zeta \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

$$\text{発散の場合} \quad M_d = \begin{pmatrix} \cosh \zeta & \frac{1}{\sqrt{|K|}} \sinh \zeta \\ \sqrt{|K|} \sinh \zeta & \cosh \zeta \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

ただし、 $K = \frac{G}{B\rho}$ 、 $\zeta = l_p \sqrt{|K|}$  である。

と、記述できる。

ここで、マイクロビーム形成の場合を考える。出発点を対物スリットとし、その有限の大きさを持つ対物スリットからの粒子が、後段のスリットでその発散角の上限が制限されて、二連の四重極レンズで集束され、試料上で結像する。この場合を輸送行列を用いて表現すると、以下の式になる。

水平方向は、

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ x_2' \end{pmatrix} = M_{drift3} \cdot M_{d2} \cdot M_{drift2} \cdot M_{f1} \cdot M_{drift1} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_1' \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

同様に垂直方向は、

$$\begin{pmatrix} y_2 \\ y_2' \end{pmatrix} = M_{drift3} \cdot M_{f2} \cdot M_{drift2} \cdot M_{d1} \cdot M_{drift1} \cdot \begin{pmatrix} y_1 \\ y_1' \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

ただし、 $M_{drift1}$ 、 $M_{drift2}$ 、 $M_{drift3}$ はそれぞれ、対物スリットから初段の四重極レンズまで、初段のレンズから後段のレンズまで、後段のレンズから試料までのドリフトを記述する輸送行列、 $M_{d1}$ 、 $M_{f1}$ 、 $M_{d2}$ 、 $M_{f2}$ はそれぞれ、初段と後段の四重極レンズを記述する輸送行列である。

(2.10)、(2.11)式を解くことで、試料上でのビームの大きさとその倍率を計算できる。図2-13に実際の構成に基づいて計算したビーム軌道を示す。また、表2-3に軽イオンマイクロビーム形成に関する主要なパラメーターを示す。

表2-3 軽イオンマイクロビーム形成における諸元

物点距離 (mm)	8100
作動距離 (mm)	200
四重極磁石磁極長 (mm)	80
四重極磁石間隔 (mm)	55
四重極磁石ボア径 (mm)	10
四重極磁石結合方式	二連 (doublet)
縮小率 (水平方向)	1/12
縮小率 (垂直方向)	1/60
集束可能イオン	H <sup>+</sup> 、D <sup>+</sup> 、He <sup>+</sup>
ビーム偏向方式	静電場

### 2. 3. 3 マイクロビーム形成手順

イオンビームを二連四重極磁石により、試料上でビーム径が最小になるように集束するためには、二連の四重極磁石の励磁電流を別々に調整する必要があり、微調整時には $10^{-4}$ 台で電流を調整する必要がある。このような細かな調整を行うためには、励磁電流の変化に伴うビームの形状を実時間で観測する必要がある。直接的な手段として、発光体にビームを当て、光学顕微鏡で観測する方法があるが、発光体は有限の厚さを持つため、ビームやイオン照射による蛍光が発光体内部で散乱するため、ビーム径が小さくなるほど、正確な形状を観察するのは難しい。間接的な手法としては、このイオンマイクロビームを電場、もしくは磁場で周期的に偏向して、走査しながら試料に対して照射を行う。その際に試料より放出される二次電子強度をビーム走査信号に同期して計測することにより、二次電子像を得ることが出来る。この像は、走査型電子顕微鏡と同様、試料表面の構造をよく反映していると考えられる。凹凸のはっきりした金属製の格子などを用いると、二次電子像として非常にコントラストの強い像が得られ、磁気レンズの励磁電流の調整を容易に行うことが出来る。二次電子の検出は、表面に薄く金属蒸着されたプラスチックシンチレーターと光電子増倍管で行う。図2-14にビーム調整用の銅製の格子の写真と、その格子にイオンマイクロビームを走査照射して得られた二次電子像を示す。

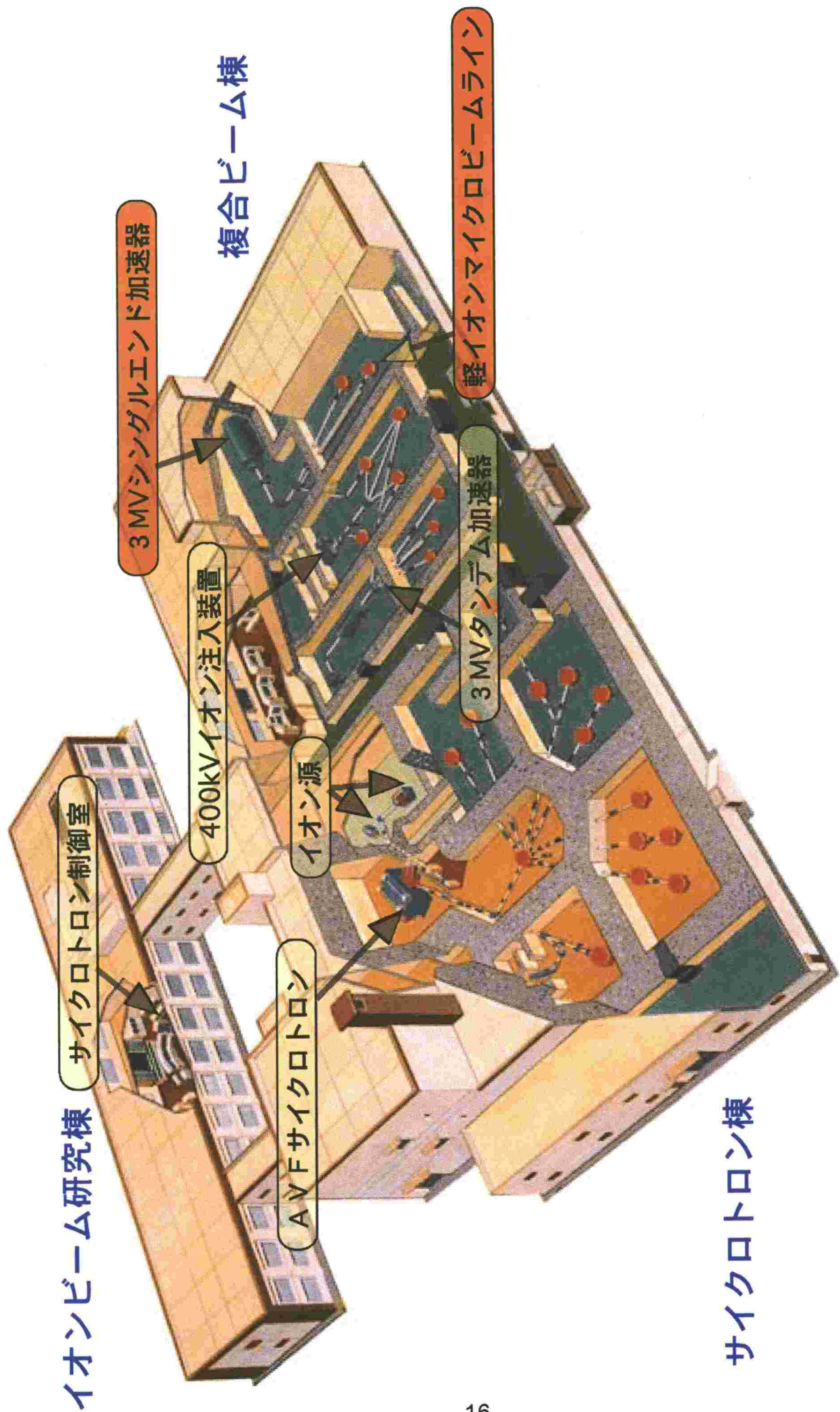


図2-1 TIARAイオン加速器施設



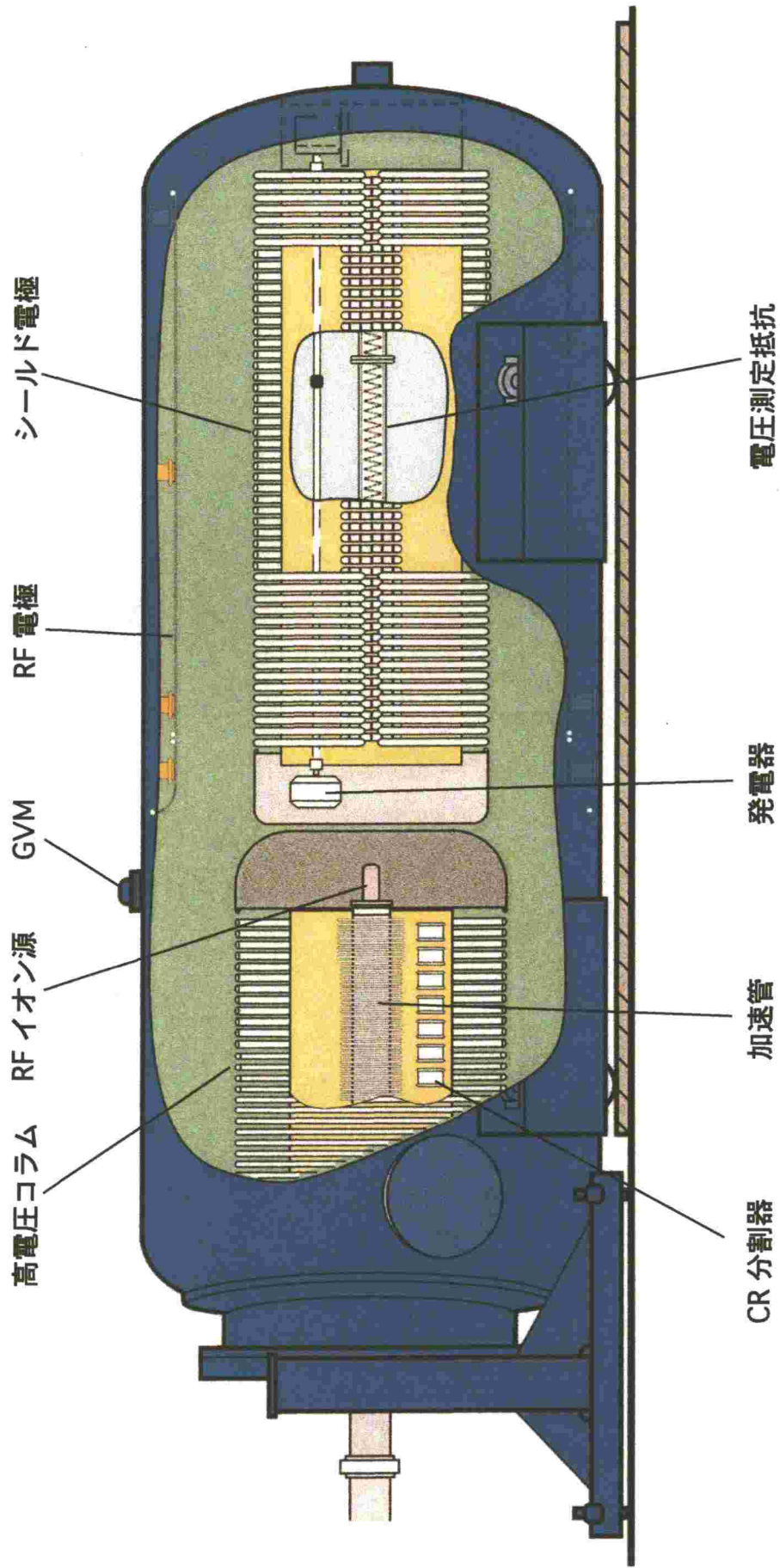
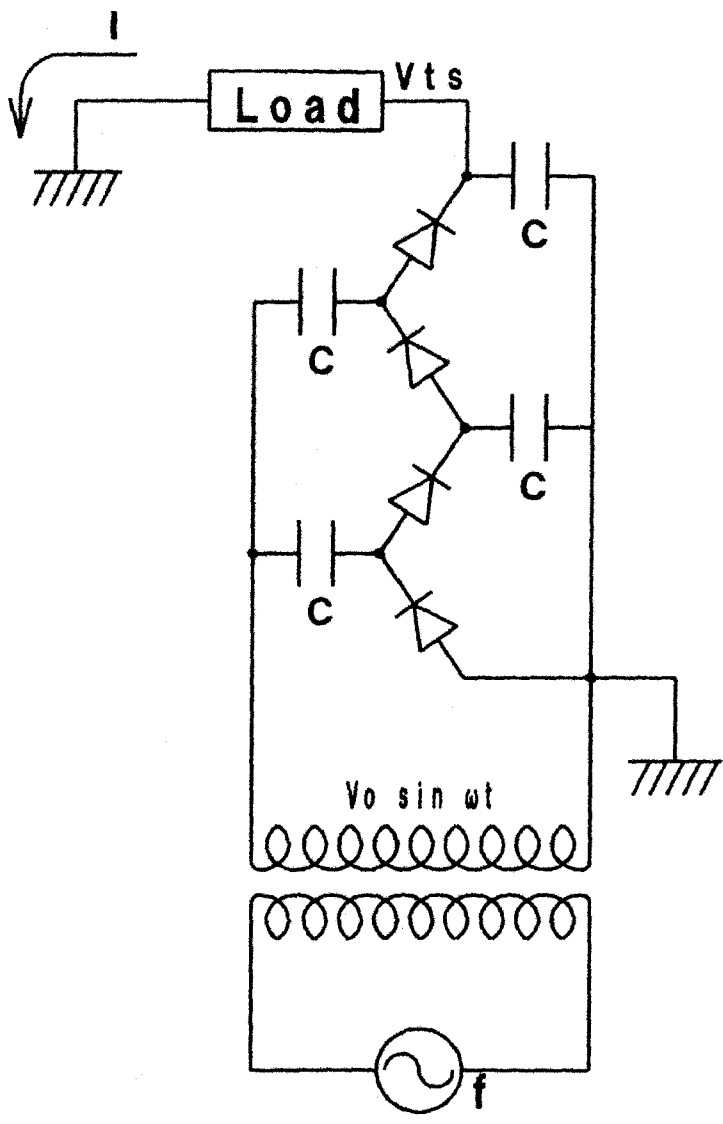
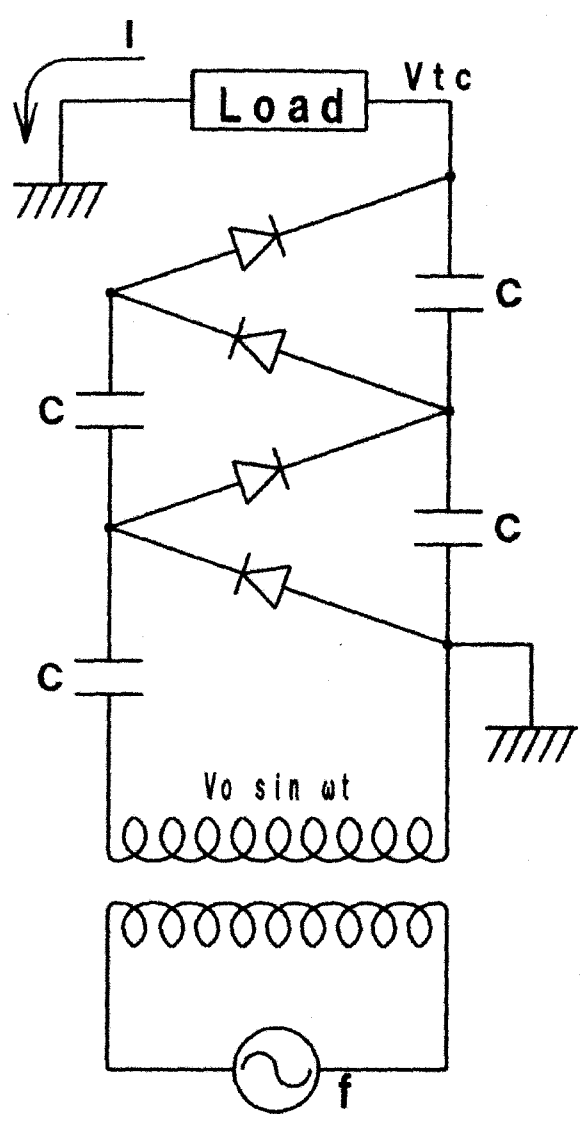


図2-2 TIARA 3 MV シングルエンド加速器の構造

$n=2$



(a) コックロフト・ワルトン整流回路

(b) シェンケル整流回路

図2-3 コックロフト・ワルトン整流回路とシェンケル整流回路

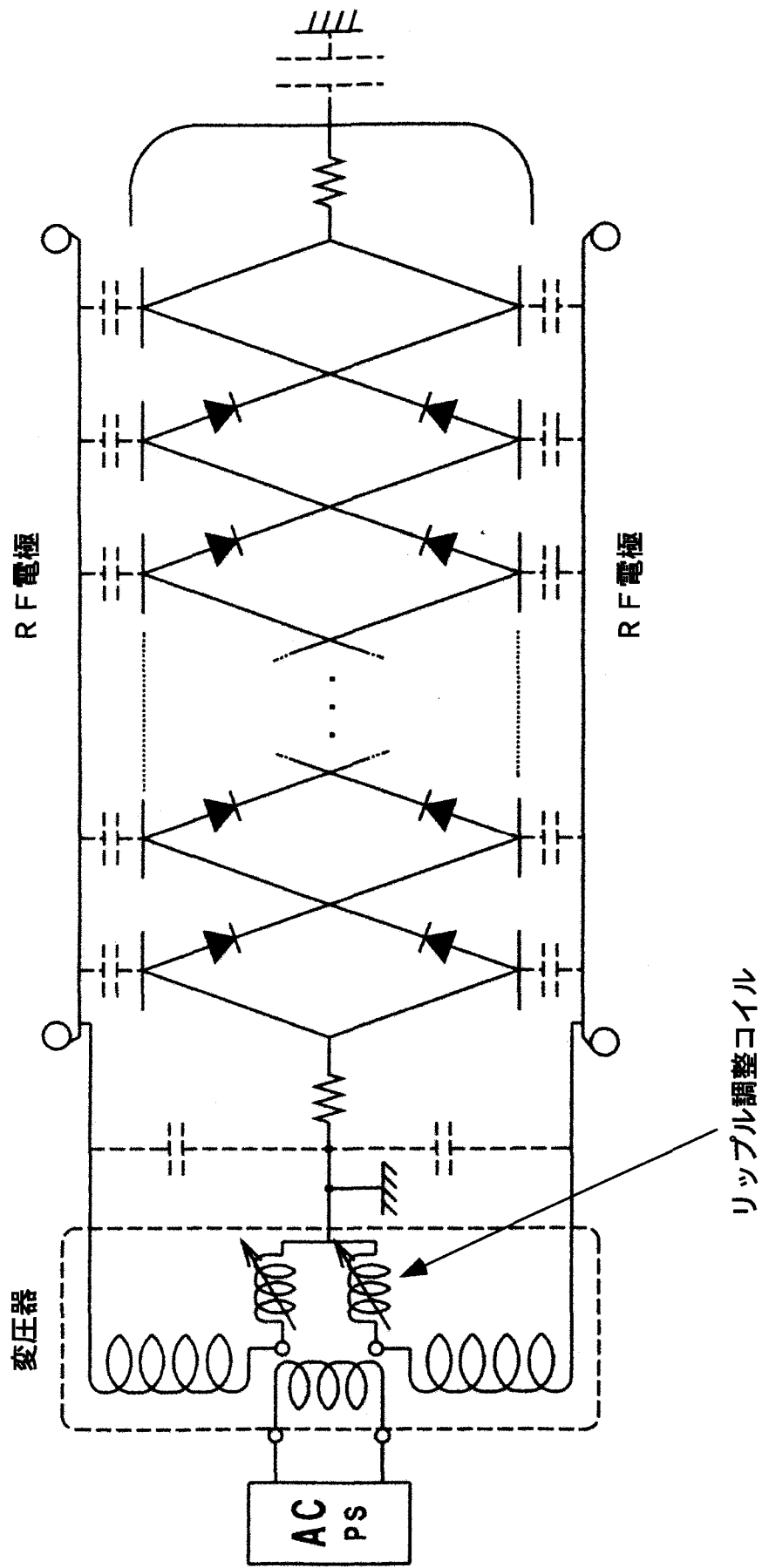


図2-4 バランス型シエンケル整流回路

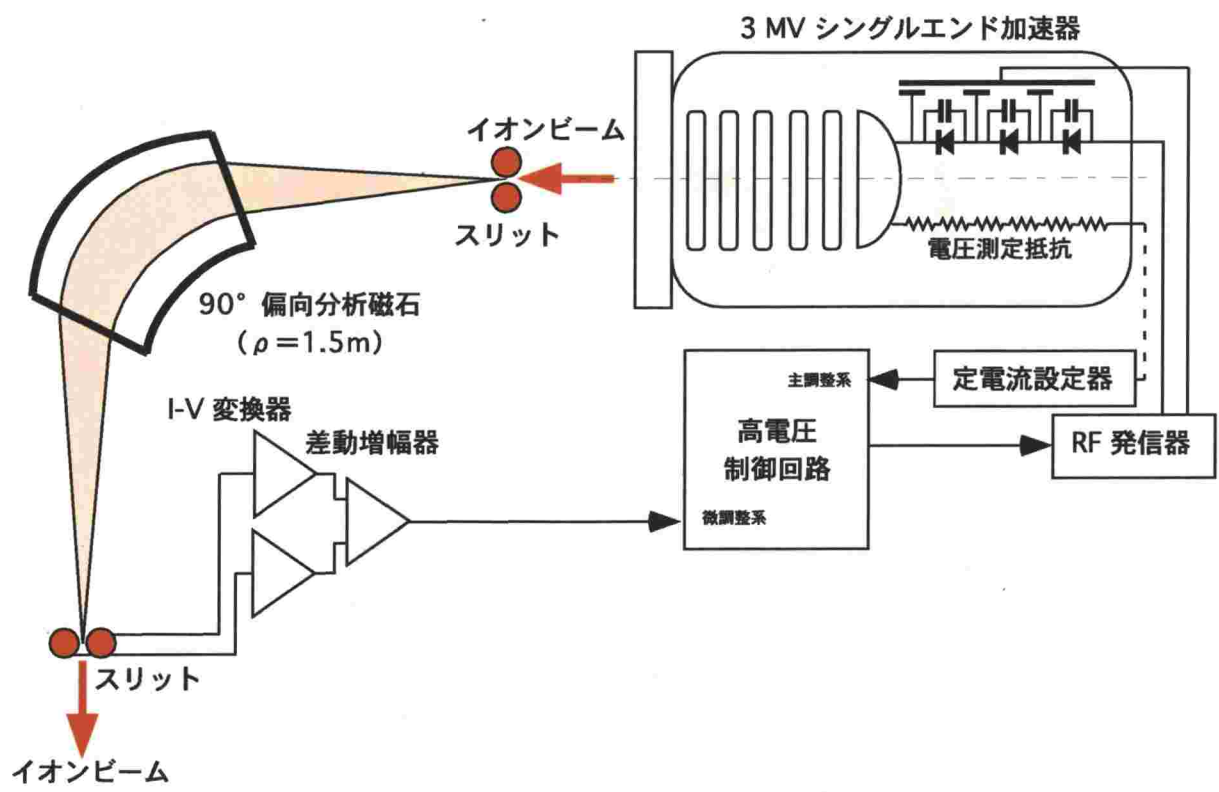
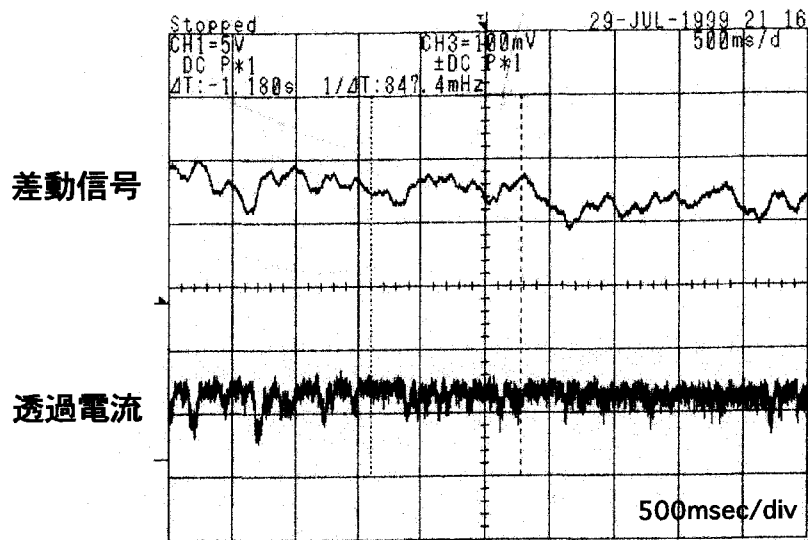
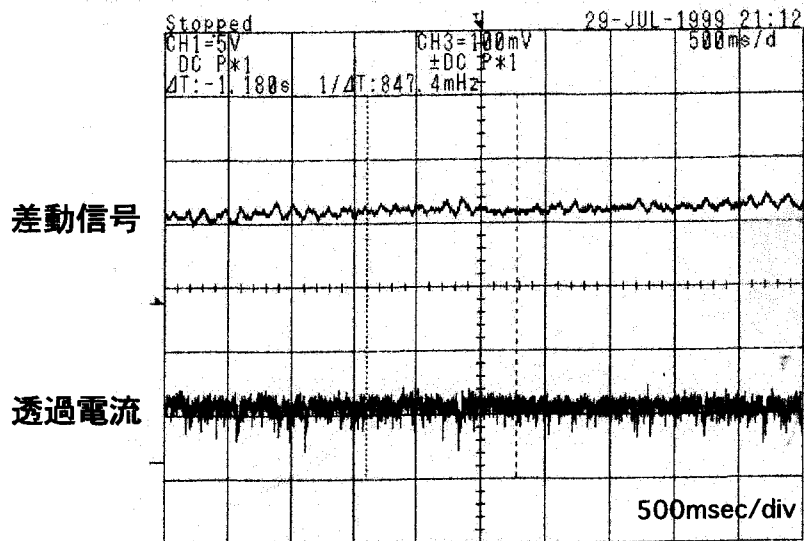


図 2-5 シングルエンド加速器のエネルギー分析系と電圧制御系模式図



(a) スリットフィードバックなし



(b) スリットフィードバックあり

図2-6 スリット電流の偏差信号とエネルギー分析系透過後のビーム電流

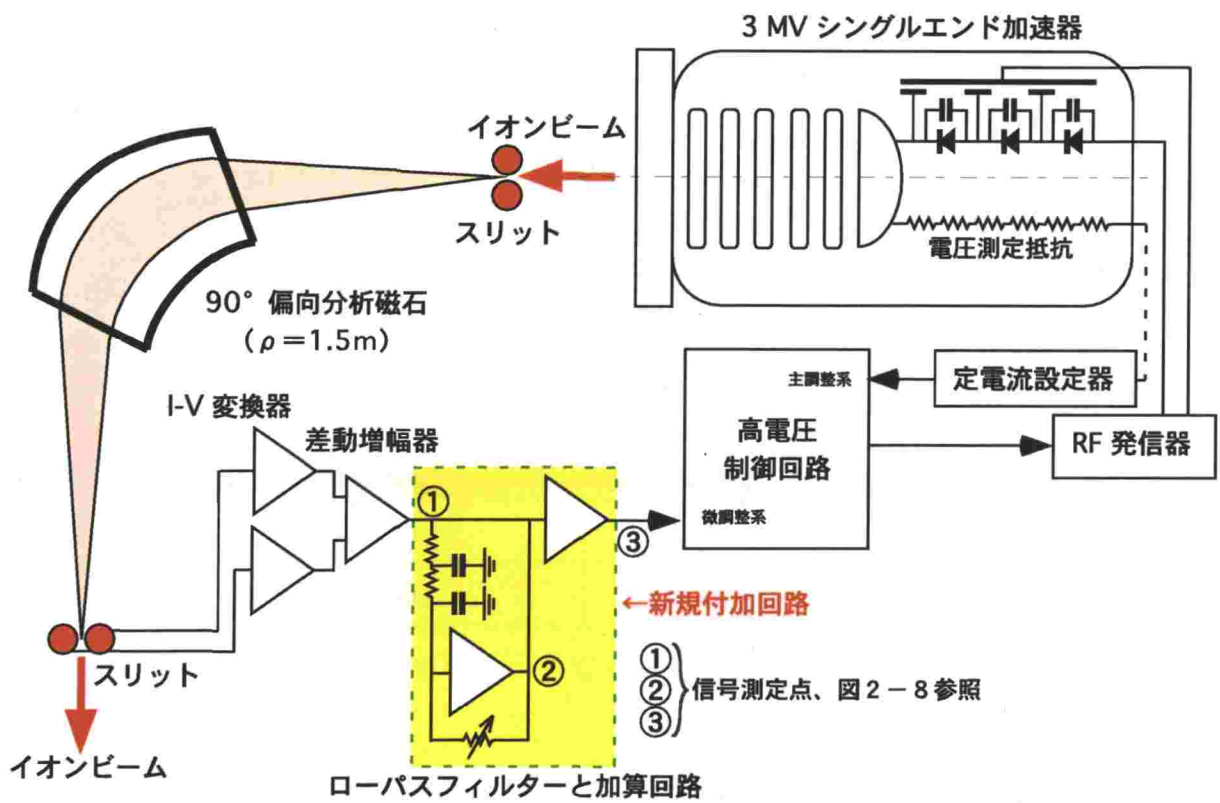


図 2-7 ローパスフィルターによる低周波増幅回路を付加した電圧制御系

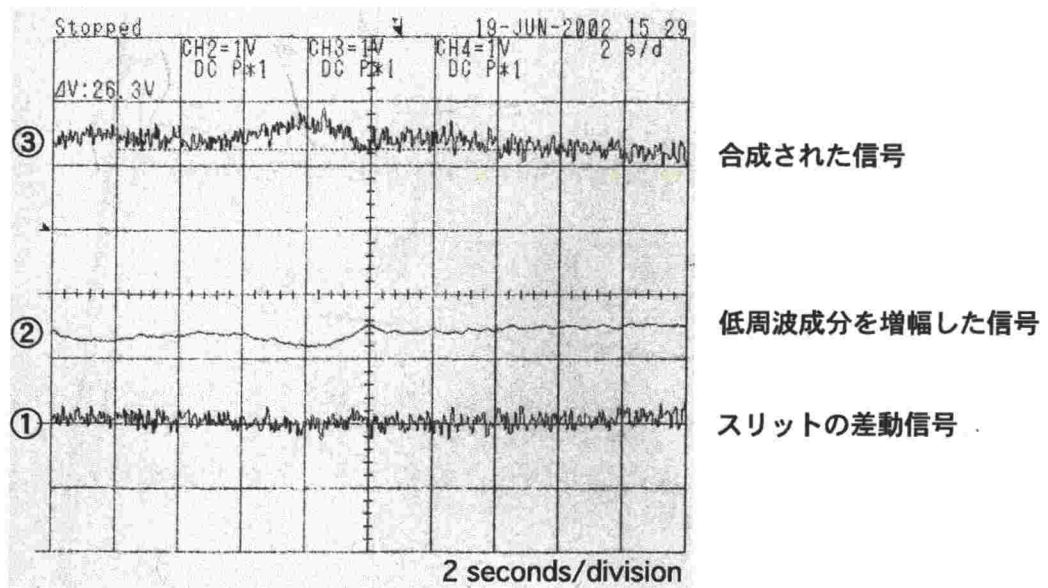
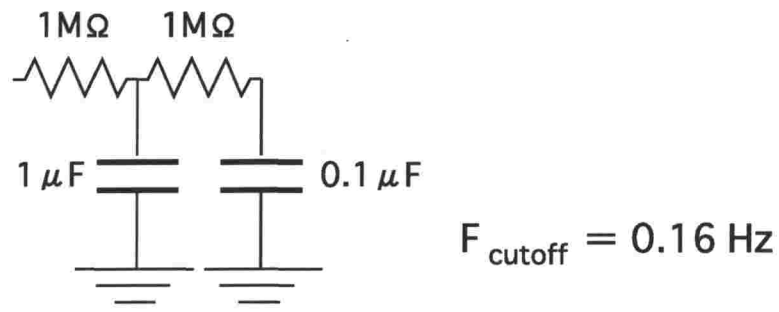
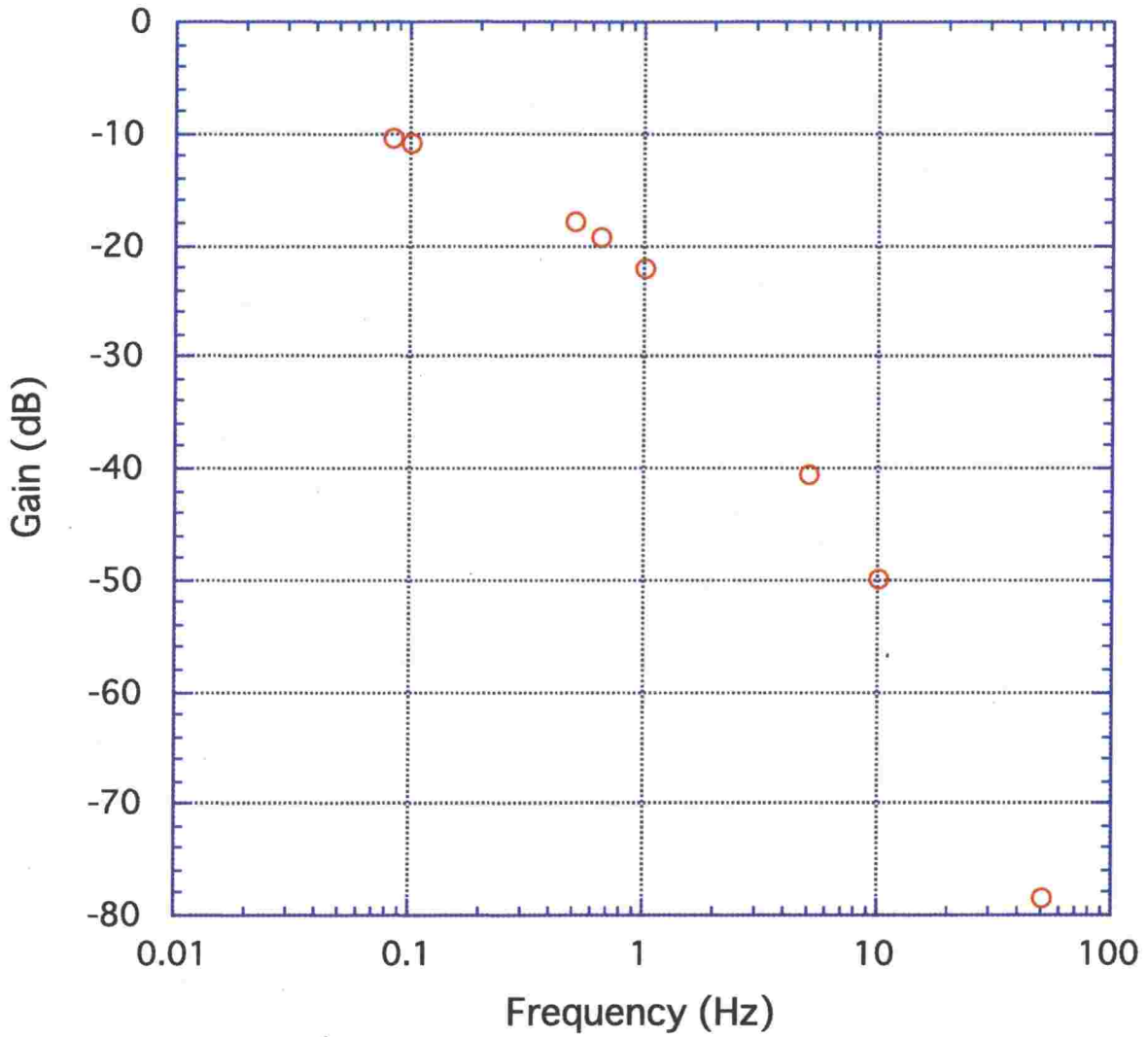


図 2-8 スリット電流偏差信号と低周波成分を増幅した電圧制御信号



(a) ローパスフィルター回路図

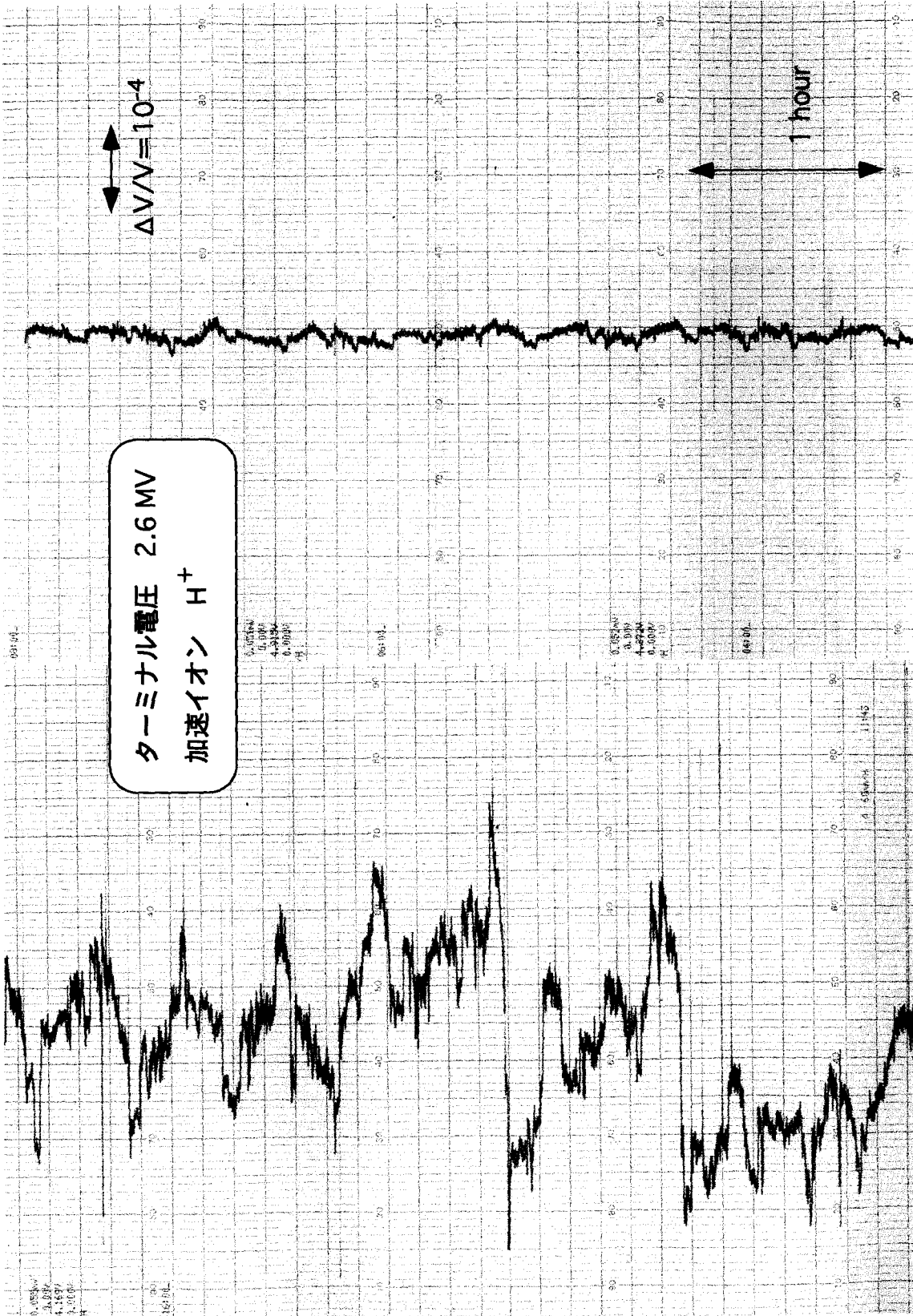


(b) ローパスフィルター周波数特性

図2-9 ローパスフィルターとその周波数特性

差動信号

差動信号



(a) 改良前

(b) 改良後

図2-10 長時間に及ぶ電圧安定性の測定結果





(a) 軽イオンマイクロビーム形成装置 (温度対策前)



(b) 軽イオンマイクロビーム形成装置 (温度対策後)

図2-11 軽イオンマイクロビーム形成装置の写真

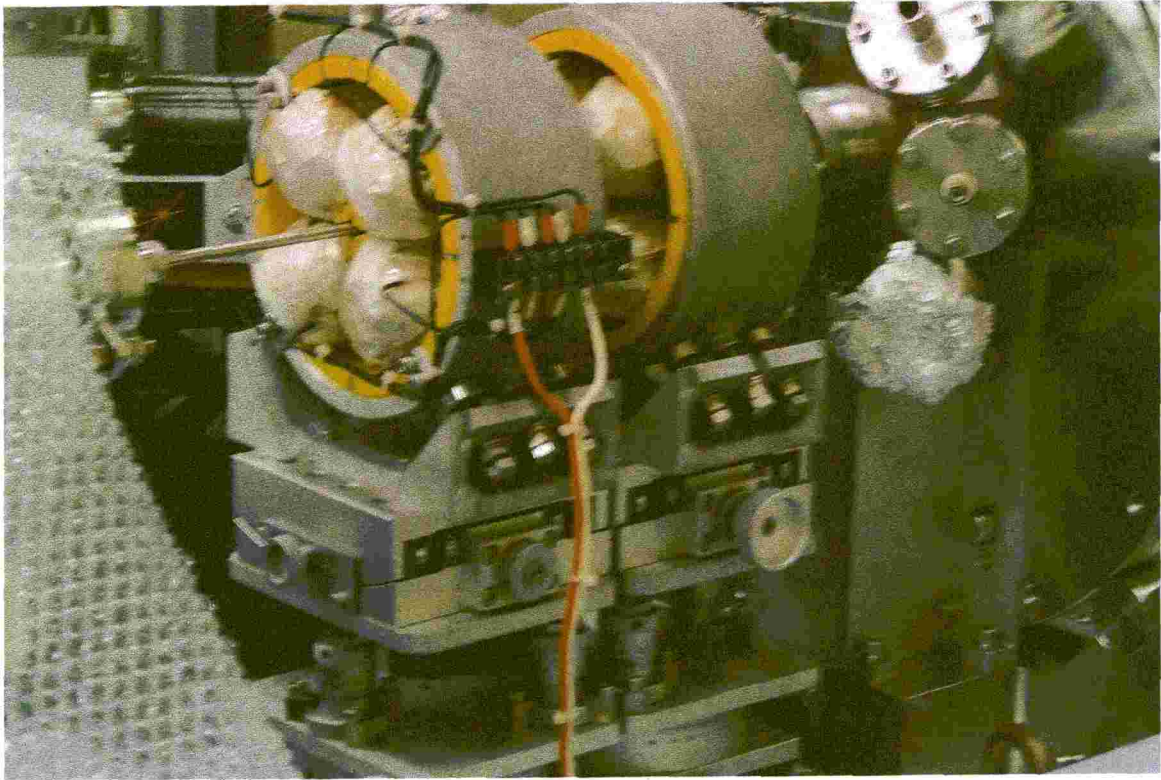


図2-12 イオンマイクロビーム形成用精密二連四重極電磁石の写真

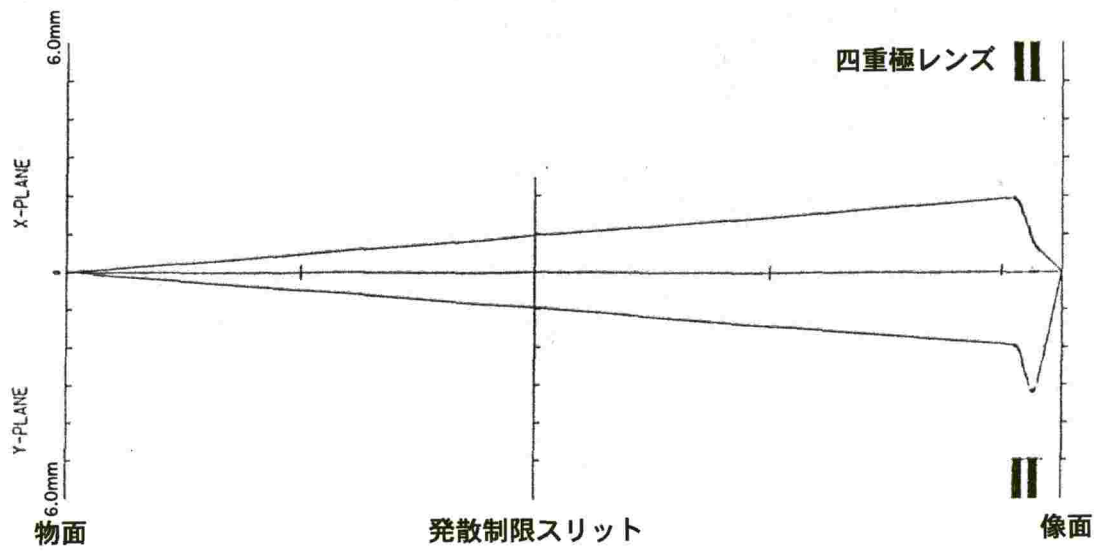
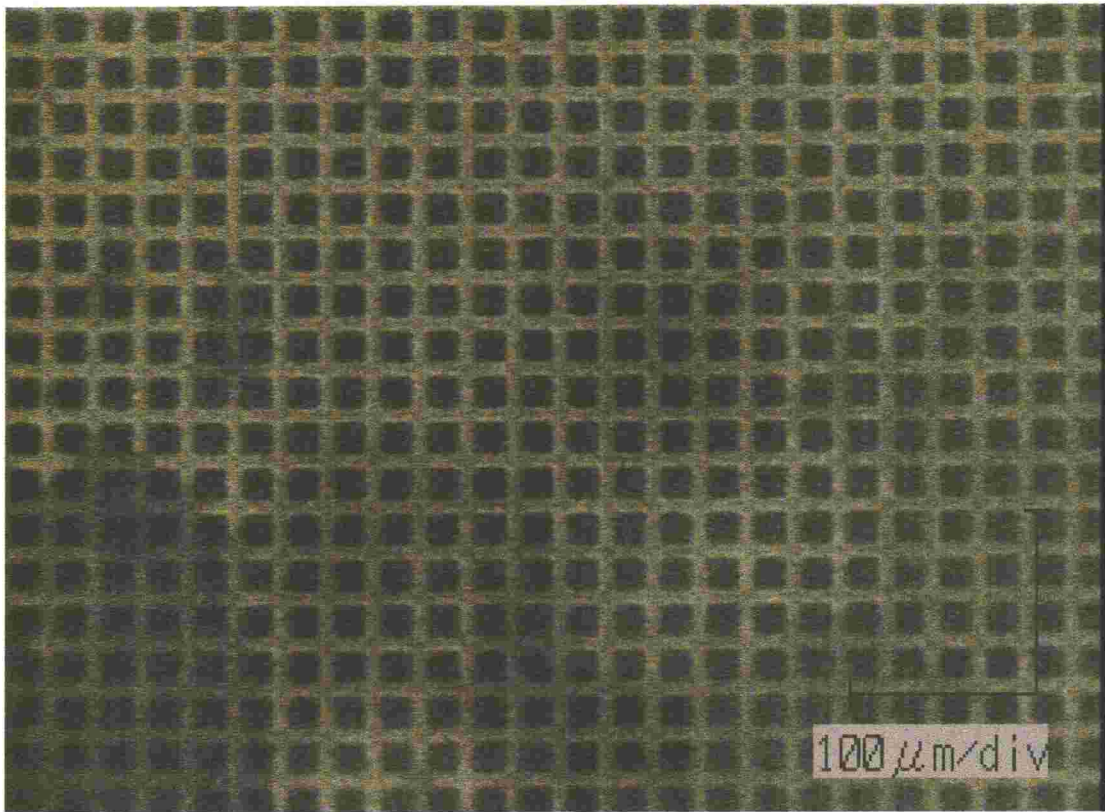
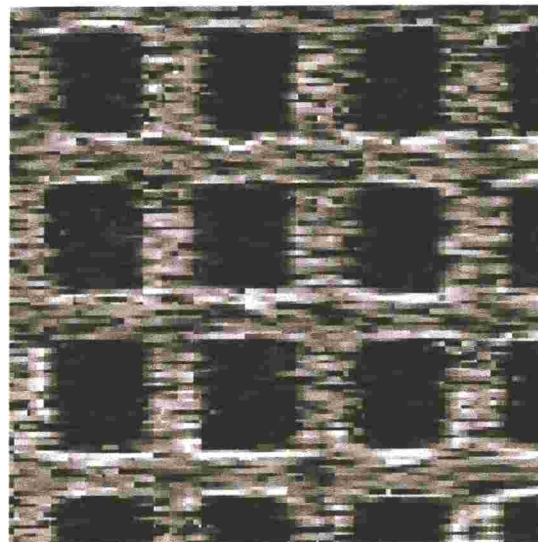


図2-13 軽イオンマイクロビーム軌道計算例



(a) 銅製格子の光学顕微鏡写真



(b) 銅製格子の二次電子像

図2-14 ビーム調整用銅製格子とその二次電子像

## 第3章 マイクロPIXE分析技術

### 3. 1 イオン衝撃による内殻電離と特性X線の発生

イオンと原子の衝突において、原子の内殻電子がイオンとのクーロン相互作用を通して、その電子の結合エネルギーより大きなエネルギーを入射イオンから与えられると電離される。電離後、この殻には空孔が残り、この空孔をX線遷移の選択則で許された外殻の電子が埋める際に、そのポテンシャルエネルギーの差に相当するX線が放出される。このX線が特性X線と呼ばれるもので、K殻、L殻、M殻の空孔が埋められる際に発生するX線を、それぞれK-X線、L-X線、M-X線と呼ぶ。これらの特性X線は、元素固有な束縛レベルの差にその波長が依存するため、元素に固有の線スペクトルをもつ。また、X線遷移の強度の大きい順に、一般に $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ・・・と名付けられている。一方、外殻電子が、特性X線の発生ではなく、他の外殻電子にその余分なエネルギーを与え、内殻の空孔を埋める過程がある。これはオージェ遷移と呼ばれ、そのときに放出される電子をオージェ電子と呼ぶ。オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy, AES) は、このオージェ電子を分光することにより、試料表面の元素組成や化学状態を分析する手法である。他方、PIXE法は特性X線を分光するため、試料表面だけでなく、イオンの飛程に沿って試料内部でX線吸収が無視出来る領域までの平均の元素組成を測定する。図3-1に両過程の違いを模式的に示す。

#### 3. 1. 1 内殻電離断面積と蛍光収量

内殻電離の機構は、衝撃粒子が軽イオンと重イオンの場合で異なるが、ここでは軽イオンによる場合のみを考える。以下、衝撃粒子の原子番号を $Z_1$ 、その速さを $v_1$ 、標的原子の原子番号を $Z_2$ 、単位電荷を $e$ とする。

衝撃粒子のエネルギーが十分高く、標的による衝撃波の乱れが無視出来る場合、即ち

$$\frac{Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v_1} \ll 1 \quad (3. 1)$$

を満足する場合は、衝撃粒子を平面波としてボルン近似で電離断面積を計算する平面波ボルン近似 (Plane Wave Born Approximation, PWBA) が成り立つ。この場合、K殻電離断面積 ( $\sigma_{IK}$ ) は次式で表される[28]。

$$\sigma_{IK} = \frac{8\pi}{Z_{ef}^4} \cdot \frac{Z_1^2}{\eta_k} \cdot f_k \cdot a_0^2 \quad (3. 2)$$

ただし、 $Z_{ef}$ は標的核の有効電荷、 $a_0$ はボーア半径、 $\eta_k$ は衝撃粒子のエネルギーで決まる数値、 $f_k$ は $Z_{ef}$ と $\eta_k$ の関数である。

一方、衝撃粒子が低エネルギーの場合には、標的粒子のクーロン場の影響を考慮しなければならず、準古典的近似（Semi-Classical Approximation, SCA）がよく用いられる[29]。準古典的近似では、衝撃粒子が古典的な軌道に従って運動するものとして、標的原子と軌道電子との時間に依存する相互作用に関して摂動論を適用することによって、電離確率を求めて断面積を算出する。

また、内殻電子の状態をある速度分布をもった自由電子の集団として近似し、衝撃粒子との衝突をラザフォード散乱として扱う二体衝突近似（Binary Encounter Approximation, BEA）では[30]、衝撃粒子と電子との質量比 $\lambda$ 、電離電子の束縛エネルギー $U$ を用いて、

$$\frac{U^2 \sigma_I}{Z_1^2} = f\left(\frac{E}{\lambda U}\right) \quad (3. 3)$$

のスケーリング則が成立する。この近似では、標的原子や内殻の種類に依らずすべての内殻電離に適用できる。

以上の内殻電離断面積の計算方法は、定性的な議論をするときには有効であるが、より詳細な分析を行う際にはクーロン偏向効果、結合エネルギー効果、エネルギー損失効果、相対論的效果などを考慮に入れた ECPSSR（Energy loss, the Coulomb deflection, Perturbation of atomic Stationary State and Relativistic effects）理論[31]が用いられ、実用的な領域で実験値とも良く合うことが確認されている[32, 33]。

内殻電離断面積は、特に低エネルギーの領域において、入射粒子の速度が速いほど増大する。この理由から、PIXE分析においては衝撃イオンにプロトンが最もよく用いられる。また同一エネルギーにおいて、試料における阻止能（Stopping power）は、質量の小さいプロトンが最も小さく、試料の損傷を最小限に抑えることが出来る。

イオン衝撃により発生するX線の量は、上記の内殻電離断面積にその空孔がX線遷移で埋まる割合、蛍光収量を掛け合わせたものである。即ち、 $K_\alpha$ -X線、 $K_\beta$ -X線の発生全断面積は、次式で与えられる。

$$\sigma_X^{K\alpha} = \frac{\delta_{IK} \cdot \omega_k}{1 + \frac{K_\beta}{K_\alpha}} \quad (3.4)$$

$$\sigma_X^{K\beta} = \delta_{IK} \cdot \omega_k \cdot \frac{K_\beta}{K_\alpha} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_\beta}{K_\alpha}} \quad (3.5)$$

ここで、 $\omega_k$  は、K殻に対する蛍光収量、 $K_\beta/K_\alpha$  は、 $K_\alpha$ -X線と $K_\beta$ -X線の強度比を示す。

K殻に対する蛍光収量は、Bambynekらによってまとめられている[34]。同様にL-X線の発生全断面積を求めることが可能である。ただし、L殻以上は副殻に分岐するため、蛍光収量はそれぞれの副殻に対応する値を使わなければならない。 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_3$ を、それぞれ $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 殻の蛍光収量とすると、

$$\sigma_X^{L\alpha} = \delta_X^{h3} \cdot \frac{\Gamma_{3\alpha}}{\Gamma_3} \quad (3.6)$$

$$\sigma_X^{L\beta} = \delta_X^{h3} \cdot \frac{\Gamma_{3\beta}}{\Gamma_3} + \delta_X^{h2} \cdot \frac{\Gamma_{2\beta}}{\Gamma_2} + \delta_{IL_1} \cdot \omega_1 \cdot \frac{\Gamma_{1\beta}}{\Gamma_1} \quad (3.7)$$

$$\sigma_X^{L\gamma} = \delta_X^{h2} \cdot \frac{\Gamma_{2\gamma}}{\Gamma_2} + \delta_{IL_1} \cdot \omega_1 \cdot \frac{\Gamma_{1\gamma}}{\Gamma_1} \quad (3.8)$$

$$\sigma_X^{L\epsilon} = \delta_X^{h3} \cdot \frac{\Gamma_{3\epsilon}}{\Gamma_3} \quad (3.9)$$

$$\sigma_X^{L\eta} = \delta_X^{h2} \cdot \frac{\Gamma_{2\eta}}{\Gamma_2} \quad (3.10)$$

ただし、

$$\sigma_X^{h2} \equiv (\delta_{IL_1} f_{12} + \delta_{IL_2}) \cdot \omega_2 \quad (3.11)$$

$$\sigma_X^{h3} \equiv (\delta_{IL_1} \cdot (f_{13} + f_{12} f_{23}) + \delta_{IL_2} f_{23} + \delta_{IL_3}) \cdot \omega_3 \quad (3.12)$$

ここで、 $\delta_{IL_1}$ 、 $\delta_{IL_2}$ 、 $\delta_{IL_3}$ はそれぞれ $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 殻の電離断面積である。 $f_{ij}$ は、コスタークローニツヒ（Coster-Kronig）遷移係数と呼ばれるもので、 $i$ -副殻の空孔が $j$ -副殻に移る割合を示す。 $\Gamma_1$ は、 $L_1$ 殻への全放射遷移幅、 $\Gamma_{3\alpha}$ は $L_3$ 殻へのX線遷移の中で $\alpha$ 線に所属する放射遷移幅である[35]。

### 3. 1. 2 バックグラウンドの発生

PIXE分析におけるバックグラウンドの発生は、大きく二つに分けられる。一つは、入射イオンと標的原子核との核反応で発生する $\gamma$ 線や、実験室内でのバックグラウンド $\gamma$ 線がX線検出器内部でコンプトン散乱を起こし、そのエネルギーの一部がX線スペクトルに連続のバックグラウンドとして現れる。前者に関

しては、衝撃粒子に軽イオンを用いたときに問題となるが、入射エネルギーが 3 MeV 以下である場合は、さほど大きくない。もう一つは、イオン衝撃により試料中で起きる制動放射（Bremsstrahlung）である。制動放射には以下の4種類あることが知られている[36, 37]。

1) 準自由電子制動放射（Quasi-Free Electron Bremsstrahlung, QFEB）

衝撃粒子の速度が内殻電子の速度よりも速いと、内殻電子は衝撃粒子に対して自由電子として振る舞う。したがって、衝撃粒子のクーロン場によって、内殻電子は制動放射線を放出する。この連続X線スペクトルの最大エネルギーは、衝撃粒子と内殻電子との相対エネルギー  $E_i/\lambda$  である。衝撃粒子が  $E_i = 3$  MeV のプロトンの場合、1. 6 3 keV 以下にバックグラウンドを形成する[38]。

2) 二次電子制動放射（Secondary Electron Bremsstrahlung, SEB）

イオン衝撃により標的原子より二次電子が放出され、この二次電子が原子核のクーロン場による偏向を受け、制動放射線を放出するものである。この連続X線スペクトルの最大エネルギーは、 $4 E_i/\lambda$  である。衝撃粒子が  $E_i = 3$  MeV のプロトンの場合、6. 5 3 keV 以下にバックグラウンドを形成する[38]。

3) 原子制動放射（Atomic Bremsstrahlung, AB）

衝撃粒子のクーロン場により、標的原子の束縛電子がいったん連続状態に励起され、その後電子が元の軌道に戻る際に、衝撃粒子より受け取ったエネルギーをX線として放出するものである。この過程により、放出されるX線のエネルギーは、前二者に比べ高エネルギー側まで裾を引く。

4) 原子核制動放射（Nuclear Bremsstrahlung, NB）

衝撃粒子の原子核と標的原子の原子核との制動による放射で、衝撃粒子の入射エネルギーにまでそのスペクトルは広がるが、強度は、前述の三者に比べ、きわめて小さい。

### 3. 1. 3 定量分析

PIXE 分析では、X線スペクトルの特性X線のピークカウント値から、試料内の元素の量を定量的に調べることが出来る。試料の厚さ  $t$  は十分薄く、試料内での入射イオンのエネルギー損失とX線の吸収を無視できるとすると、試料中の元素  $a$  の特性X線のカウント数  $Y_a$  は、イオンの進行方向を  $Z$  軸方向にとると、

$$Y_a = \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot \text{eff}(E_{\text{photon}}) \cdot Q \cdot \int_0^t n_a \sigma_a^X(E_{\text{projectile}}) \cdot dz \quad (3. 13)$$

ここで、 $\text{eff}(E_{\text{photon}})$  は エネルギー  $E_{\text{photon}}$  の X線の検出効率、 $Q$  は照射電

荷量、 $n_a$ は元素 $a$ の線密度分布、 $\sigma_a^X(E_{projectile})$ は衝撃粒子のエネルギー $E_{projectile}$ における元素 $a$ の特性X線の全発生断面積である。

で与えられる[38, 39]。

しかしながら、検出器の立体角や検出効率などのシステム関数を正確に評価するのは難しく、濃度の判っている標準試料との比較で、対象とする元素の濃度を求めるのが一般的である。そこで、幾つかの濃度の異なる標準試料を用いて検量線を作成して、その値と比較することにする。試料の厚さと密度が一定と仮定できる場合、標準試料の厚さを $t_s$ として、

$$Y_a = Y_s \cdot \frac{Q_a}{Q_s} \cdot \frac{t}{t_s} \quad (3.14)$$

ここで、元素 $a$ の標準試料の特性X線のカウント数を $Y_s$ 、その時の照射電荷量を $Q_s$ 、試料に対する照射電荷量は $Q_a$ である。

また、(3.4)～(3.10)式を利用して、各元素に対しての定量公式を得ることが出来る。

$$\frac{Y_a}{Y_s} = \frac{\text{eff}(E_{photon_a})}{\text{eff}(E_{photon_s})} \cdot \frac{Q_a}{Q_s} \cdot \frac{t}{t_s} \cdot \frac{\sigma_a^X(E_{projectile})}{\sigma_s^X(E_{projectile})} \cdot \frac{M_s m_a}{M_a m_s} \quad (3.15)$$

ここで、 $M_a$ 、 $M_s$ は測定対象の元素と標準試料の元素の原子量、 $m_a$ 、 $m_s$ は測定対象の元素と標準試料の量である。

通常のPIXE分析では、試料に既知の濃度の元素を加え、内部標準とする方法も良く用いられているが、標準物質が試料内で一様に分布するとは限らないため、マイクロPIXE分析に適用することは出来ない。

一方、試料が衝撃粒子の飛程よりも厚い場合は、X線発生断面積の急激な落ち込みと、発生した特性X線の試料内での自己吸収を考慮に入れる必要がある。また試料が絶縁体の場合、照射電荷量の測定を行うためには、試料表面に導体を蒸着するなどして、試料の帯電を防ぐとともに照射電荷量の測定を行う必要がある。これに対し、5.3.2節で詳しく述べるが、定期的にビームチョッピングを行うことで照射電荷量を間接的に計測して、定量分析を行う手法を新たに開発した。

### 3.2 特性X線の分光・計測

X線の分光に使用される検出器としては、結晶分光器を用いる波長分散



型検出器と半導体を利用したエネルギー分散型検出器がある。波長分散型X線検出器は、エネルギー分解能が非常に高く ( $\Delta E/E < 0.2\%$ )、元素の化学状態を知ることも可能である。しかしながら、分光結晶で回折条件に合致したX線だけを選別するため、全X線に対する感度は著しく低い。他方、エネルギー分散型X線検出器では、エネルギー分解能は最良でも5.9 keVのX線に対して120 eV程度 ( $\Delta E/E \sim 2\%$ ) であるが、1 keVから30 keV程度までのX線を同時に測定することが可能である。

分析に用いるプローブビームの電流が比較的少なく、複数の元素の二次元分布測定を目的とするマイクロPIXE分析には、明らかに後者の方が適している。ここでは、エネルギー分散型X線検出器によるX線測定に関して述べる。

### 3. 2. 1 エネルギー分散型X線検出器

半導体検出器をX線検出に用いるもので、1960年代にその開発が大きく進んだ。通常、半導体は担体が電子であるn型、もしくは正孔であるp型のどちらかの性質をもつ。荷電粒子を初めて計測した半導体検出器は、p型とn型のゲルマニウム (Ge) 半導体を接合したpn接合型ダイオードに逆方向のバイアス電圧を印加して接合部に生じる空乏層を有感部分として利用したものである[40]。電離放射線の入射により、空乏層内で多数の電子-正孔対がその飛跡に沿って生成される。この過程には、電離放射線が直接に電子-正孔対を生成する過程と二次的に発生した高エネルギー電子が電離を起こす間接過程の両方が含まれる。しかしながら、一对の電子-正孔対を作るのに必要な電離エネルギーは、入射放射線の種類やエネルギーにほとんど依存しないため、検出器として利用する場合は、放射線が検出器の有感領域内に完全に停止するのみを考慮すればよい。このため、透過性のある電子線やX線を効率よく検出するためには、半導体内の有感体積を大きく (厚く) する必要がある。そこで、珪素 (Si) 中にリチウム (Li) イオンを拡散させ、p型のSiをLiイオンで補償して真性半導体の性質を持たせて、実効的な有感領域を厚くする方法が開発された[41]。X線分析用の検出器としては、主にSi(Li)検出器として開発が進められ、結晶と前置増幅器の初段を液体窒素で冷却して、熱雑音を低減する方法により、エネルギー分解能の格段の向上が見られた。また、次節で述べる電子工学技術の進歩で、スペクトル計測が短時間・高分解能で行うことが可能になり、1970年以降、蛍光X線や特性X線の分光に広く用いられるようになった。近年では、高純度のSiやGe結晶を用いた真性半導体検出器も幅広く利用されている。また、液体窒素の代わりに半導体冷却器を使うコンパクトなX線検出器も実用化されている[42]。

特性X線を計測することによる多元素分析においては、多数の元素から

の特性X線のピークの重畳を少なくするために、出来るだけ高いエネルギー分解能で測定することが望まれる。そのため検出器自体の分解能だけでなく、周囲からの電氣的・機械的な影響を最小限にする必要がある。商用周波数の電氣的な雑音の問題となることは多い。この点に関しては、測定系においてアースループが生じるのを避け、厳密に一点接地を徹底することで除去することが出来る。また、振動や騒音による低周期の雑音の問題となることがある。この場合は、検出器周りの機械的強度の増強や免震、騒音源の除去などが必要となる。PIXE分析特有の問題として、後方散乱粒子が検出器に入射すると、巨大な電流パルスが発生し、分解能の劣化や不感時間の増大が生じることがある。これを防ぐ一番簡単な方法は、低エネルギーX線に対する感度は犠牲になるが、検出器の前面に散乱粒子を止める吸収体を置くことである。吸収体の材質としては、不純物の少ない有機膜がよく使われる。この手法は、散乱粒子の吸収だけでなく、フィルターとしても利用される。即ち、試料内の主要元素からの強い特性X線のピークを、その波長に強い吸収端をもつ物質で構成される吸収体で減弱して、試料内の微量元素の分析を行うのに用いられる[43]。

### 3. 2. 2 スペクトル測定・解析

半導体検出器にX線が入射すると、検出器の有感領域内に入射X線のエネルギーに比例した電子-正孔対が生成される。これらの電荷担体は、検出器に印加した高電圧によって生じる内部電界により電極に収集され、検出器の外部に電流パルスとして出力される。この電流パルスを正確に増幅することにより、入射X線のエネルギーに比例した電圧信号パルスを得ることが出来る。この電圧信号パルスは、多重波高分析器で計測される。多重波高分析器では、電圧信号をアナログ-デジタル変換器（Analog to Digital Converter, ADC）で入力パルス波高に相当するデジタル値に変換する。そして、その値をメモリー上のチャンネルとして扱い、チャンネル毎にそのイベント数を計数する。最大チャンネル数はADCの分解能とメモリー容量に依存するが、通常0-10Vの信号入力に対して、1024~4096チャンネルであることが多い。エネルギースペクトルは、各チャンネルの度数分布（Histogram）として表示される。図3-2にX線検出の回路構成図を示す。

PIXEスペクトルから、各元素の量を定量的に評価するスペクトル解析ソフトウェアとしては、TPIXAN[44]、GUPIX[45]、SPEX[46]、SAPIX[47]などが開発されており、一部は自由に公開されている[47, 48]。その解析手法としては、バックグラウンドの連続X線スペクトルの形状と、Gaussianとして近似される特性X線のピーク形状を重ね合わせ、Gauss-Newton法などの非線形最小二乗法[49]を利用してフィティングを行うものが多い。

その他、PIXE スペクトルの解析を行う際に留意しなければならない点として、K線とL線、M線の誤認。2本以上のX線が同時に計測されるサムピークの発生。検出器の結晶材質に依存するエスケープピークの発生、などがある。

### 3. 3 マイクロPIXE原理

2. 3. 3節で述べたように、イオンビームを磁気レンズにより、試料上でビーム径が最小になるように集束する。このイオンマイクロビームを電磁氣的に走査しながら試料に対して照射を行う。ビームの位置は、全走査範囲を適当な大きさのマスキに分割して、そのマスキの二次元座標とする。試料より発生するX線のエネルギーと、そのときのビームの位置情報を関連づけて計測するため、X線を検出したときを一つのイベントとし、そのパラメーターとしてX線のエネルギー(E)とビームの位置情報(X、Y)の3つをまとめて取り込み、イベント毎のリストデータとして保存する。このため、一次元のスペクトル計測を行う多重波高分析器ではなく、複数のパラメーターを関連づけて同時に計測・処理することが可能なマルチパラメーター計測システムが本質的に必要である。図3-3にマイクロPIXE分析の模式図を示す。

測定したリストデータをエネルギーのみの情報として、度数分布にするとエネルギースペクトルが得られる。また、エネルギースペクトル上で、特性X線のピークに相当する領域に関心領域(Region of Interest, ROI)を設定し、二次元平面上でROI内の度数に相当する輝点として表示すると、元素の二次元分布が濃淡で示される。図3-4にリストデータの構造とデータ処理の概念図を示す。

マイクロPIXE分析では、複数のパラメーターを取り扱うため、コンピューターを用いた演算処理を行うと便利である。1970年代にマイクロPIXE法が開発された当初は、アナログ的にビーム走査信号をオシロスコープの水平・垂直軸の走査信号と同期させ、X線検出信号を適当な閾値を設定したシングルチャンネルアナライザーに入力し、その出力を輝点としてオシロスコープ上に表示することによって、元素の分布を得ていた[2]。その後、コンピューターを用いてデジタル的にデータを処理することが一般的になったが、当初は、コンピューターの記憶容量が足らず、イベント毎のリストデータを磁気テープに保存し、ビーム照射後に取得したデータを演算処理して、初めて元素分布を得ることが出来た。現在では、昨今のコンピューター技術の爆発的進歩により、記憶容量、処理速度ともに格段に向上したため、すべての計測データを高速な読み出しが可能なメモリー(Random Access Memory, RAM)上で処理し、実時間で元素分布などの必要な情報を得ることが可能になった[50]。

### 3. 4 マルチパラメーター計測システムの開発

マルチパラメーター計測は、様々なデータ処理を行う必要があるため、プログラミングが可能なパーソナルコンピュータ（PC）を基に構築されることが多い[51]。マイクロPIXE分析のため、X線のエネルギー（E）とビームの位置情報（X、Y）と関連づけて計測するためには、

- ビーム走査の制御とX線計測を同じPCで行い、イベント毎のビーム位置の情報はPC内部で関連づける。
- ビーム走査は別の独立した制御系で行うが、ビーム位置に関する情報をX線のエネルギー情報と同時にPCへ取り込む。

の2つの方法がある。システムとしては、一見前者の方が単純であるが、X線の検出に際して、複雑な演算処理等を行うとビーム走査に遅延が生じ1画素（Pixel）あたりに当たるビームの照射電荷量に差異が生じてしまうため、これを補償する測定系を別途付加する必要がある。そこで、後者のビーム走査とは独立したデータ収集系で計測を行うことにし、PCへのデータの取り込みには、多チャンネル入力が可能な計測系を用いることで、マルチパラメーター計測を行うシステムを構築した。

#### 3. 4. 1 アナログーデジタル変換器（ADC）

ADCの分解能は、通常2進数の一桁であるbit（Binary digit）を用いて表される。即ち、12-bitであれば、 $2^{12}=4096$ 、16-bitであれば、 $2^{16}=65536$ の分解能があることを意味する。放射線計測でよく使われるADCの変換形式としては、ウィルキンソン型と逐次比較型がある[49, 52]。図3-5に両者のA/D変換の模式図を示す。ウィルキンソン型は、信号入力と同時に一定の傾きで増加するランプ電圧（Ramp voltage）を発生させ、ランプ電圧が入力パルスの最大電圧に達するまでの時間と等しい幅を持つゲートパルスを生じる。即ち、このゲートパルスは入力パルスの波高に比例した時間幅を持つ。このゲートパルスの幅をクロック回路で計測して、アナログ電圧をデジタル値に変換する。比較的単純な構成で高い精度が得られるが、その分解能に比例して、長い変換時間を要する。一方、逐次比較型は、化学天秤と分銅による質量測定の方法と似ている。最初、入力パルスは、最大入力電圧範囲の1/2に等しい基準電圧と比較を行う。この値よりも小さい場合には、最上位bitに0を入れる。また、大きい場合には、最上位bitに1を入れ、入力電圧よりこの基準電圧値を差し引き、次の比較を行う。以降、同様に1/4、1/8・・・の基準電圧と順に比較して行くことで、デジタル値に変換するものである。この方法では、n-bitの分解能に対して、基準電圧との比較

は  $n$  回しか行わない。即ち、変換に要する時間は指数  $n$  に比例し、分解能の対数で増加するだけであるため、高速な A/D 変換が可能である。しかしながら、変換値の直線性はウィルキンソン型に比べると劣る。

複数の入力可能な多チャンネル ADC には、1 チャンネル毎に独立した ADC を持つものと、FET トランジスタを利用したマルチプレクサー ( Multiplexer ) を用いたものがある。マルチプレクサー型は、複数のアナログ電圧入力をこのスイッチ素子で切り替え、順次デジタル値に変換して行くものである。このため、高速の ADC が必要とされる。また、入力を切り替える際のスイッチング雑音や素子のリーク電流などがあるため、主増幅器により数百 mV 以上にまで増幅した信号を変換するのに用いられる。精度や変換時間の点では、明らかに前者が有利であるが、複数の独立した ADC が必要なため、入力チャンネル数が増加すると必然的に高価になる。PIXE 分析に要求される X 線のエネルギー分解能は 1 ~ 2 % 程度であり、この条件では、比較的精度が悪いマルチプレクサー型でも十分使用できる。また、マルチプレクサー型の多チャンネル入力 ADC は、前述の理由で逐次比較型を採用していることが多い。

### 3. 4. 2 データ収集用ハードウェア

本システムは、PC を基にして開発を行った。当初は、NEC 製 PC-9821 機を使用していたが [50]、その後 IBM-PC/AT 互換機に変更した [53]。使用している OS は、Windows-NT<sub>TM</sub> である。多量のリストデータをメモリー上で扱うため、256 Mbyte ( 1 byte = 8 bit ) の RAM を搭載している。またデータ収集とは別に、利用者へのデータ処理の開放、取得したデータの転送など、複数のタスクを小負荷でこなすため、2 個の CPU を搭載している。

多チャンネル入力 ADC は、マルチプレクサー型 ( CONTEC, AD12-16U(PCI)-EH ) で、分解能 12 bit、入力数 16 チャンネル、A/D 変換速度  $1 \mu\text{sec}/\text{ch}$ 、バッファメモリー 256 keyword ( 1 word = 12 bit ) であり、PC の I/O スロット ( PCI バス ) に挿入することで利用できる。また、同時サンプリングを行うためのサンプルホールド機構 ( CONTEC, ATSS-16 ) を付加している。入力としては 8 チャンネル分を使用しており、表 3-1 にその内容を示す。このため、ADC 上では 1 イベントを 8 パラメータとして扱う。変換されたデータは逐次、バッファメモリーに保存されて行く。

PC へのデータ転送は、負荷を減らすため、あらかじめ設定したイベント数 ( 通常、数十イベント ) がバッファメモリーに溜まった時点で行われる。その際には、FIFO ( Fast-in Fast-out ) 形式、即ち先に入力されたデータから転送される。また、データの転送と A/D 変換は独立に行うことが可能で

ある。ADCの分解能は12bitであるため、ADC上では、最小データ単位である1wordは12bitであるが、PC上の最小データ単位、1byteは8bitであるため、PC上では1パラメーターを2byteとして扱い、上位4ビットは使用しない。PCのメモリー上では、1イベントをX線のエネルギー（E）と、ビームの相対位置（X、Y）の3パラメーターとして保存し、その他のパラメーターは、一時的に保存・処理した後消去する。このため、PC上では、1イベントあたり6byteの容量が必要となる。最大計測可能イベント数の設定値は、600万イベントで、36Mbyteの容量となる。図3-6にデータ収集のブロック図を、図3-7に本データ収集系の写真を示す。

本システムに利用しているADCは汎用品であるため、スペクトル計測に必要なピークホールド機能は用意されていない。このため、主増幅器からの整形信号をタイミングシングルチャンネルアナライザー（Timing SCA、Ortec 551）に入力して、A/D変換開始のトリガー信号を生成する。また、A/D変換のタイミングを揃え易くするため、整形信号は、パルスストレッチャー（Pulse stretcher、Ortec 542）により、ピーク部分を平坦に延長してADCに入力する。図3-8に、矩形に整形されたX線検出信号とトリガー信号の波形を示す。

表3-1 多チャンネルADC入力における各信号の内容

ch1 :	ビームチョッピング信号
ch2 :	二次電子強度信号
ch3 :	$\gamma$ 線エネルギー信号
ch4 :	X線エネルギー信号
ch5 :	ビーム相対位置 (X)
ch6 :	ビーム相対位置 (Y)
ch7 :	ビーム絶対位置 (X)
ch8 :	ビーム絶対位置 (Y)

### 3. 4. 3 ビーム走査系の改良

軽イオンマイクロビームの走査方法は静電偏向型である。当初、ビーム走査制御用のPCから振幅最大 $\pm 5\text{ V}$ の走査制御信号を高電圧増幅器で100倍に増幅して、平行平板型電極に電圧を印加することにより、ビーム走査を行っていた[54]。走査制御信号は同期した階段状のノコギリ波であり、水平方向の走査周期は垂直方向の128倍である。1回の走査に要する時間はおよそ6秒である。走査範囲を変える場合は、PCで走査制御信号の振幅とオフセット電圧を変更する事で行う。この走査制御信号をビームの位置情報として、データ収集系では読み込んでおり、走査範囲の変更の際には、あらかじめその変更に対応する値をデータ収集系に登録し、その照射範囲を拡大するようにして、出力と入力範囲を合わせて読み込む必要があった。しかしながら、ADCの入力範囲は0-10Vで、分解能が12bitであるので、最下位bit (Least Significant Bit, LSB) に相当する電圧は、約2.4mVであり、この値は走査範囲の大きさを全照射可能範囲の1/32にして、 $128 \times 128$ 画素の分割で処理する場合の1画素分と等しい。即ち、照射範囲を狭めた場合、1画素分に相当する電圧幅が、ADCのLSBと同程度になるため、出力と入力範囲を、この条件で一致させることは難しい。この問題を解決するため、実際に走査電極に印加する電圧を制御する信号と、ビーム位置の情報としてデータ収集系のADCに読み込む電圧信号を別系統で分けて出力することにした。ADCに読み込む位置信号に関しては、さらにビームの相対位置と全照射可能範囲内のビームの絶対位置の2系統で出力する。

$\pm 5\text{ V}$ の走査制御信号の入力に対して、別々の出力範囲で3系統の信号を出力するビーム照射位置設定回路を製作した。図3-9にその回路図と写真を示す。この回路は、主に差動増幅器と電圧を調整するための分割抵抗、可変抵抗で構成されており、ビーム照射範囲は6段階で分割抵抗の比を変えて設定する。ビーム照射の位置は、可変抵抗でオフセット電圧を連続的に変化させ、差動増幅器による加算回路で走査信号に加算して出力する。走査電極に印加する電圧を制御する信号は、高電圧増幅器の入力の最大範囲である $\pm 10\text{ V}$ の中で照射範囲や照射位置に応じて可変である。ビームの相対位置を指示する信号は、照射位置や範囲を変えても、オフセット電圧5V、振幅 $\pm 5\text{ V}$ で固定であり、ADCの入力範囲である0-10Vに最適化している。ビームの絶対位置を指示する信号は、0-10Vの範囲内で、照射位置や範囲に応じてその振幅やオフセット値が変化する。また、ビーム走査制御用のPCでは、ソフトウェア的に走査信号を作成しているため、演算の際の遅延などで、完全に周期の揃った波形にならない問題点があった。このため、制御信号の発生源として2系統の出力をもつ任意波形発生器 (エヌエフ回路設計ブロック、WF1946)

を用いることにした。また高電圧増幅器の時間応答性を考慮し、走査は三角波で行うことにし、水平方向と垂直方向の走査周期の比は256倍として、より細かく走査を行う設定にした。

この改良により、最大照射範囲は従来の4倍になり、2.6 MeVのプロトンに対して、 $740\ \mu\text{m} \times 850\ \mu\text{m}$ の範囲で照射が行える[55]。また、次節で述べるように、現在照射を行っている領域は全照射可能範囲を示すウインドウ内に常に実時間で表示され、照射位置を変更する場合は、可変抵抗を調整するだけで、望む領域に簡単に照準することが可能になった。

### 3. 4. 4 データ収集用ソフトウェア

本ソフトウェアはADCで取得したデータを、PCのメモリー上に転送してデータ処理を行うものである。基本機能として、X線/ $\gamma$ 線のスペクトル表示と、元素分布の表示を行う。PCの内部的には、ADCの分解能と同じ12bitで数値を扱っているが、エネルギー(E)に関しては、10bit(2024)、位置情報(X、Y)に関しては7bit(128)として、データ処理・画面表示を行う。

このソフトウェアの開発は、Microsoft Visual Basic<sup>TM</sup>で行っている。エネルギースペクトル上でのROIの設定など、Windows<sup>TM</sup>のグラフィカルユーザーインターフェイス(Graphical User Interface, GUI)に基づいており。ほとんどの操作はマウスで行うことが可能である。

図3-10にデータ収集用ソフトウェアの画面を示す。以下に各ウインドウの機能を述べる。

#### 1) メインウインドウ

独立した検出器からのエネルギー信号を2スペクトル同時に表示することが出来る。エネルギースペクトル上に設置できるROIは、同時に4つまで可能である。また、データ収集の開始/停止、データの保存など、データ収集のための主要な操作を行う。データの保存はバイナリー形式でハードディスク、もしくはネットワークコンピューター上に行われる。

#### 2) 元素分布ウインドウ

エネルギースペクトル上のそれぞれのROIに対応したカウント値を、各元素の二次元分布として濃淡表示する。標準は $128 \times 128$ の画素数で表示する。また、その二次元分布をテキスト形式で保存できる。この分布を3)のビーム走査ウインドウのマップに貼り付けることが出来る。各元素分布の相関を調べるため、マウスの左クリックで4つすべての元素分布ウインドウの同じ位置にカーソルを表示することができる。



### 3) ビーム走査ウインドウ

現在、ビーム照射が行われている場所を全照射可能範囲を示すマップ内に実時間で表示する。またビーム走査範囲の大きさや位置を校正して $\mu\text{m}$ 単位で表示する。前述の通り、あらかじめ照射を行った範囲内の元素分布を貼り付けることが可能なので、試料内の何処を照射しているのかを一目で確認できる。

### 4) STIM/IBICウインドウ

STIM<sup>\*3-1</sup>/IBIC<sup>\*3-2</sup>など、透過イオン一個のエネルギーやイオン一個が誘起した電荷量の二次元分布を濃淡表示する。

### 5) ログウインドウ

操作を行った内容やイベントを時間と共に、下から上に時系列で表示する。利用者が内容を編集することも出来る。内容はリッチテキスト形式として保存可能。

### 6) ステージ&カウンターウインドウ

ターゲット室の試料ステージや顕微鏡のフォーカス、また電流積分計に接続したカウンターの制御をGP-IBインターフェイスを通して行うための設定を行う。カウンターを使用することで照射電荷量の値は自動で読み込まれる。

### 7) 二次電子像ウインドウ

磁気レンズのフォーカス調整を行うときに使用する。ビーム照射により発生した二次電子量の二次元分布を濃淡で表示する。また、カーソル位置のラインプロファイルも水平・垂直軸に対して表示する。Gaussianによるフィテイングでビームプロファイルの計測も可能である。元素分布と同じく、二次元分布をテキスト形式で保存できる。このウインドウを図3-11に示す。

その他の機能として、予め設定した時間間隔で、測定中のデータを自動的にファイルとしてハードディスクやFTP (File Transfer Protocol) サーバーに保存する機能がある。

STIM<sup>\*3-1</sup> Scanning Transmission Ion Microscopy の略で、試料を透過したイオン一個一個のエネルギー損失を二次元表示する。透過型電子顕微鏡のEELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) に相当する。測定方法としては、試料の後ろに表面障壁型の半導体検出器などを置き、その信号を読み込むことで行う。試料の厚さや密度分布などの情報を得ることが出来る。

IBIC<sup>\*3-2</sup> Ion Beam Induced Current の略で、イオン一個が試料中で誘

起した電荷量を二次元表示する。電子ビームで行われるEBIC（Electron Beam Induced Current）に相当する。通常半導体試料にイオンを一個一個当て、その時に半導体内に誘起される電荷量を半導体検出器と同じ計測系で測定することで得られる。集積回路の構造評価や放射線耐性の評価などに利用される。

### 3. 5 データ解析ソフトウェア

本ソフトウェアは、基本的にはデータ収集用のプログラムからデータ収集に関する機能を取り除き、様々なデータ解析を行う機能を追加したものである。データ収集用のプログラムと同様、Windows<sub>TM</sub>上で動作する。こちらの解析ソフトウェアは、マイクロPIXE利用者に開放しており、後述するようにFTPによるファイル転送を利用して、インターネットを通じてダウンロードすることが可能である[53]。

図3-12に解析ソフトウェアの画面を示す。各ウインドウの機能とデータ解析用に追加された機能としては、

#### 1) メインウインドウ

エネルギースペクトルを一つだけ表示する。またROIの設定は、同時に3つまで可能である。データの読み込みなどの主要な操作を行う。分析した範囲や計測時間、照射電荷量などの情報を表示する。また、エネルギースペクトルのデータをテキスト形式で保存することが出来る。

#### 2) 元素分布ウインドウ

データ収集用ソフトウェアと同様、各元素の二次元分布を濃淡表示する。その分布を水平方向/垂直方向に投影することが出来る。その結果は、5)の一次元分布ウインドウに表示される。また、二次元分布は3)の2D-1Dウインドウに拡大して貼り付けることができる。二次元分布をテキスト形式で保存でき、その際には、解像度を128×128、64×64、32×32の中から選択することが出来る。

#### 3) 2D-1Dウインドウ

2)の元素分布を縦横2倍の大きさで表示する。他の元素分布を重ね合わせて表示し、各元素の相関を二次元分布上で比較することも可能である。分布の平滑化などの処理も行える。任意の領域を指定して、その部分のエネルギースペクトルを抽出して、1)のエネルギースペクトル内に表示できる。

#### 4) ヒストグラムウインドウ

3)の2D-1Dウインドウ上の分布をカウント値に対する画素数として度数分布を表示する。適当な閾値を設定することで、3)の分布を二値化する事が可能である。また、二値化した分布に対して、画素の補間を行うことが

出来る。また、5. 3. 4 節で述べる境界の自動判定と、その境界に基づいて得られる一次元分布を、5) に表示することが出来る。

#### 5) 一次元分布ウインドウ

2) からの投影された一次元分布や、4) からの補正された一次元分布を表示する。分布はテキスト形式で保存することが出来る。

#### 6) 関数フィティングウインドウ

エネルギースペクトル上でのピークフィットなどを行うことが可能である。Gauss-Newton 法を利用した非線形最小二乗法による関数フィティングであり、重畳したピークの分離を行うことが出来る。また、特性X線のピークの同定や、その波長においてX線が吸収体を透過する割合（透過率）も表示する。

### 3. 6 インターネットによるデータ共有

データ収集用のPCは、所内LAN（Local Area Network）に接続されており、測定したデータはすぐに別のPCで解析することができる[53]。また、測定データはあらかじめ設定した時間間隔でFTPサーバーに転送する事も可能であり、測定データをインターネットを通じて共有する事ができる[53]。即ち、現在進行中の実験において、遠隔地にいる利用者でもインターネットにさえ接続できれば、ほぼリアルタイムで測定結果を知ることができる。図3-13にインターネットを通じて共有しているデータの例を示す。これらのデータは、WWW（World Wide Web）ブラウザやFTPクライアントソフトウェアで簡単にダウンロードすることが出来る。このシステムにより、実験者の移動に伴う、経済的・時間的な手間を省くだけでなく、遠隔地にいる研究者同士が同じ知見を共有した上で議論することが可能になったため、より効率的に実験を遂行することが出来る。

セキュリティに関しては現在未整備であるが、ユーザー認証システムの導入の他に、将来的には関係者以外のデータへのアクセスを拒絶するために、実験データにはデジタル暗号によるスクランブルを施し、解析のためには専用クライアントソフトによるデコードを必要とすることも検討している。

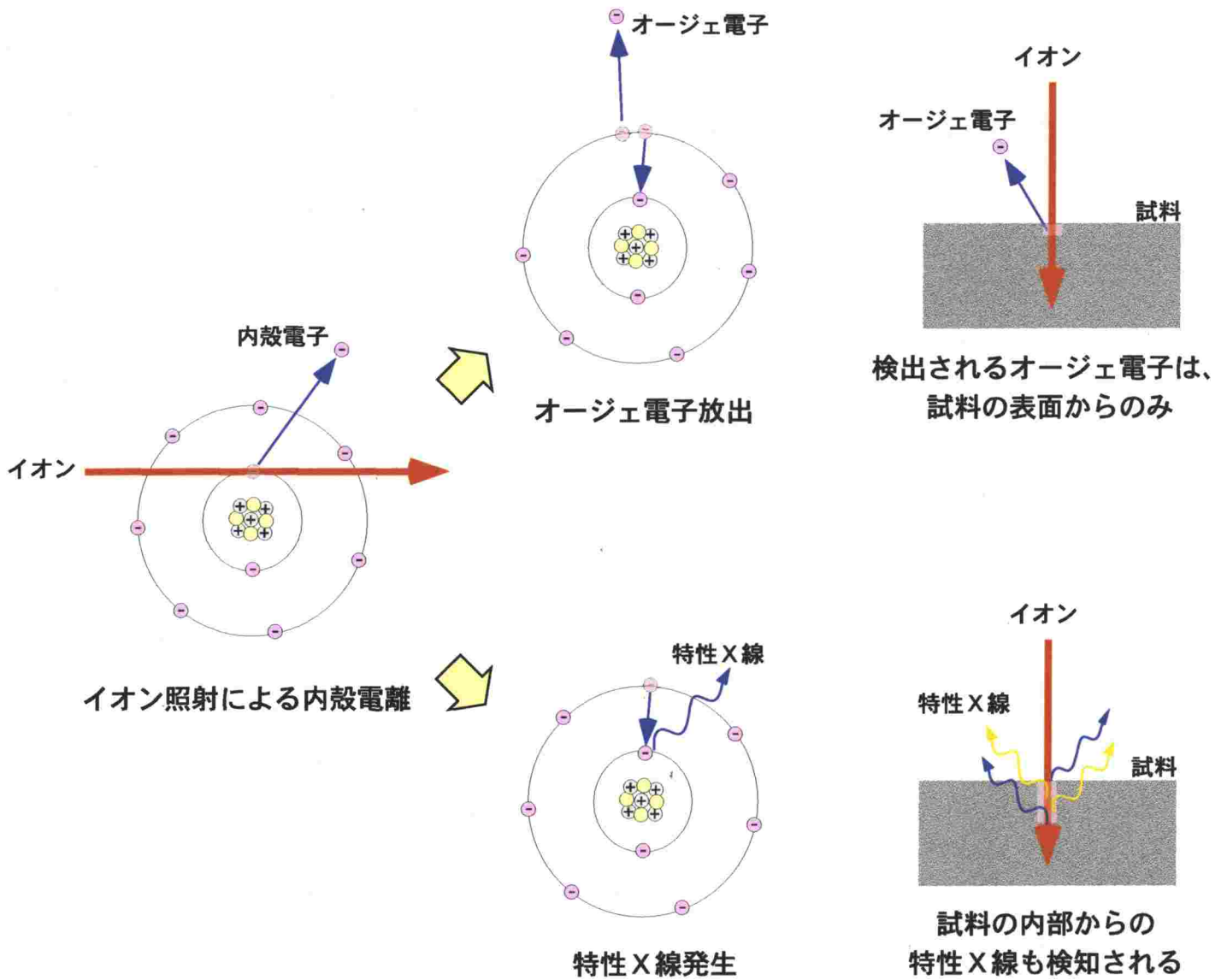


図3-1 特性X線発生とオージェ電子放出の違い

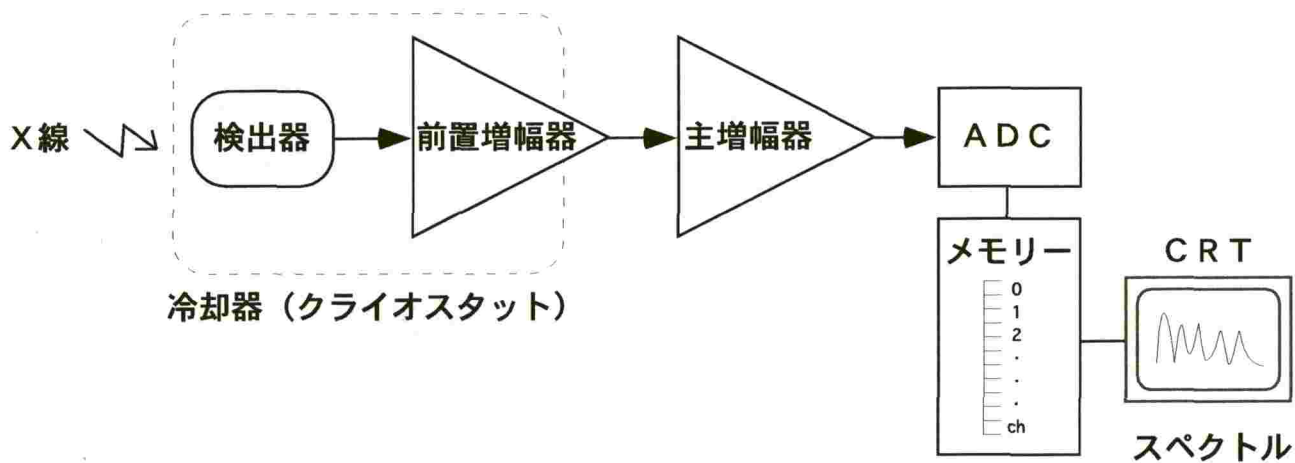


図3-2 エネルギー分散型検出器によるX線測定模式図

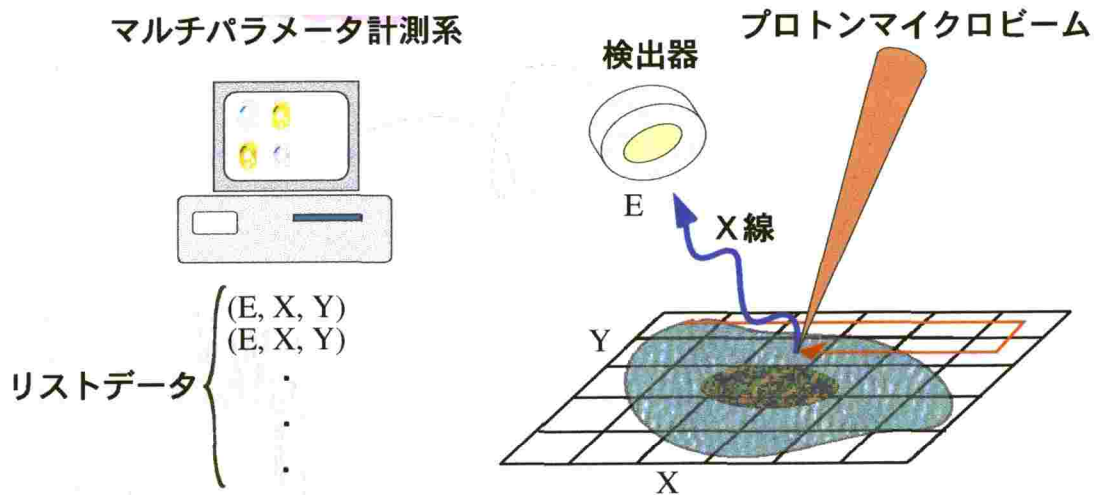
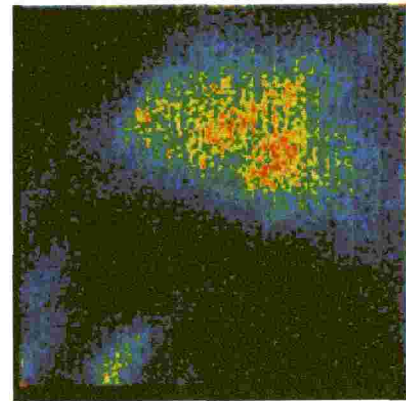
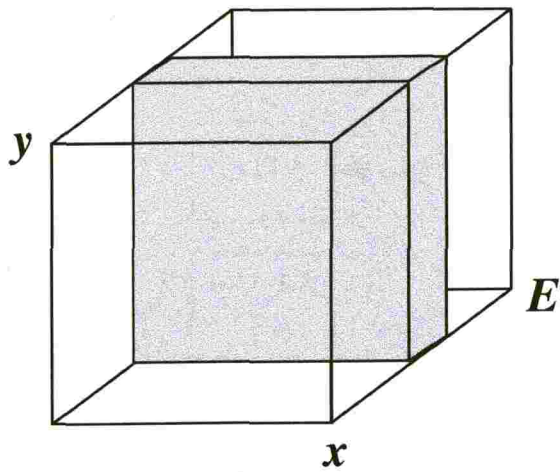


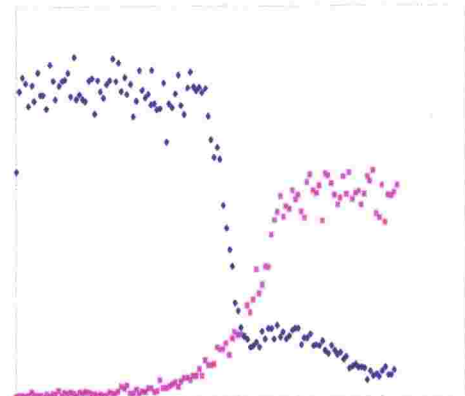
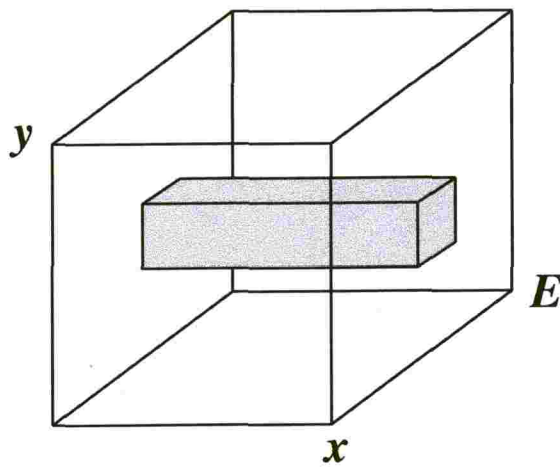
図3-3 マイクロPIXE分析の模式図

## データ形式

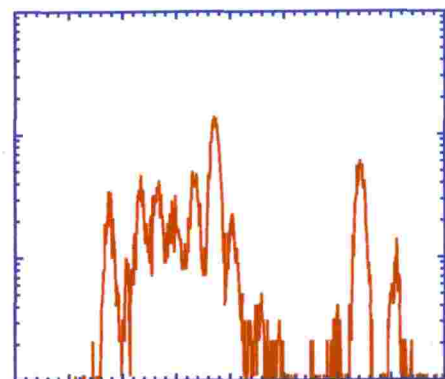
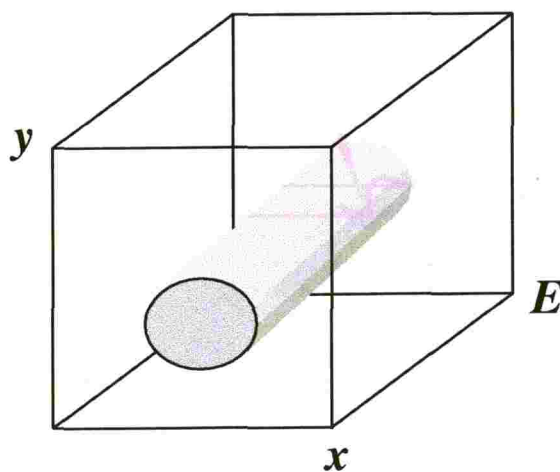
## データの表示



像 (Image)

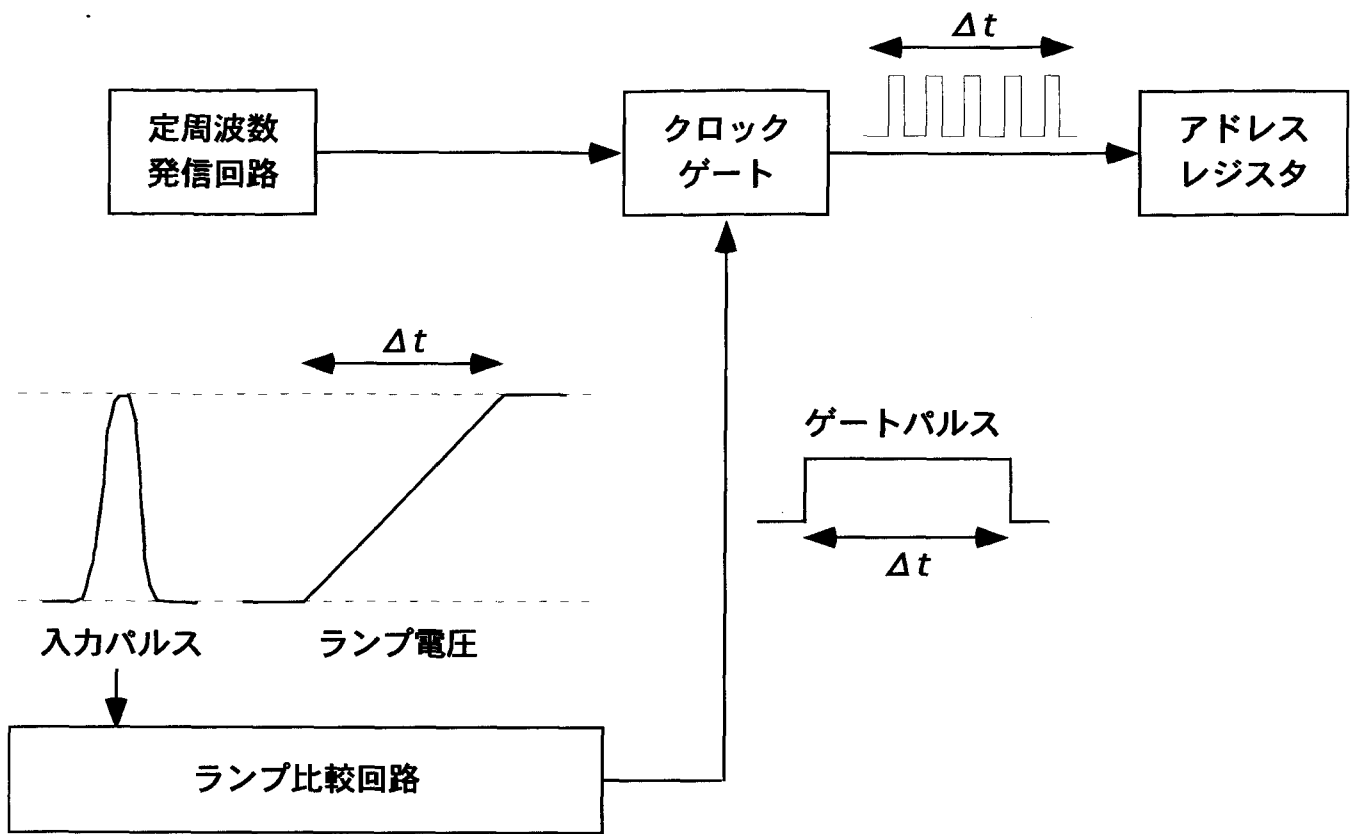


一次元分布 (Line Scan)

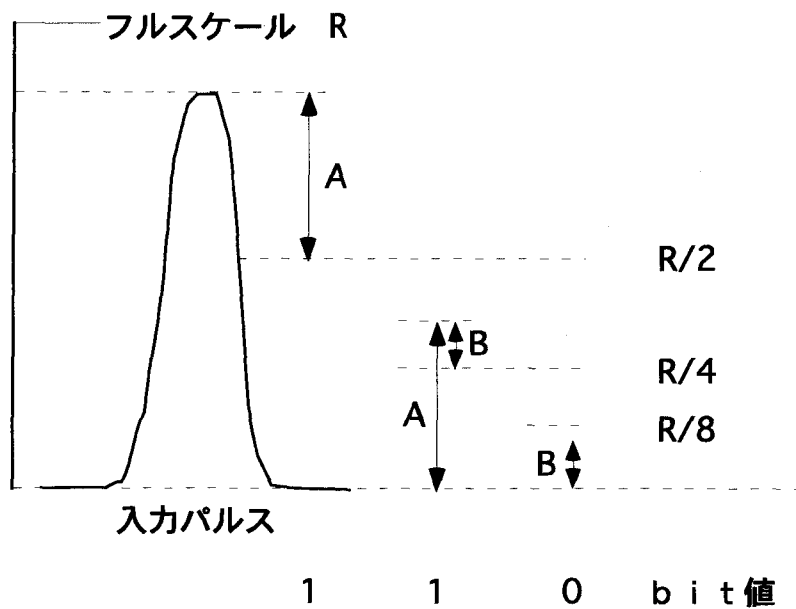


スペクトル (Spectrum)

図3-4 データ構造と表現形式の概念図



(a) ウィルキンソン型ADC模式図



(b) 逐次比較型ADC模式図

図3-5 ウィルキンソン型ADCと逐次比較型ADC

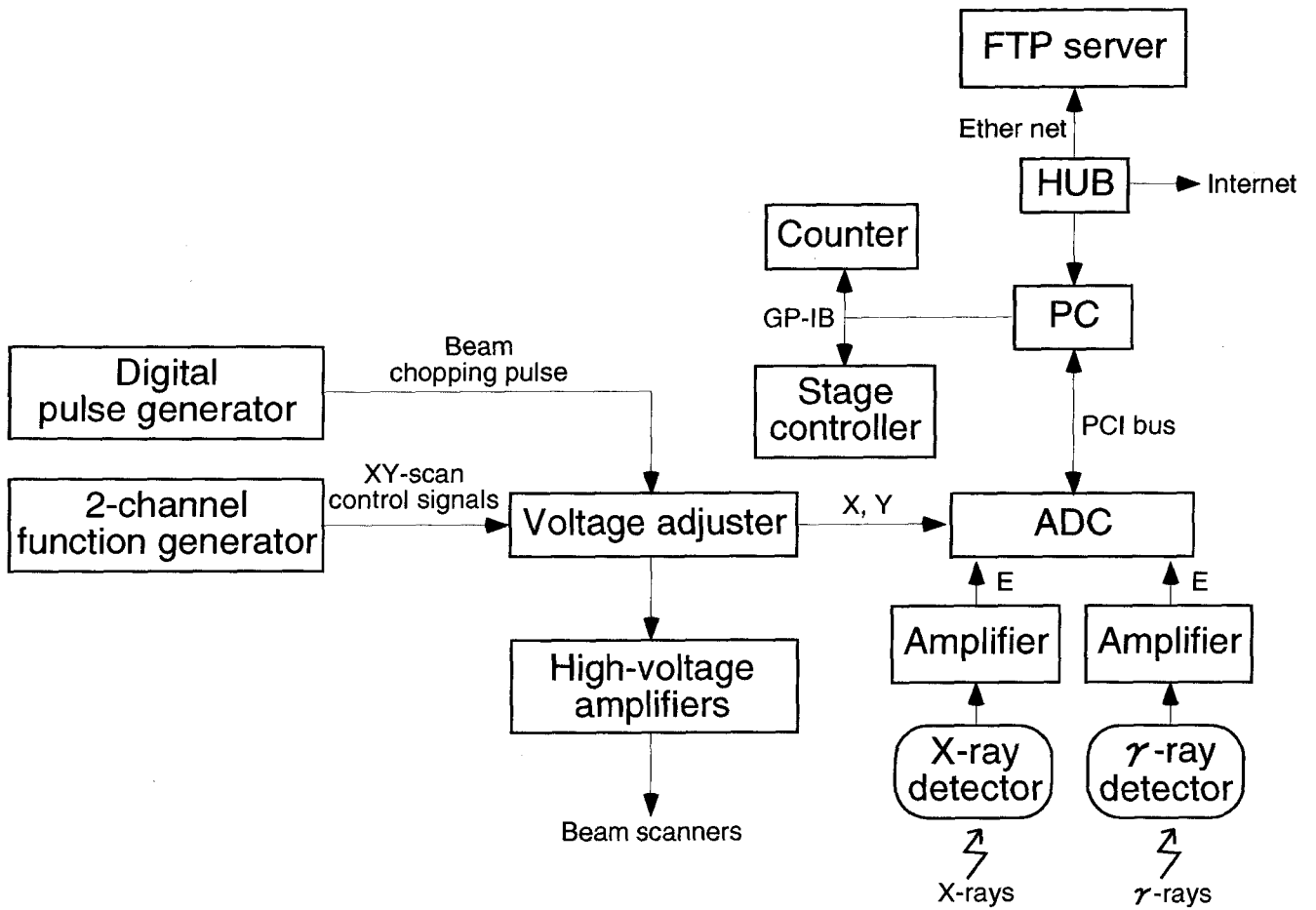


図3-6 マルチパラメータデータ収集系ブロック図



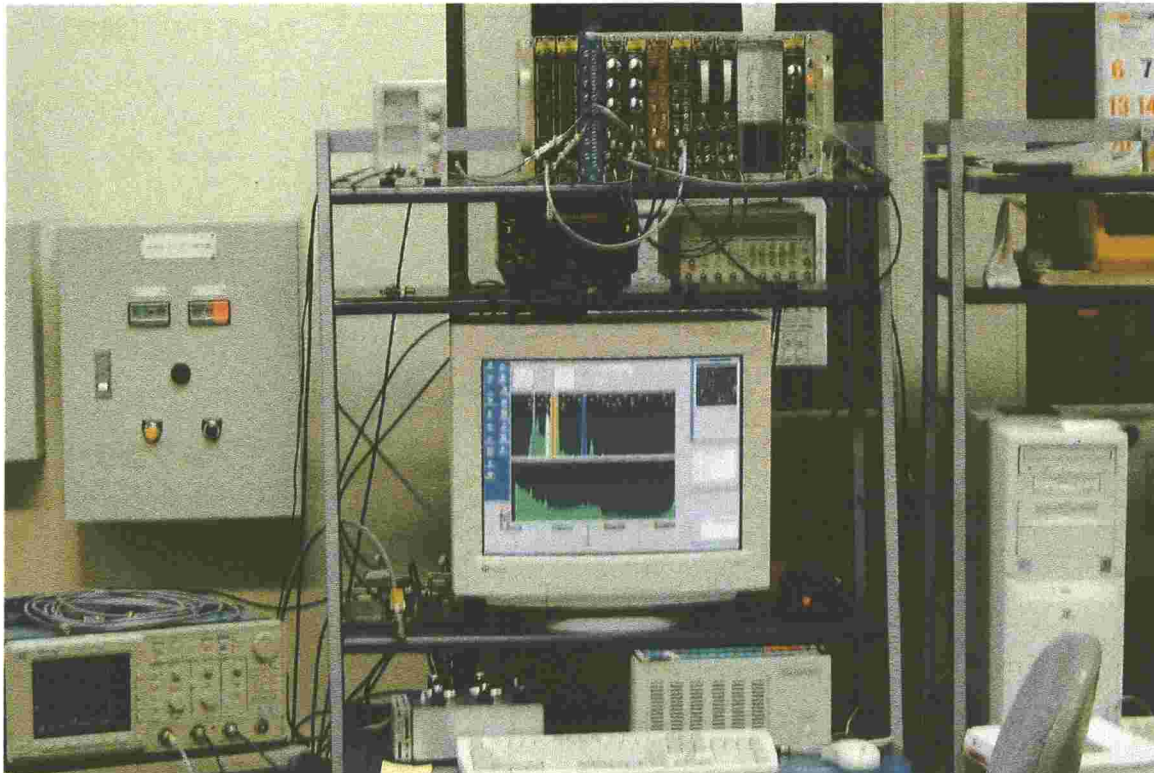


図3-7 データ収集系外観

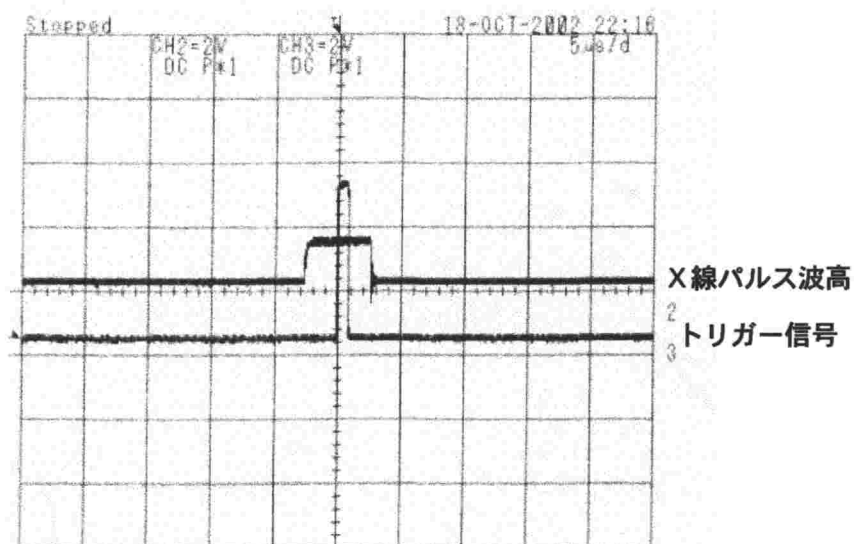
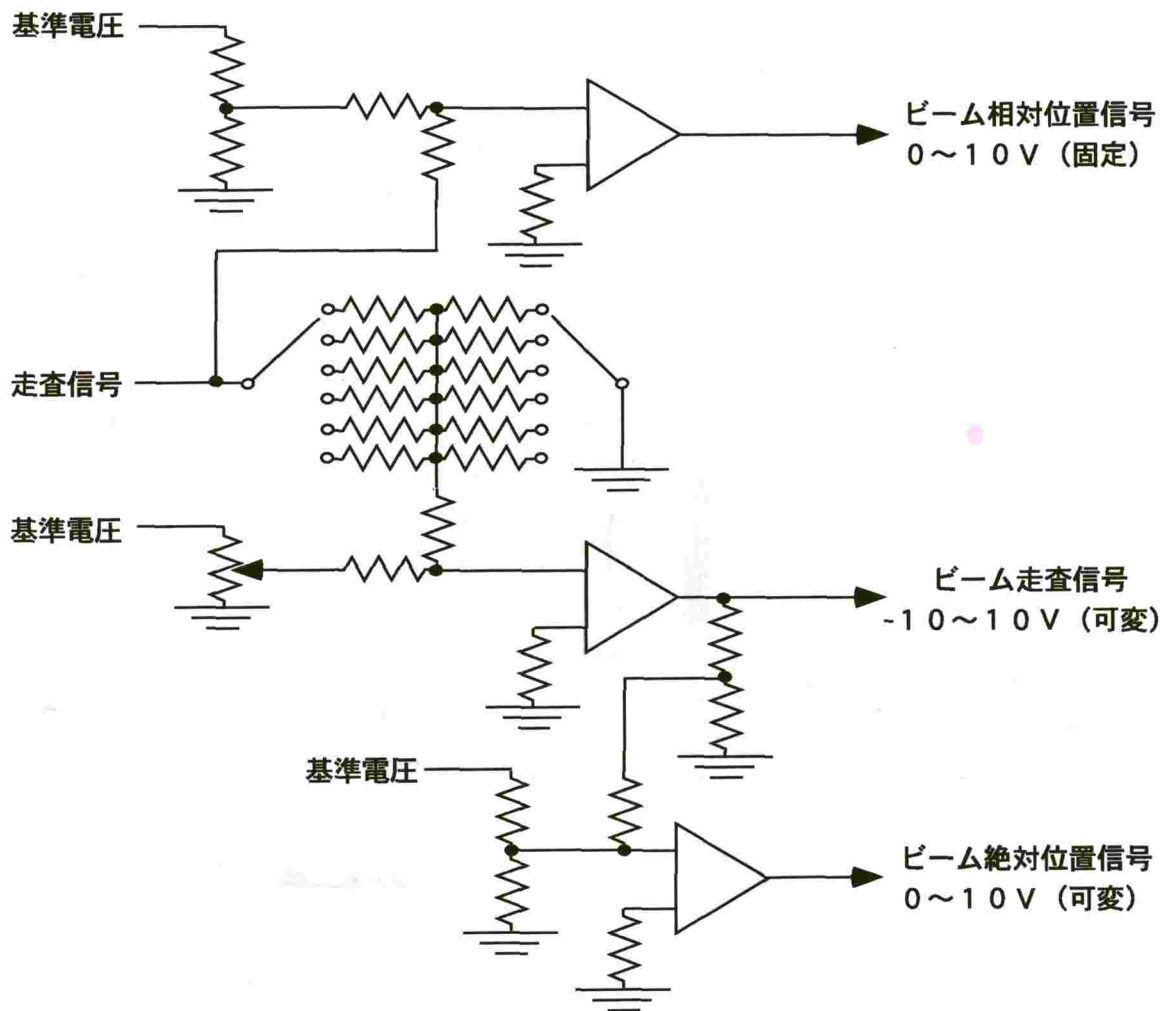


図3-8 X線検出信号とトリガー信号



(a) ビーム照射位置設定器回路図



(b) ビーム照射位置設定器外観

図3-9 ビーム照射位置設定用アナログ回路と外観

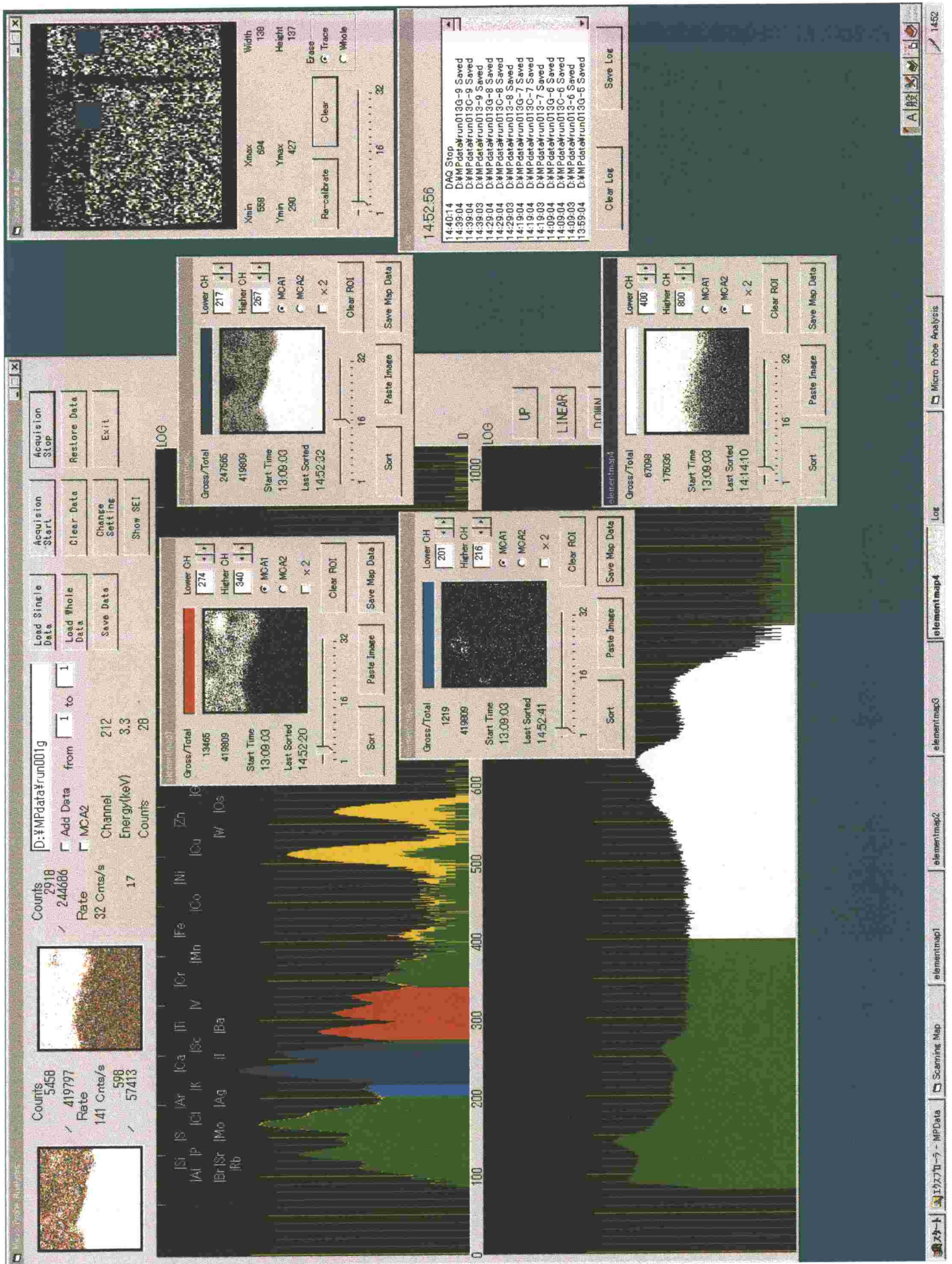


図3-10 データ収集用ソフトウェアの画面

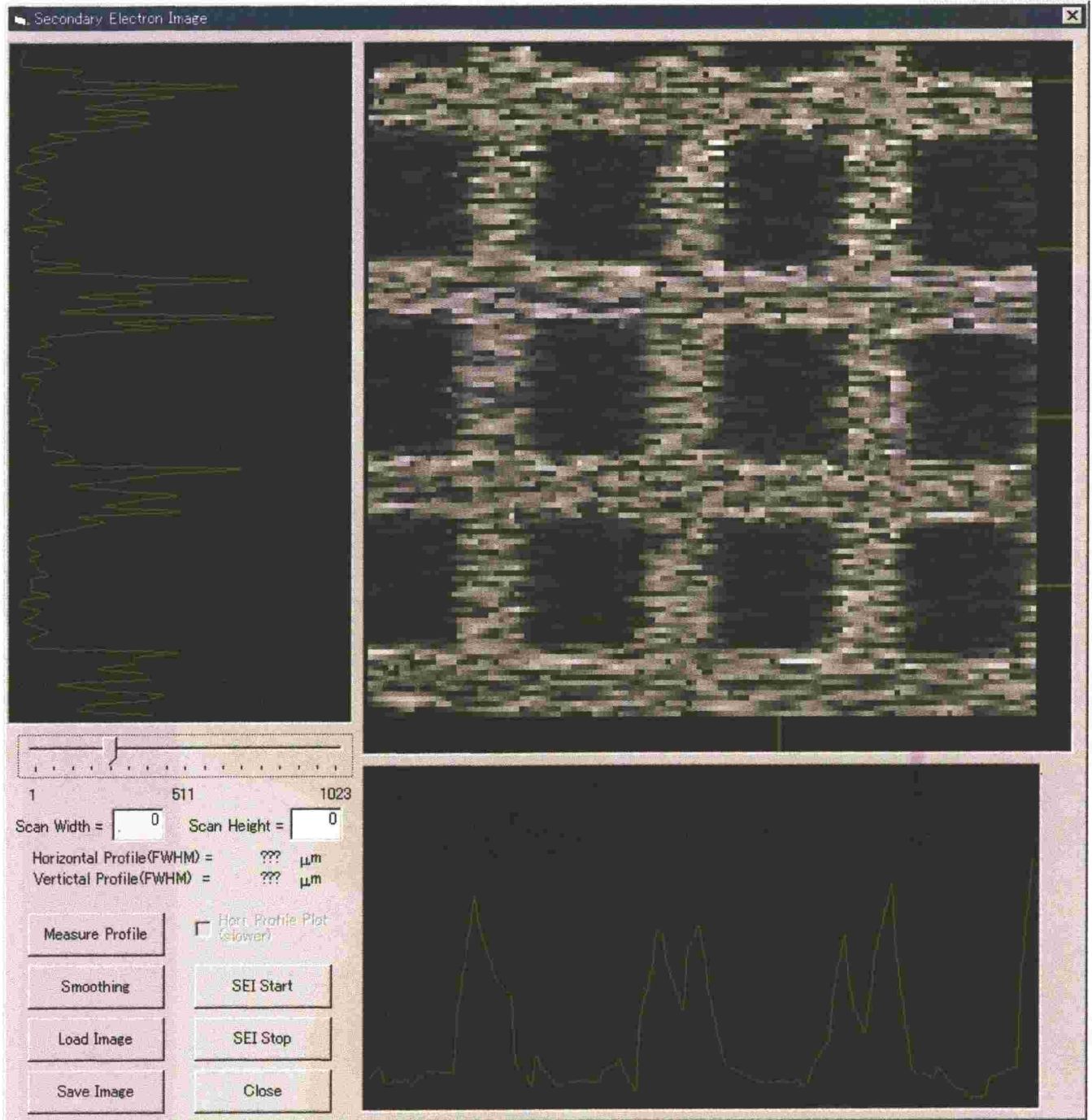



图 3 - 1 1 二次電子像表示画面

Micro Probe Analysis

Local Map



Scan Area  
w 138 μm  
h 140 μm

Total Counts 148551

Total Dose (nC) 289  
4.01  
Counts 0 / 1036

Channel Energy (keV)  
Started at 18:58:25  
Stopped at 19:28:25  
Period 00:30:00

Append Data

Horizontal Scale 1024


Fitting

Change Setting

Hide Maps

EXIT


Elemental Map to Spectrum



Y1 0 micron  
Y2 89.3 micron  
Height 90 micron

X1 0.7 micron  
X2 89.3 micron  
Width 89.3 micron

Histogram



Lower Threshold (Counts) 7  
Higher Threshold (Counts) 32

2D to 1D (Mask)

Interpolate (Mask)

Make Mask Image

Load Mask Data

Save Mask Data

Boundary Recognition

Initial Value Setting

Number of peaks 1 2 3  
Damping coef. 0.5

Viewing Angle 40 Degree  
Solid Angle 23  
Distance 100  
Sensitive area 100

Fitting

Make Map Image

Map Number 1 2 3

Spectrum Total Net

Absorber C 3 H 6 O 0 N 0  
Thickness = 60  
Density = 0.90  
Be Window Thickness = 25.4

Total Charge 1 nCoulomb  
Projectile Energy 2.6 MeV

Peak1 266.2 7180.5 4.3 Use Cursor  
Peak2 288.8 1029.6 4.5 Use Cursor  
Peak3 630 130 4 Use Cursor

Background (y=ax+b)  
a = -0.231 b = 71.7  
Fitting region (cp) from 245 to 308

Net = 77813.14 Gross = 90721 Centroid = 3.69 keV  
FWHM = 143 eV Transmittance = 7637273  
Ca Ka (3.69keV) Gross = 90721 Centroid = 3.69 keV  
FWHM = 143 eV Transmittance = 7637273  
Ca Ka (3.69keV) Gross = 90721 Centroid = 3.69 keV  
FWHM = 159 eV Transmittance = 7637273  
Fe Ka (6.398keV) Gross = 27456 Centroid = 6.4 keV  
Transmittance = 9514297

Elemental Map1

Gross Cnts 78274  
Lower CH 248  
Higher CH 277  
ROI Cnts 0

Elemental Map2

Gross Cnts 2364  
Lower CH 119  
Higher CH 187  
ROI Cnts 0

Elemental Map3

Gross Cnts 6383  
Lower CH 139  
Higher CH 161  
ROI Cnts 0

Projection

UP DOWN

Median Full ? 138  
Deviation ?

Projection Axis Horizontal Vertical

ROI Color

Unit = micron

Smoothing

Save Profile

図 3-1-2 データ解析用ソフトウェアの画面

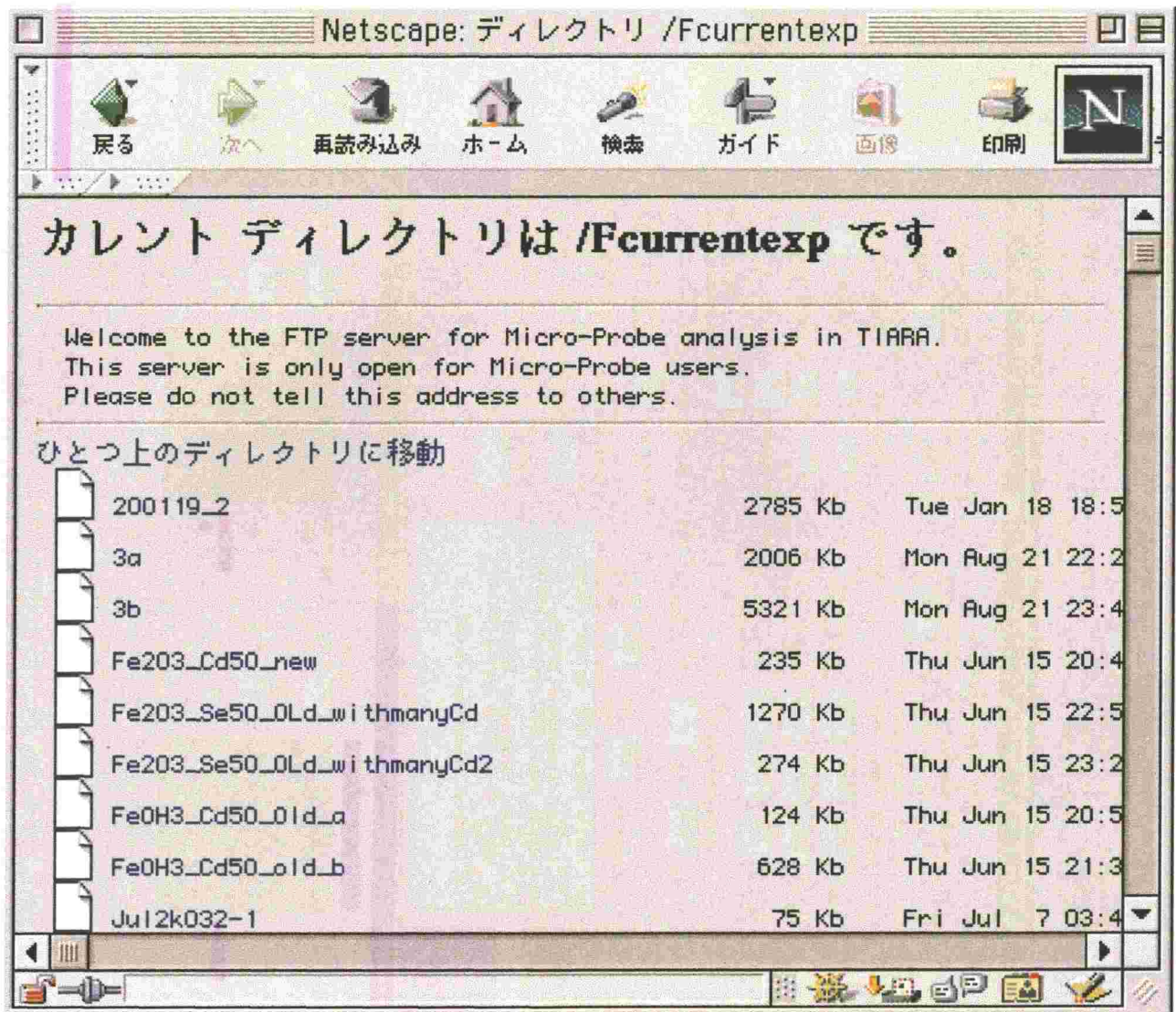


図3-13 インターネット上でのデータ共有の例

## 第4章 プロトンマイクロビームの大気取り出し

大気照射による PIXE 分析は、1. 3 節で述べたとおり、数々の利点があるが、最大の難点は、窓材を通すことによって多重散乱でビーム径が拡がり、その空間分解能が増大することである。特に、高い空間分解能を持つプロトンマイクロビームを用いたマイクロ PIXE 分析において、致命的な問題である。窓材として非常に薄い、 $0.1 \mu\text{m}$  厚の窒化珪素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) を用いて、 $10 \mu\text{m}$  程度の空間分解能を達成している研究グループ[13, 14]もあるが、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$  程度の分解能が要求される研究には利用できない。散乱による空間分解能の劣化を最小限に抑えて、 $1 \mu\text{m}$  の分解能で大気中の試料に対してプロトンマイクロビーム照射を行うことが可能になれば、医学・生物学を初めとする様々な応用研究に対して、非常に有効な手段となり得る。この章では、プロトンマイクロビームを大気中に取り出す際に、窓材による多重散乱の影響を最小限にするために行った方策について述べる。

### 4. 1 窓材の選定

生きた生物細胞にイオンを一個ずつ当てる、シングルイオン照射装置[56]では、イオンマイクロビームの形成にコリメート方式を採用しているため、ビームラインの真空を保持するのに差動排気を行い、窓材なしでイオンを大気中に取り出す。しかしながら、マイクロ PIXE 分析に用いる走査プロトンマイクロビームの場合は、照射可能な範囲は比較的大きくとれる(数百  $\mu\text{m}$  四方以上)ことが要求される。また厚い試料に対しては、X線の検出はビーム入射側から行うことが必要である。このため、差動排気方式は採用できず、プロトンビームを大気中に取り出すためには、高真空のビームラインと大気側の試料を隔てる窓が必要である。この窓材には、多重散乱によるビームの拡がりを抑えるため極力薄いことが望まれるほか、大気圧と真空の差 1 気圧に耐えられる機械的な強度、高輝度プロトンビームの長時間照射に晒されるため強い耐放射線性、またバックグラウンド X線の発生を最小限にするため軽元素で構成され、かつ安価な材質であることが要求される。以上の条件を満たす材質として高分子有機薄膜が有力候補に挙げられる。図 4-1 に代表的な高分子膜の耐放射線性を示す[57]。そこで、特に強い耐放射線を持つポリイミド膜 ( $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ 、商品名 Kapton<sub>TM</sub>) を、当初採用することにした。厚さとしては、市販で簡単に入手できる  $7.5 \mu\text{m}$  厚を選択した。

### 4. 2 ビーム照射耐久試験

膜の耐久性は、照射イオンの線エネルギー付与 (Linear Energy

Transfer, LET)、ビーム照射範囲と照射電荷量に依存することが知られている。また窓材として有機膜を使用した場合、その照射による破損のメカニズムとしては、照射により膜の脆化が起こり、遂には大気圧に耐えきれず破けると考えられている[58]。しかしながら、高輝度のプロトンマイクロビーム照射に関しては不明であったので、それを調べる耐久性試験を行った。方法は2 mm厚のアルミニウム板に4 mmφの穴をあけ、その両面に7.5 μm厚のポリイミド膜を張った小型の大気圧セルを真空容器に入れてビーム照射を行った。照射条件は、2 MeVのプロトン、ビーム径1 μmφ、ビーム電流150 pAである。図4-2に実験の模式図を示す。その結果、一点に集中して照射すると、20 nC/μm<sup>2</sup>程度で膜の照射部位にトンネル状の孔が開くことが判った。他方、実際の分析に使う走査照射の場合は、20 μm×20 μmの照射範囲で、7 nC/μm<sup>2</sup>程度当てても、照射部位が圧力差により破れることはなかった[59]。これらの結果から、照射範囲が数十μm程度の狭い範囲の場合は、その部分にかかる大気圧の力は充分小さく、多少の脆化であれば、十分に圧力差に耐えることができ、一つの試料のマイクロPIXE分析に要する程度のビーム照射では、膜は破れないことが確認できた[59]。

#### 4.3 大気照射装置

以上の結果を踏まえて、大気照射装置の製作を行った。設計の指針としては、

- 試料と窓材の間の距離を最小にするため、試料のバックング材と窓材を共通にする。また、試料ホルダーに膜を直接張り付ける構造にすること。
- 試料交換の手間を省くため、複数の試料を一度に設置でき、簡単に交換できること。
- 試料観察のための光学顕微鏡や核反応で発生するγ線を測定する検出器を設置できること。
- 厚い試料の分析のため、X線検出器はビーム入射方向（真空側）に設置すること。

を留意した。

試料を取り付けるホルダーは外径25 mmφの円盤形の形状で中心に1 mmφのビーム取り出しの孔が大気側に開いており、真空側は130°の角度でテーパ状になっており、試料からのX線を広い角度で見込めるようにした。ホルダーの材質は、バックグラウンドのX線発生を防ぐため、アクリル樹脂（Acrylic resin, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>）製である。このホルダーの大気側に窓材である有機膜をエポキシ系の接着剤で貼り付け、その上に試料を載せる。試料ホルダーを取り付けるステージは回転型とし、6つの試料を同時に取り付けることが可能



になっている。試料ホルダーと試料ステージの気密にはバイトンO-リングを使用し、試料ステージと真空容器の気密にはオムニシールを用いている。試料交換は試料ステージを回転させることで行い、制御室から遠隔で操作することが可能である。またビームハローが真空容器内面の金属に当たり、余計なX線が発生するのを防ぐため、試料ステージの真空側には、 $100\ \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレート（Polyethylene terephthalate,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ 、商品名 Mylar<sup>TM</sup>）膜を内貼りしてある。真空容器には、ビーム進行方向から試料を $140^\circ$ の角度で望むICF70ポートを6つ設置してある。その一つにX線検出器（ORTEC, IGLET-X, 素子有効面積 $100\text{mm}^2$ ）を設置しており[55]、検出素子の試料に対する立体角は $0.2\ \text{sr}$ である。X線検出器の設置に際して、商用周波数の雑音の混入を防ぐため、真空容器とは絶縁管により電氣的に絶縁、一点接地を徹底することにより、 $5.9\ \text{keV}$ のX線に対して $158\ \text{eV}$ のエネルギー分解能を達成している。検出器のベリリウム（Be）窓の厚さは $25\ \mu\text{m}$ であり、さらにその前面に、 $60\ \mu\text{m}$ 厚のポリプロピレン膜（Polypropylene,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ）を吸収体として装着して、後方散乱粒子が検出器に入射するのを防いでいる。また、それとは別に後方散乱粒子を検出するための表面障壁型半導体検出器や、二次電子検出器が別のポートに設置してある。二次電子検出器はマイクロビーム形成を行う際に磁気レンズの励磁電流を調整するための金属製格子の二次電子像を得るのに利用する[54]。試料を観察するための光学顕微鏡（KEYENCE, VH-6300）は直線駆動ステージに載せ、試料の真後ろに設置した。直線駆動ステージは、試料ステージと同様、遠隔で操作することが可能であり、照射中でも顕微鏡の焦点を合わせることが可能である。顕微鏡の対物レンズの前面には、ビームダンプ用の $100\ \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレート膜が取り付けられている。この膜の表面は炭素膜が薄く蒸着されており、電流を測定することが可能になっている。照射電流は電流積分計に入力され、単位電荷に相当するパルスのカウンターで計測、このカウント値をGP-IBインターフェイスを通して、自動でデータ収集システムに取り込むことが可能である。

図4-3に試料ホルダー形状を、図4-4に大気取り出し部の断面図を、そして図4-5に大気照射装置の写真を示す。

なお、窓材である有機膜としては、当初 $7.5\ \mu\text{m}$ 厚ポリイミド膜を使用していたが、 $4\ \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレート膜でも、十分照射に耐えられることが判明したため、現在は主にこちらを使用している[55]。

#### 4.4 ビーム径測定試験

有機膜を通してビームを大気中に取り出した場合に、多重散乱によりどの程度ビームが空間的に拡がるかを評価する必要がある。多重散乱の理論式で

は散乱角の平均値は、

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{NDZ_1^2 Z_2^2 e^4}{2\pi(v_1 p)^2} \cdot \log \frac{\theta_{\max}}{\theta_{\min}} \quad (4. 1)$$

ただし、 $N$ は $1 \text{ cm}^3$ 中の原子の個数、 $D$ は物質の厚さ (cm)、 $p$ は入射粒子の運動量、 $\theta_{\max} \sim \pi$ 、 $\theta_{\min} = (\hbar Z_2^{1/3}) / (a_0 p)$ である。

で与えられる[60]。(4. 1)式から、2 MeVプロトンの $7.5 \mu\text{m}$ 厚ポリイミド膜通過による散乱角の二乗平均平方根は、 $\langle \theta^2 \rangle = 2.1 \text{ mrad}$ が得られた。この値であれば、試料を膜の充分近く ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) に置けば、 $1 \mu\text{m}$ 程度の空間分解能を保ったまま照射を行うことが可能なはずである。

そこで、この見積り結果を確かめるための実験を行った。実験方法は、ビーム径評価用の銅製の格子 (1000mesh/inch) をポリイミド膜の真空側に張ったものと大気側に張ったものを試料として行った。まず、真空側に張った試料にビームを照射し、二次電子像とX線測定による銅の元素分布を測定し、ビーム径の評価を行った。次に大気側に格子を張った試料に照射して、X線測定により、銅の元素分布の測定を行い、これらの結果を比較することによって、多重散乱の影響の評価を行った。このときの二次電子像、銅の元素分布を図4-6に示す。ポリイミド膜通過前のビームサイズは $1.8 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$  (FWHM)、ポリイミド膜通過後のビームサイズは $1.9 \mu\text{m} \times 1.3 \mu\text{m}$  (FWHM)、ポリイミド膜と銅製の格子の距離を $100 \mu\text{m}$ とすると、ビームの散乱角は $3.2 \text{ mrad}$ 程度であり、大まかには理論値と近い値であった[59]。

現在、マイクロPIXE分析に用いているイオンビームは、2.6 MeVのプロトンであり、窓材としては、主に $4 \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレート膜を使用している。このポリエチレンテレフタレート膜通過による散乱角は、2 MeVのプロトンが $7.5 \mu\text{m}$ 厚のポリイミド膜を通過する際の散乱に比べて、およそ3割程度であり、現在大気中に取り出し後、ほぼ $1 \mu\text{m}$ 径のプロトンビームを得ている。このビーム径は、従来までに開発された最小の大気照射ビーム[13, 14]に比べ十分の一以下である。試料のバックング材とビーム取り出し窓材を共通にすることで試料を窓材に密着して設置でき、多重散乱によるビーム径の増加を最小にすることで、真空中とほぼ同等のビーム径で大気中の試料に照射することが可能になった。

#### 4. 5 考察

有機膜のプロトンマイクロビーム照射に対する耐久性は、その種類で明らかに異なる。例えば、熱に弱いポリプロピレン膜では、ビーム照射と同時に

変色が始まり、数分の照射で孔が開いた。ポリエチレンテレフタレート膜と、熱に強いポリイミド膜に対し、2 MeV のプロトンをビーム電流 30 pA で、 $62\ \mu\text{m} \times 69\ \mu\text{m}$  の領域に走査照射した痕を光学顕微鏡と原子間力顕微鏡で観察した[61]。その結果、ポリエチレンテレフタレート膜では、照射部位は真空側にへこみ、膜厚も薄くなっていた。一方、ポリイミド膜では、照射部位は褐色に変色し、その表面の荒さは増していたが、膜厚にはほとんど変化がなかった。2 MeV のプロトンの有機膜中でのエネルギー損失は、 $5\ \mu\text{m}$  厚のポリエチレンテレフタレート膜では 110 keV、 $7.5\ \mu\text{m}$  厚のポリイミド膜では 165 keV である。単位面積あたりの仕事率では、それぞれ  $77\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $116\ \text{mW}/\text{cm}^2$  である。有機膜のイオン照射による損傷に関しては、直接的な電離効果とそれに引き続く発熱の効果が考えられるが、照射電流密度の大きいプロトンマイクロビーム照射では、熱の影響が第一義的に大きいと思われる。また、STIMで、照射部位における透過イオンのエネルギー損失を測定したところ、両者ともにエネルギー損失が、未照射部位に比べ減少していた。過去の実験で、有機材料に軽イオンマイクロビームを照射した場合には、電離により水素ガスなどが発生することが判っている[62]。このことから、照射された部位の密度も、構成分子の解離により減少していることが推察される。ビーム照射による発熱は試料の冷却などで低減できるが、電離による効果は徐々に積み重なるため、照射が長時間に及ぶ場合は、その影響を考慮する必要がある。

当然、これらのイオン照射による効果は試料に対しても同様の影響を与える。照射範囲が  $100\ \mu\text{m}$  四方以下の狭い領域を分析する際には、試料の照射損傷に注意を払う必要がある。特に、照射に弱い生体試料や定量評価が必要な場合は、試料形状や密度の変化を分析前・後で比較するなどを行い、照射損傷の効果を正確に評価する必要がある。

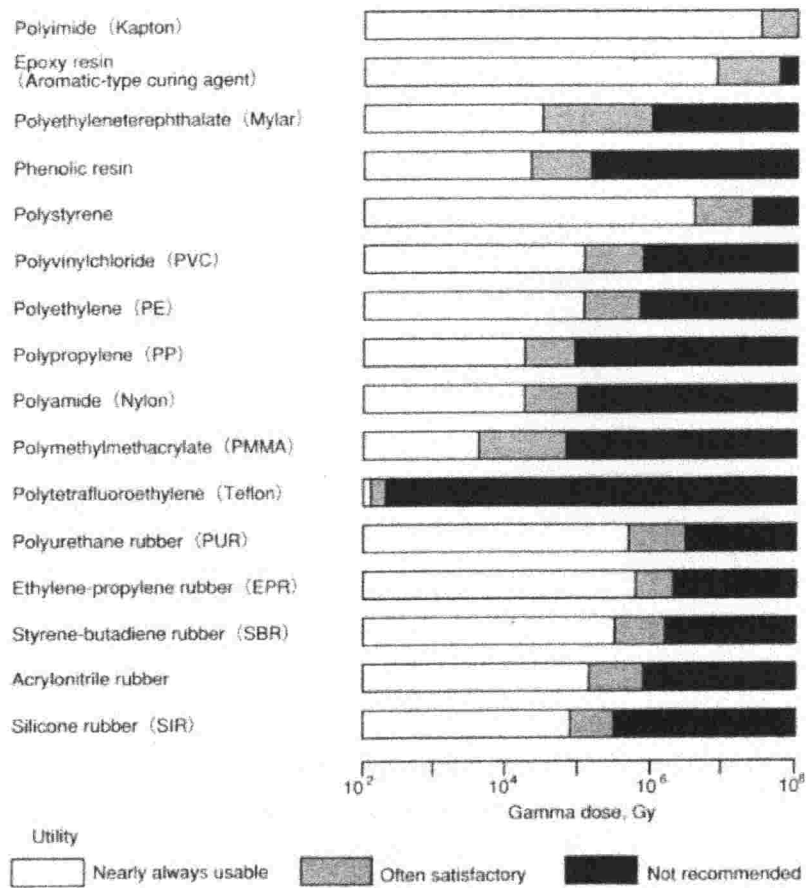


図 4 - 1 代表的高分子の耐放射線性

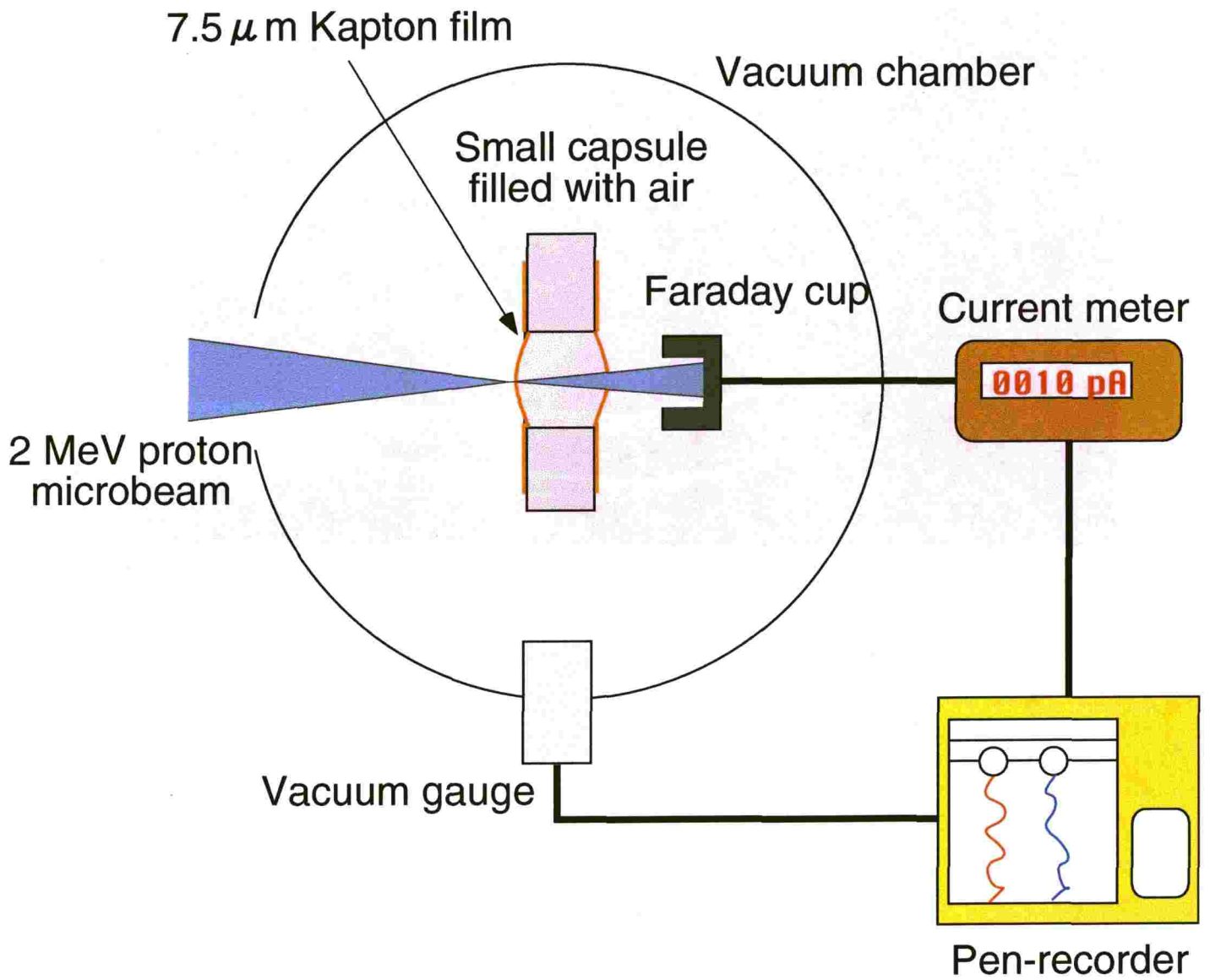
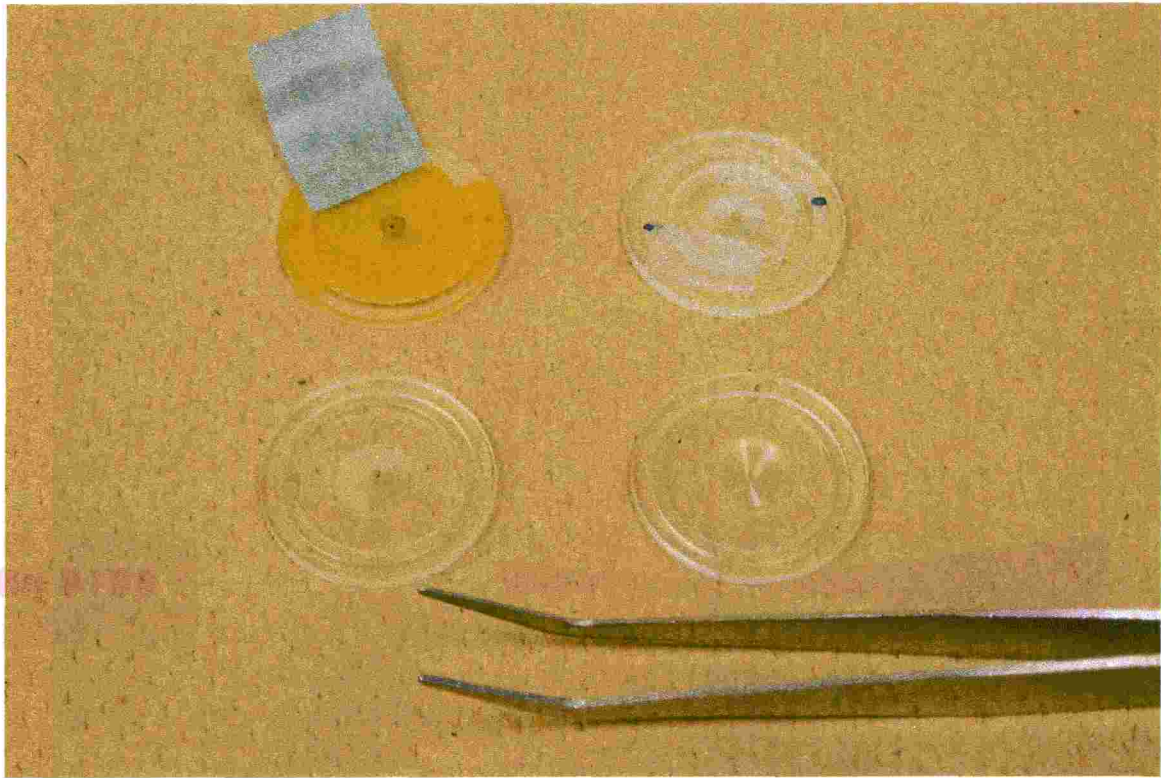
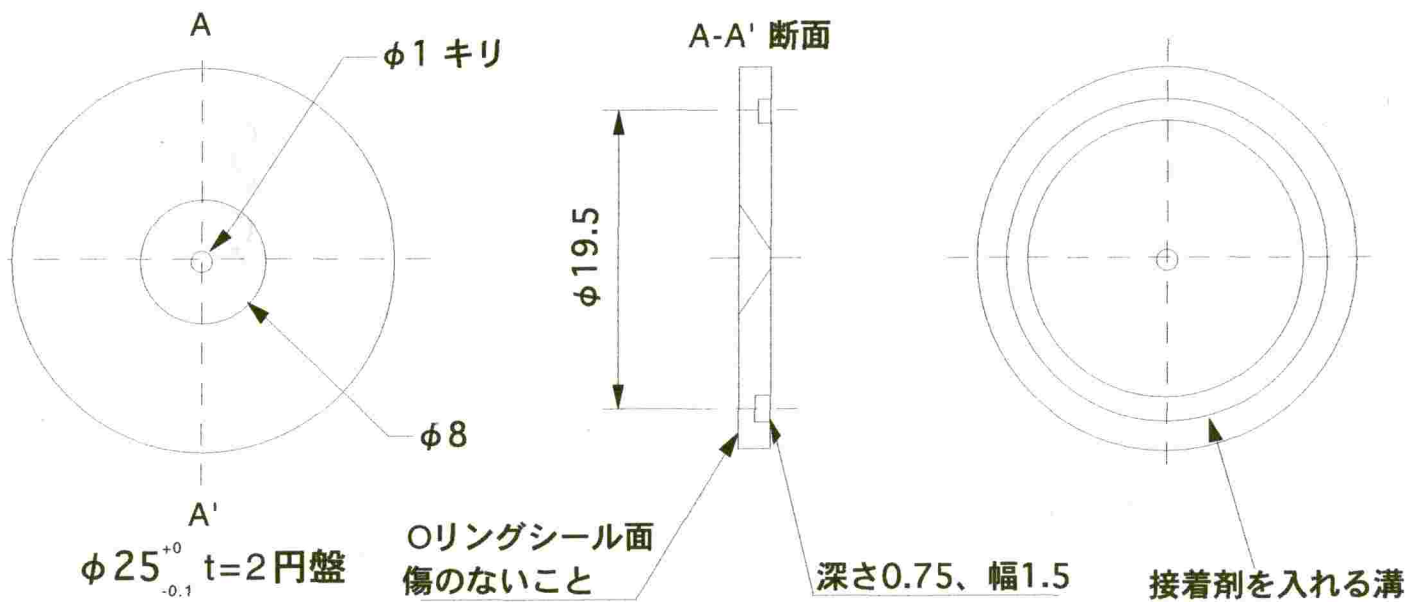


図4-2 プロトンマイクロビーム照射に対する有機薄膜の耐放射線性試験模式図



(a) 試料ホルダーの写真



(b) 試料ホルダーの寸法

図4-3 マイクロPIXE分析試料ホルダーの形状

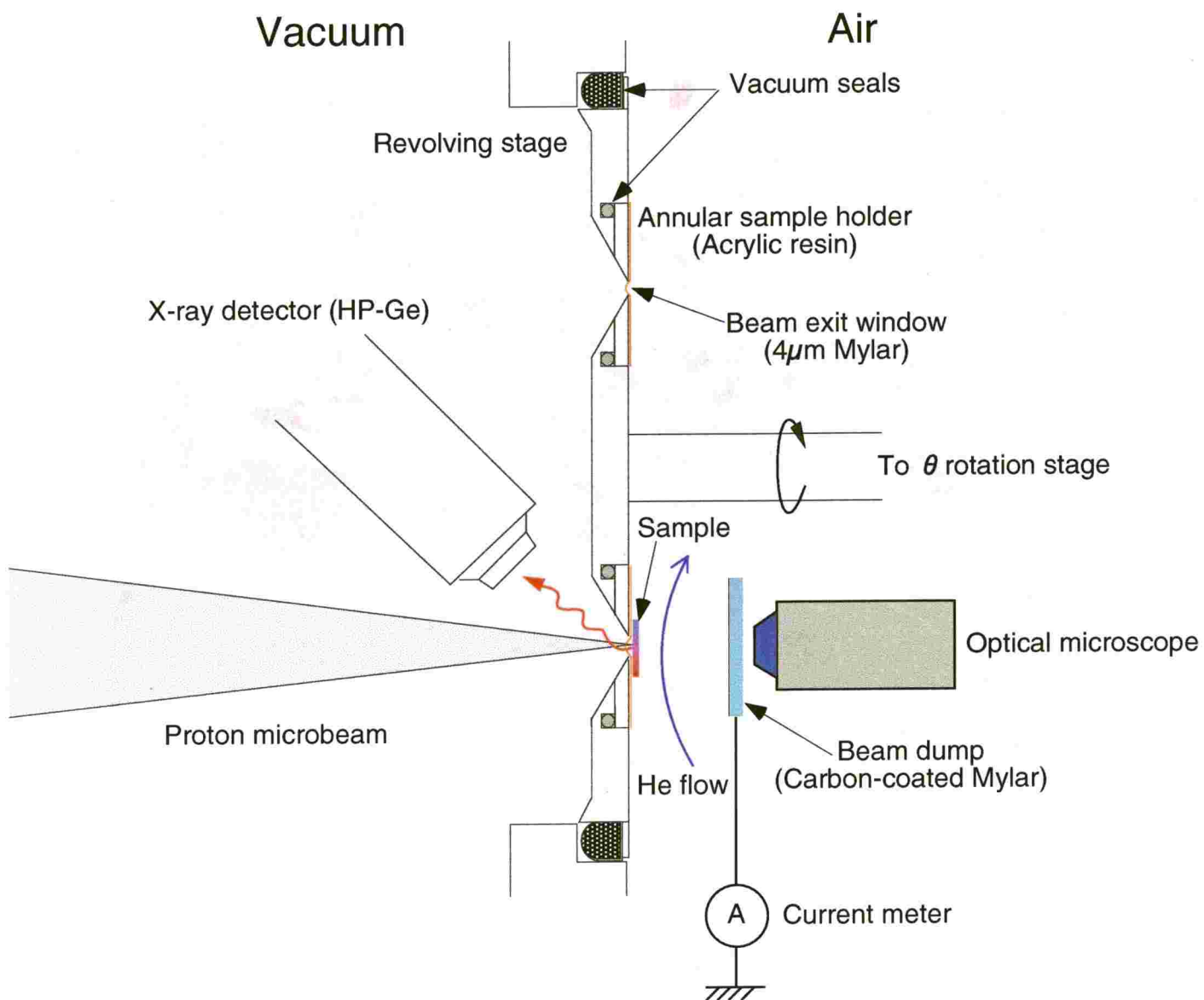


図4-4 プロトンマイクロビーム大気取り出し部断面図

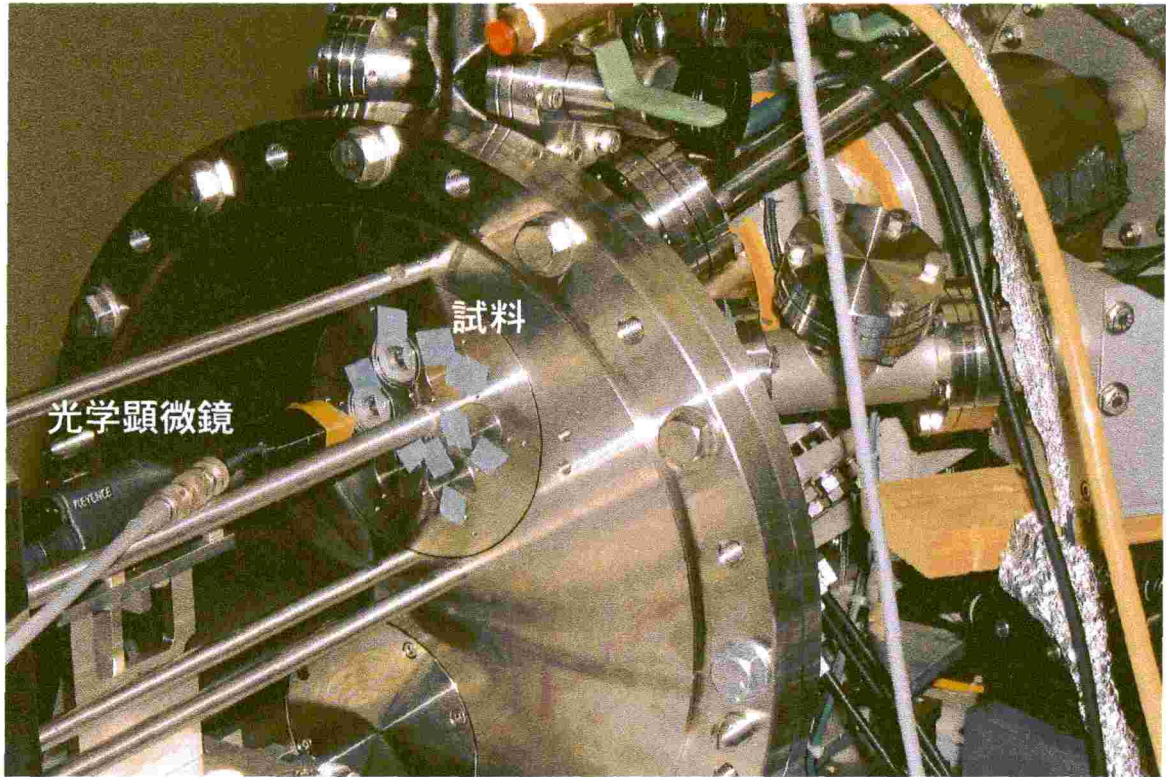
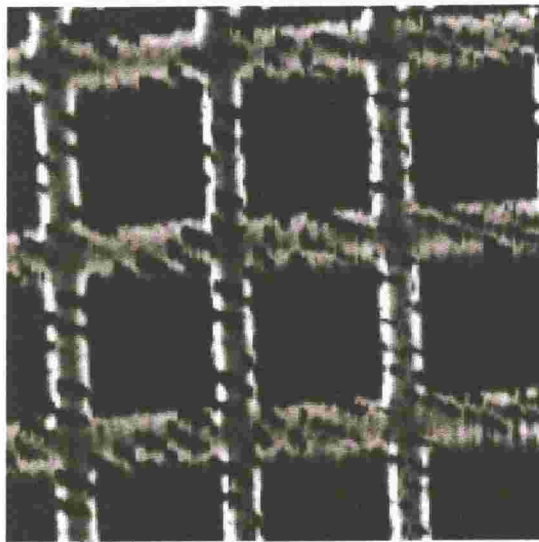


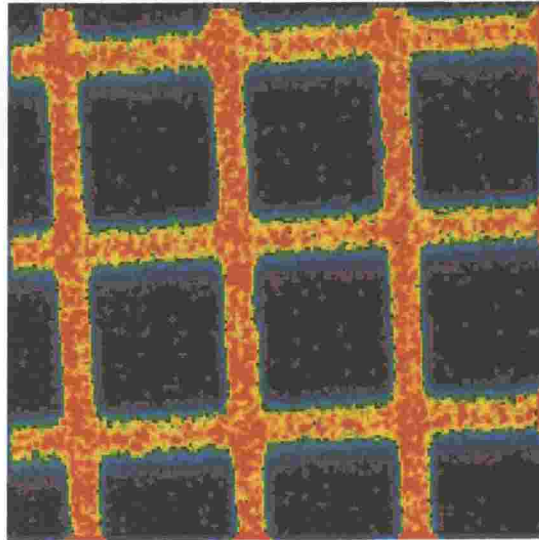
図4-5 大気照射チャンバー外観



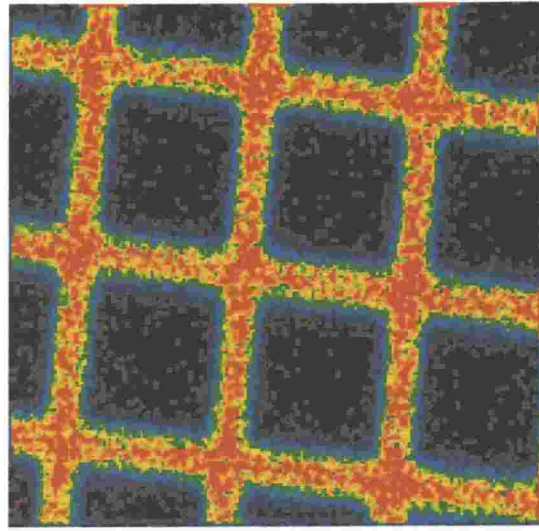


25  $\mu\text{m}$

(a) 銅製格子二次電子像



(b) 銅製格子を真空中においた場合の銅の分布



(c) 銅製格子を大気中においた場合の銅の分布

図4-6 ビーム径測定試験の結果

## 第5章 歯学応用

### 5.1 研究背景

フッ素 (F) は、歯質の耐酸性の向上などに効果があることが知られており、そのう蝕抑制効果を利用したフッ素含有の歯磨剤や洗口剤等が市販されている。また、近年は乳幼児だけでなく高齢者や Quality of Life<sup>\*5-1</sup> を考慮した有病者のう蝕予防の観点から、う蝕に罹患した歯の形態・機能回復とともにう蝕の再発予防も期待して意図的にフッ素を徐放させる歯科充填材料が発売されている。しかし、フッ素を含有している材料から、どの程度のフッ素が、どのように歯質に取り込まれればよいのか、さらにそれがどの程度う蝕抑制に効果を発揮するかは、よく判っていない。その解明の一端を担う、歯質内のフッ素量測定の研究は、従来より数多く報告されてきたが[63]、従来の測定方法は試料の破壊を伴う化学的測定法がほとんどであったため、フッ素量測定の後には歯の形態は消失してしまう。その結果、歯質内の測定部位や測定深さの規定が不正確で、得られるフッ素濃度も数 mm から、せいぜい数百  $\mu\text{m}$  の広い領域の平均であった。電子ビームによる EPMA 法を用いた、高空間分解能の局所分析も近年用いられてきているが[64]、感度の点で十分とは言えず、測定が真空雰囲気下でおこなわれるため試料の乾燥を伴い、さらに試料表面への導体蒸着処理が必要なため人工的要因が試料に加味される。また、表面の汚れに非常に敏感であり、試料の調整には細心の注意が必要とされるなど、不都合な点が多い。

これに対し、イオンマイクロビームを用いた核反応法による分析では、以下のような優れた特徴を持つ。

- 大気中で測定できるため、生体内に近い状態で分析を行うことが可能であり、また試料の取り扱いも容易である。
- フッ素濃度の測定は核反応法で行うが、核反応は特定のエネルギーで共鳴により断面積が増大する。このため、この共鳴のエネルギーよりも十分大きなエネルギーで入射イオンを試料に打ち込めば、表面よりも内部での反応が支配的になり、試料表面の汚れによる不確かさを低減でき、より高精度の分析が可能となる。
- 歯質に高速のイオンを照射すると、その主成分であるカルシウム (Ca) から特性 X 線が放出される。この X 線を測定することにより、歯質の形状を正確に計測する事が可能であり、歯質中のフッ素濃度を歯質形状と正確に関連づけて測定することができる。

などの他の手法にはない利点がある。

これらの特徴を活かして、歯質中のフッ素の濃度分布と、そのう蝕抑制に対する有効性を詳細に検討するため、歯質中のフッ素濃度を高感度・高空間

分解能で分析できるシステムの開発を行った。本研究は、大阪大学歯学部付属病院・大学院理学研究科との共同研究の成果である。

Quality of Life \*<sup>5-1</sup> 「生活の質」と訳され、医療全般に通じる課題として重視されてきている。即ち、病気を治せばよし、延命できればよし、とする考えから、患者の身体的、社会的さらに精神的な機能をできるだけ高く保つことで、人間らしく生きることを追求しようとする考え方。

## 5. 2 核反応法によるフッ素分析

フッ素の特性X線のエネルギーは680 eVと低く、また歯質の主成分であるリン灰石（Apatite）中のカルシウムやリン（P）からの特性X線が非常に強いため、エネルギー分散型のX線検出器を用いたPIXE法では、フッ素の分析を行うことは困難である。これに対し、核反応を利用して歯質や骨質中のフッ素分析が行われ[65]、バックグラウンドが少なく、高感度でフッ素を分析できることが示された。核反応は、原子核が他の粒子の衝撃によって励起されたり、別種の原子核に変わる現象であり、人工的には1919年 Rutherford が $\alpha$ 粒子で窒素を酸素に変換させたのが最初である。

衝撃粒子にプロトンを用いて、フッ素を検出するのに適した反応は、非弾性散乱による原子核励起 $^{19}\text{F}(\text{p}, \text{p}'\gamma)^{19}\text{F}$ と、核変換を伴う $^{19}\text{F}(\text{p}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ である。前者の反応で発生する $\gamma$ 線のエネルギーは110 keVと197 keVである。他方、後者の反応では、6130 keV、6916 keV、7177 keVと非常に高いエネルギーの $\gamma$ 線が発生する[66]。そこで、 $\gamma$ 線が試料内で吸収されることを考慮する必要がなく、バックグラウンドの少ない、後者の $^{19}\text{F}(\text{p}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ 反応を利用することにした。

## 5. 3 歯質へのフッ素取り込み量の定量化

歯質中のフッ素濃度分布を測定するためには、核反応による $\gamma$ 線とPIXEによるX線の同時測定を行い、歯質の形状とフッ素の濃度分布を関連づける必要がある。また、定量化のためには標準試料との比較と照射電荷量の計測、歯科材料から歯質へのフッ素の取り込みを評価するためには、その境界面を正確に判別する必要がある。ここでは、これらの事柄に関して以下に述べる。

### 5. 3. 1 $\gamma$ 線の測定

測定対象とする $\gamma$ 線のエネルギーが高いため、この領域ではバックグラウンドが少なく、検出器のエネルギー分解能はあまり問題にはならない。そこで、

核反応により発生した $\gamma$ 線を効率よく検出するためには、大型のシンチレーション検出器を試料の出来るだけ側に置いて測定することが望ましい。このための検出器として、幾何学的に無理なく試料の真後ろに設置できる、4インチNaI検出器を採用した。検出器を設置するために、光学顕微鏡を直線駆動ステージから取りはずして、その代わりに直線駆動ステージ上に設置した。試料交換を行う場合には検出器を試料より遠ざけ、測定を行う際には検出器を試料にできるだけ近づける。これにより、非常に大きな立体角 ( $> \pi \text{ sr}$ ) で試料を望むことが可能である[55]。図5-1にシンチレーション検出器を設置した状態の写真を示す。

信号処理に関しては、X線検出と同様、NaI検出器の光電子増倍管からの信号を前置増幅器、主増幅器で数V程度の電圧パルスに変換して、前述のマルチパラメータ計測システムでX線の信号とは独立に計測を行う。 $\gamma$ 線スペクトル上において、 $^{19}\text{F}(p, \alpha \gamma)^{16}\text{O}$ 反応で発生した $\gamma$ 線にROIを設定することで、フッ素の二次元分布を得ることが出来る。この際、バックグラウンドが少ないため、 $\gamma$ 線の全光電ピークだけでなくコンプトン成分までを含めることが可能である。また、X線検出と $\gamma$ 線検出のイベントは、データ収集系内では、それぞれ独立したデータとして扱われ、ファイルも別々に保存される。

### 5. 3. 2 ビーム照射量の測定

歯質試料は照射粒子の飛程よりも厚く、絶縁体である。このため直接ビーム電流を測定して、照射電荷量を評価することが出来ない。そこで、ビームを定期的にチョッピングして、照射電荷量を間接的に測定する新しい手法を開発した[67]。その方法は、測定部位のすぐ横に貼り付けた $20 \mu\text{m}$ 厚の銅製の薄膜にビームを定期的に照射、銅のK-X線を測定してこのカウント値を照射電荷量に校正する。ビームチョッピングの周期と間隔は、30秒毎に3秒である。図5-2にビームチョッピングによる照射電荷量測定の模式図を示す。

データ収集系では、チョッピングした際のイベントを見分けるために、チョッピングを制御する電圧信号も同時に読み込む。この値が設定値以上であれば、チョッピング時のイベントと認識して処理を行う。水平方向の座標を指示するデータには、使用していない上位4bit内の1bitをタグbitとして使用することにして、チョッピングイベントと通常のイベントを見分ける。チョッピングイベントは、データ収集系のエネルギースペクトル上では黄色のスペクトルで表示され、ROIのカウント数も別途表示される。

### 5. 3. 3 試料と分析条件

試料はヒト抜去臼歯であり、その側面に規格窩洞形成器を用いてV級の窩洞を生成した。窩洞の大きさは、近遠心方向に約2 mm、歯軸方向に約1.5 mmの楕円形で、深さ0.5 mm～1.5 mmである。この窩洞にフッ素塗布材やフッ素徐放性材料等による処理を施し、37°Cの生理食塩水中に一ヶ月間保存した後、窩洞の中央で歯軸方向に半切し、切断面をフッ素濃度測定面とする。図5-3に分析に用いた試料の写真を示す。

定量分析を行うための標準試料は、水酸リン灰石（Hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）とフッ素リン灰石（Fluoroapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ）の混合物で、フッ素リン灰石の濃度が、0%、10%、50%、100%の4種類で検量線の作成を行った。図5-4にプロトン照射による標準試料からの $\gamma$ 線スペクトルを、図5-5に検量線の例を示す。

$^{19}\text{F}$  ( $p, \alpha\gamma$ )  $^{16}\text{O}$ 反応は、入射プロトンのエネルギーに対して、1.36 MeVに共鳴があり、300 mbと反応断面積が大きくなる[66]。そこで衝撃粒子として、1.7 MeVのプロトンを用いた。ビーム電流としては、試料上で数百 pA程度で、通常のマイクロPIXE実験よりも数倍多い電流を照射している。この分析条件では、100 ppm程度のフッ素を検出することが可能である。X線検出器は、試料から遠ざけ通常のマイクロPIXE実験における立体角の百分の一程度にして、歯質の主成分であるカルシウムやリンからの多量の特異X線で、検出器が飽和しないようにしている。図5-6に測定中のビーム走査ウインドウを示す。

### 5. 3. 4 画像解析による取り込み量の評価

特性X線の計測から得られたカルシウムの分布は、歯質の形状を正確に反映していると考えられる。そこで歯質へのフッ素取り込み量は、この分布を基準に評価することにする。しかしながら、歯科材料から歯質へのフッ素の浸透という観点で比較するためには、フッ素濃度を一次元で評価する必要がある。そこで、歯質と歯科材料の境界を基準線とし、この基準線からの距離の関数として、フッ素の濃度を求め、その移行量を定量的に評価する。このため、カルシウムの二次元分布を画像として扱い、デジタル画像解析技術を利用して、歯質と歯科材料の境界を判別することにした[55]。このために用いた手順を以下に示す。

1) 二次元分布上で平滑化を行い、分布の統計的なばらつきを小さくする。

二次元の画像に対する平滑化も、原理的にはアナログフィルターであるローパスフィルターによる高周波雑音の除去として考えられる。表5-1に平滑化に使用した重み関数を行列の形式で示す。また、図5-7に平滑化前後の

分布とその度数分布を示す。

2) カウント値対画素数の度数分布上で、適当な閾値を設定して、画像を二値化する。

度数分布上では、その分布が、歯質のある場所とない場所に相当する二つの山に分かれるため、容易に閾値を設定できる。この閾値を境にして、分布を真と偽の二値に変換する。

3) 必要があれば、二値化した画像に対して画素の補間を行い、境界線を判別する。

閾値の設定が高すぎたりすると、二値化が適切に行われず、値が不適当な画素が存在する場合がある。そこで、その画素を埋めるために補間を行う。また、歯質と歯科材料の境界線を判別するためには、二値化した二次元分布の四辺を調べ、すべて真値で埋まっている辺を基底として、対面の方向に遡り真値が切れる座標を境界線と判断する。

図5-8に、フッ素徐放性歯科材料を充填した歯質試料における、カルシウムとフッ素の分布、その境界と境界からの距離に対するカルシウムとフッ素の濃度を一次元分布で示す。また、比較のために図5-9に未処理の歯質試料におけるフッ素の測定結果を示す。

表5-1 画像の平滑化に使用した重み関数

0.0014	0.0041	0.0082	0.0096	0.0082	0.0041	0.0014
0.0041	0.0123	0.0247	0.0288	0.0247	0.0123	0.0041
0.0082	0.0247	0.0494	0.0576	0.0494	0.0247	0.0082
0.0096	0.0288	0.0576	0.0672	0.0576	0.0288	0.0096
0.0082	0.0247	0.0494	0.0576	0.0494	0.0247	0.0082
0.0041	0.0123	0.0247	0.0288	0.0247	0.0123	0.0041
0.0014	0.0041	0.0082	0.0096	0.0082	0.0041	0.0014

#### 5.4 成果とその意義

本手法では先に述べたとおり、測定部位が確定でき、試料に何ら処理を行わず大気中においてミクロ領域でのフッ素分布の定量測定を非破壊で行えることが、従来法と異なる大きな特徴である。このため、エナメル質より水分や有機成分が多く、今まで測定が困難であった象牙質でのフッ素分布も生体に近

い状態を保ったまま、高精度で測定できるようになった。また歯に充填された状態でのフッ素含有歯科材料中のフッ素分布も歯質と同時に計測が可能であり、歯科材料から歯質へのフッ素の移行などを微視的に観測でき、より臨床に近いフッ素の動態解明の糸口になると思われる。さらにフッ素徐放性歯科材料の場合、同じ試料を長期にわたり再測定可能なため、試料内でのフッ素の経時的動態も観察可能となり、より有効なフッ素含有材料の開発に寄与できる。

歯科界ではフッ素の研究は古くから行われているにもかかわらず、う蝕予防に有効なフッ素の定量的なデータは詳細に得られていないのが実情であり、Evidence Based Medicine \*<sup>5-2</sup>といわれる昨今、データに基づいたフッ素の歯科での役割解明に、この測定法の確立は大きな意味がある。

現在、厚生労働省と日本歯科医師会は協調して、80歳で20本の歯（健康人の歯数は28本から32本）が残っていることを目標とした、8020運動を展開しているが、1999年度の厚生労働省歯科疾患実態調査によれば、70～74歳では12～13本の歯しか残っていない。歯科医療界の悲願である8020運動達成のためには、歯科二大疾患の一つであるう蝕に対する、より効果的な予防法の確立が望まれている。本手法は、歯質中のフッ素を観測する新たな目を提供するものであり、治療用の歯科材料の開発だけでなく、将来において各地に測定システムを整えば、フッ素の疫学的研究にも用いることができると考えられる。例えばフッ素含有歯磨剤や洗口剤あるいは水道水へのフッ素添加の有用性などの評価についても、現在はDMFT指数\*<sup>5-3</sup>を指標に評価されているが、そのときの歯質でのフッ素分布との関連は不明であり、この測定法を用いて各地域で抜去された歯でのフッ素分布の測定を併用すれば、フッ素の抗う蝕効果の解明に寄与でき、効果的な予防法を開発を行うことが可能になる。

Evidence Based Medicine \*<sup>5-2</sup> 直訳すると「根拠に基づく医療」になるが、通常省略して「EBM」とも言われる。医療を行う際、様々な病気の診断や治療方針に対して、カンや経験だけでなく、妥当性、信頼性の高い根拠(Evidence)を元にして、それが正しいかを評価しながら医療を進めること。1980年代から言われており、最近はこのような方針でないといけない風潮であるが、はっきりと確立したものではない。

DMFT 指数\*<sup>5-3</sup> 永久歯の虫歯経験を表す指標で、集団における永久歯列の虫歯にかかっている状態を知るために用いられる。集団一人平均 DMF 歯数と同じ。D, M, F, Tは、それぞれ、  
D: Decayed teeth, 治療していない虫歯の歯

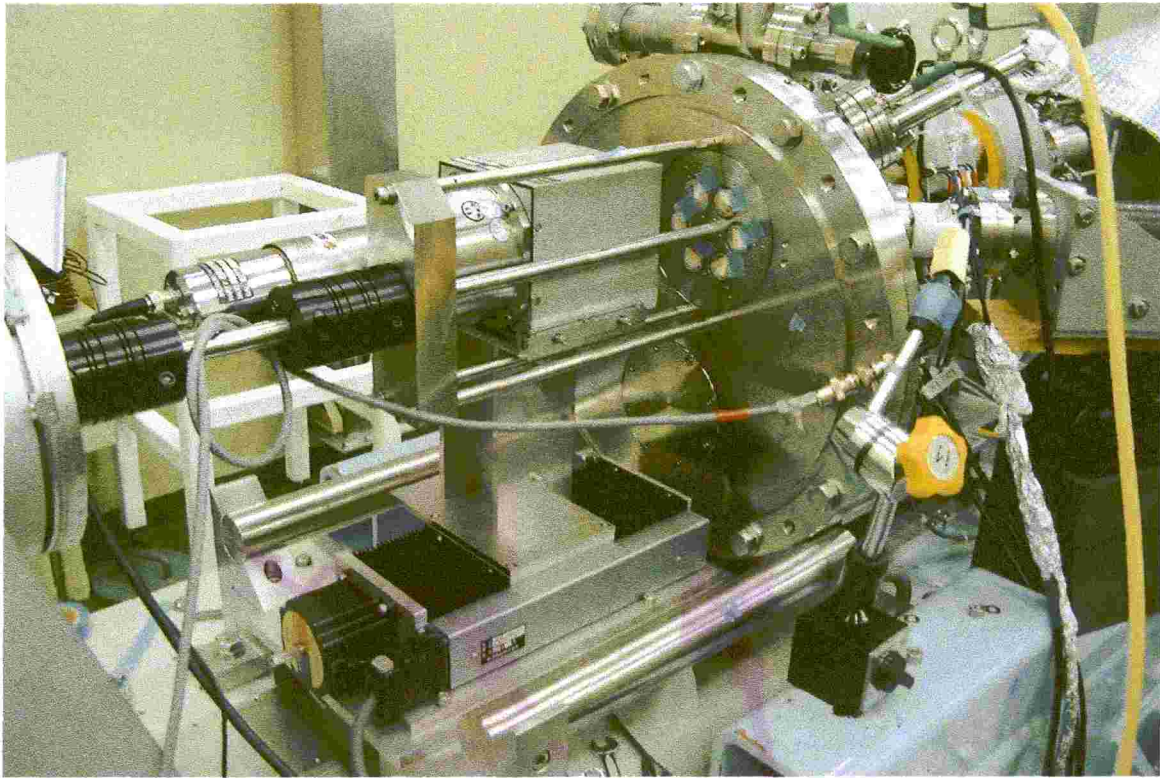
M: Missing teeth, う蝕で抜歯された歯

F: Filling teeth, 治療してある歯

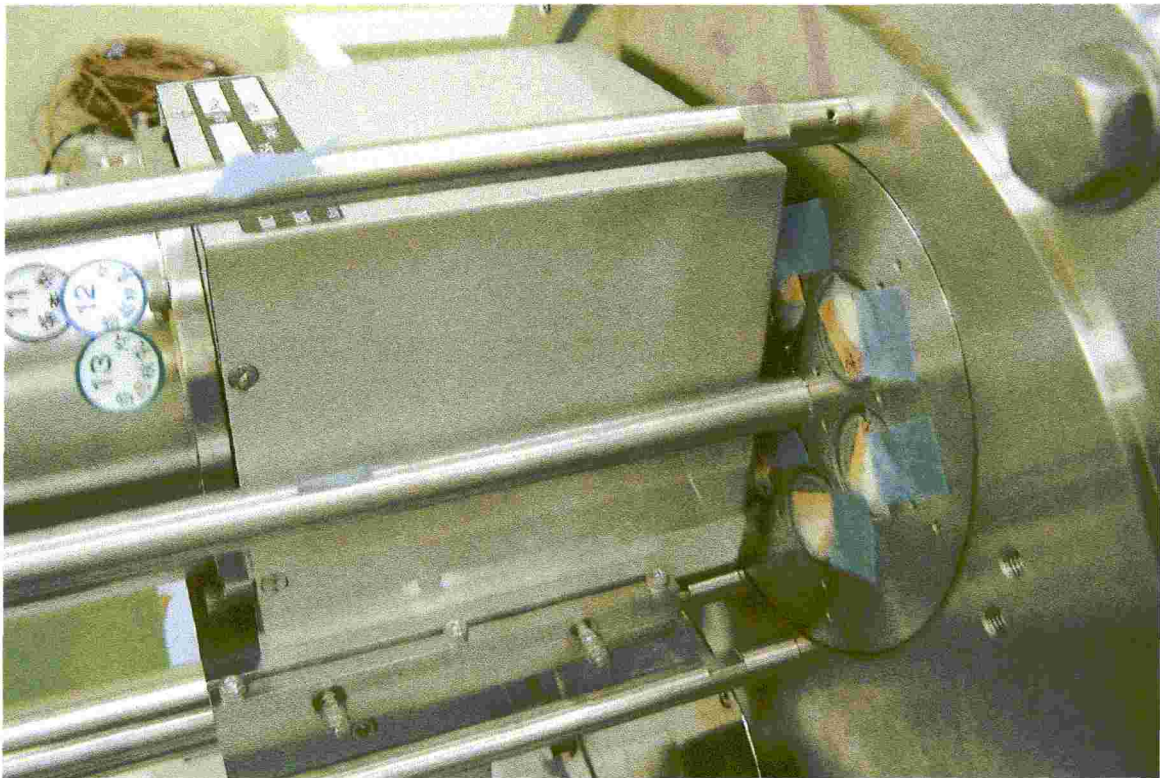
T: permanent Tooth, 永久歯

の略を示す。D, M, F に相当する歯の診査を行い、その数（指数）を算出。被験者全員の DMF 歯の合計を被験者数で除したもの。なお、乳歯には小文字が用いられ dmf または def（e は抜く必要がある歯；extraction）あるいは df などとして表現される。





(a) 4インチNaI検出器を設置した状態



(b) NaI検出器を試料に近づけた状態

図5-1 核反応分析を行うためシンチレーション検出器を設置した状態

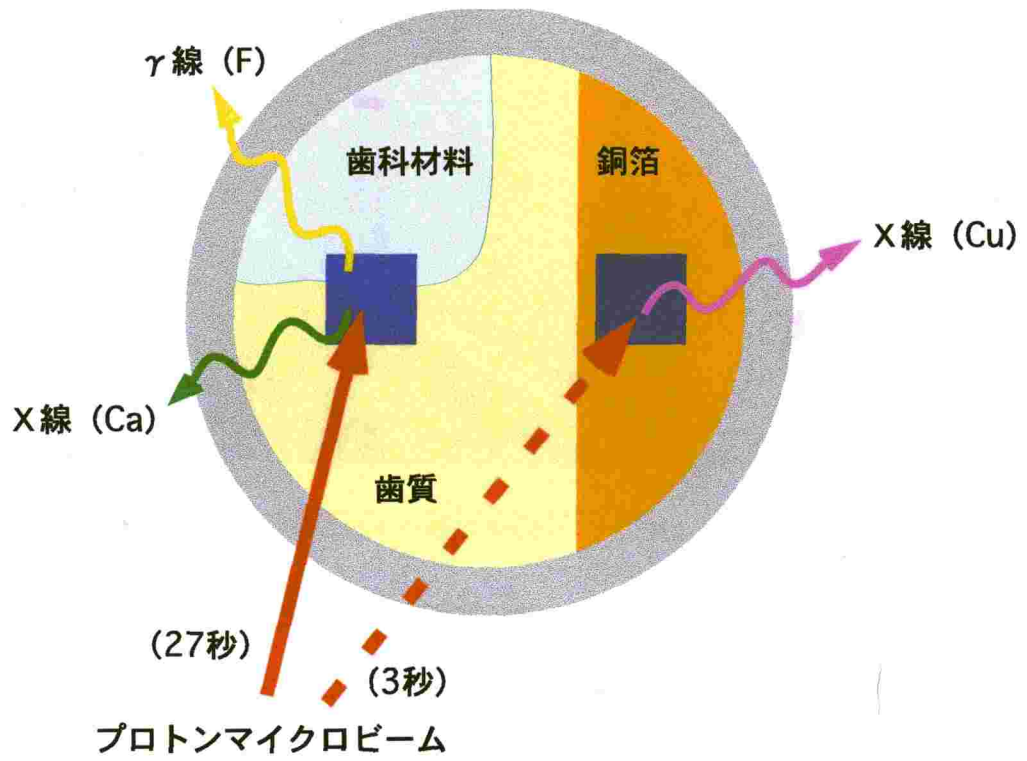
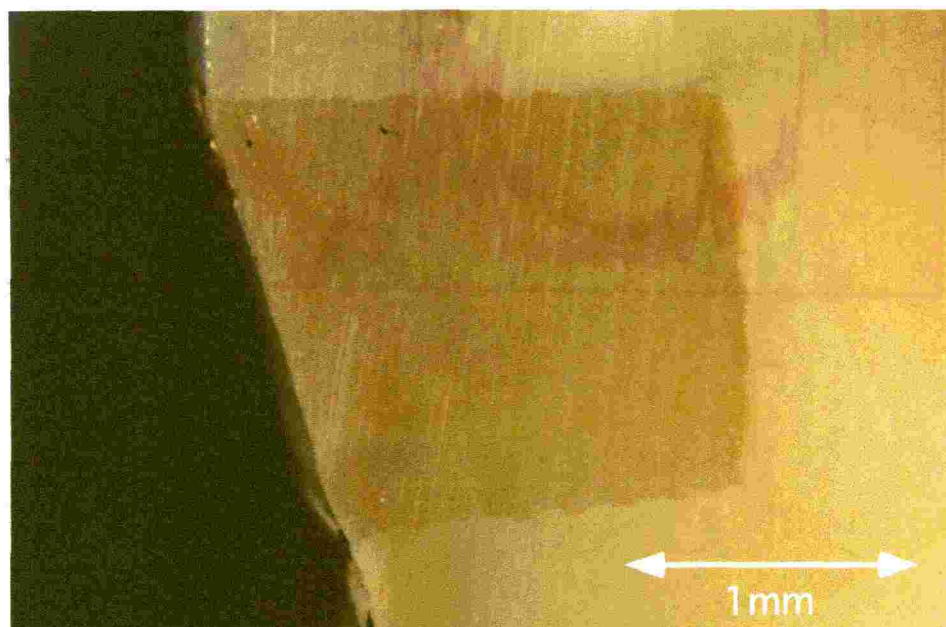


図5-2 ビームチョッピングによる電荷量測定の様式図



(a) 歯質試料の断面写真



(b) 歯科材料充填部拡大写真

図5-3 半切りした歯質試料の写真

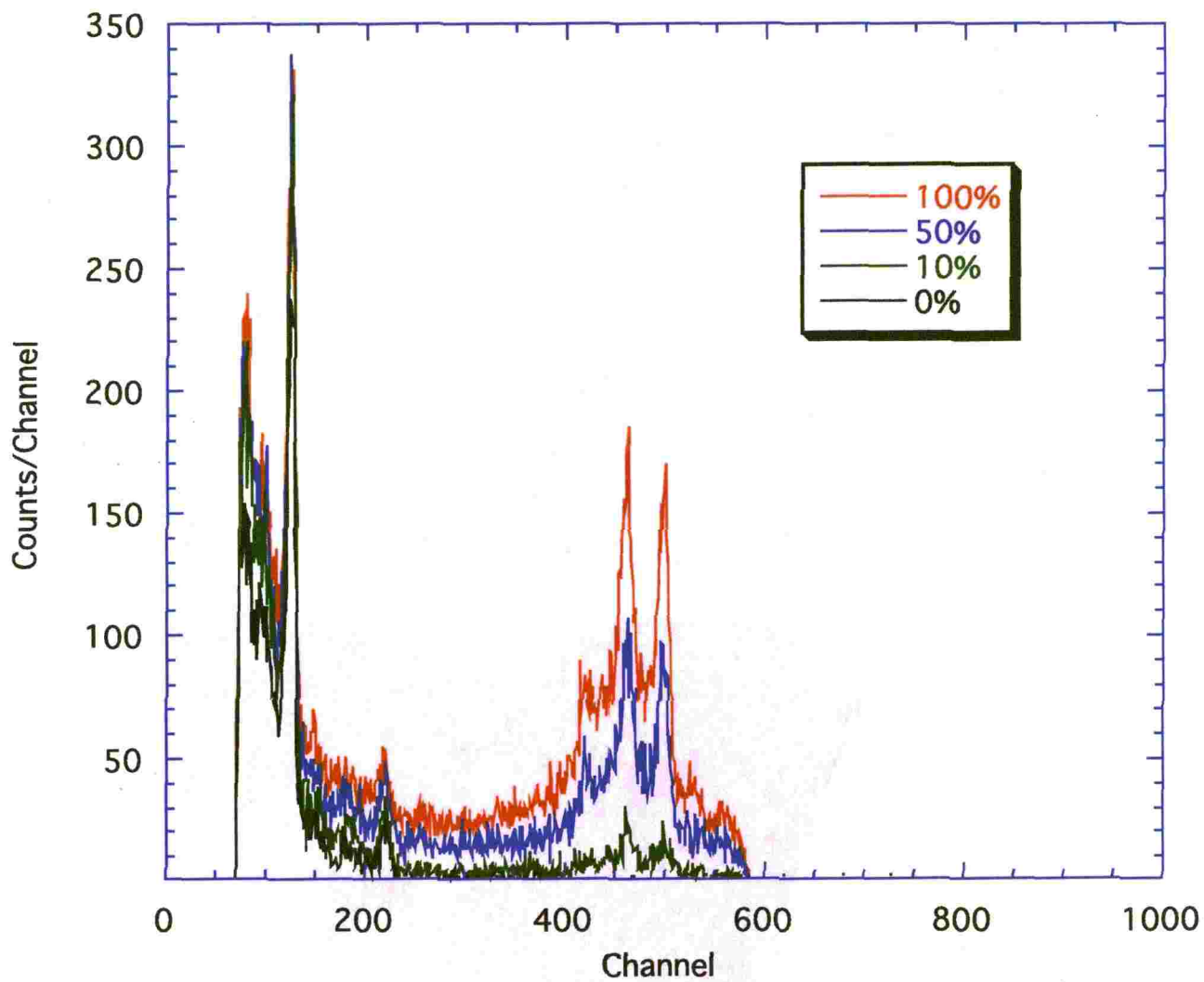


図5-4 標準試料に1. 7 MeVプロトンを照射した際の $\gamma$ 線スペクトル

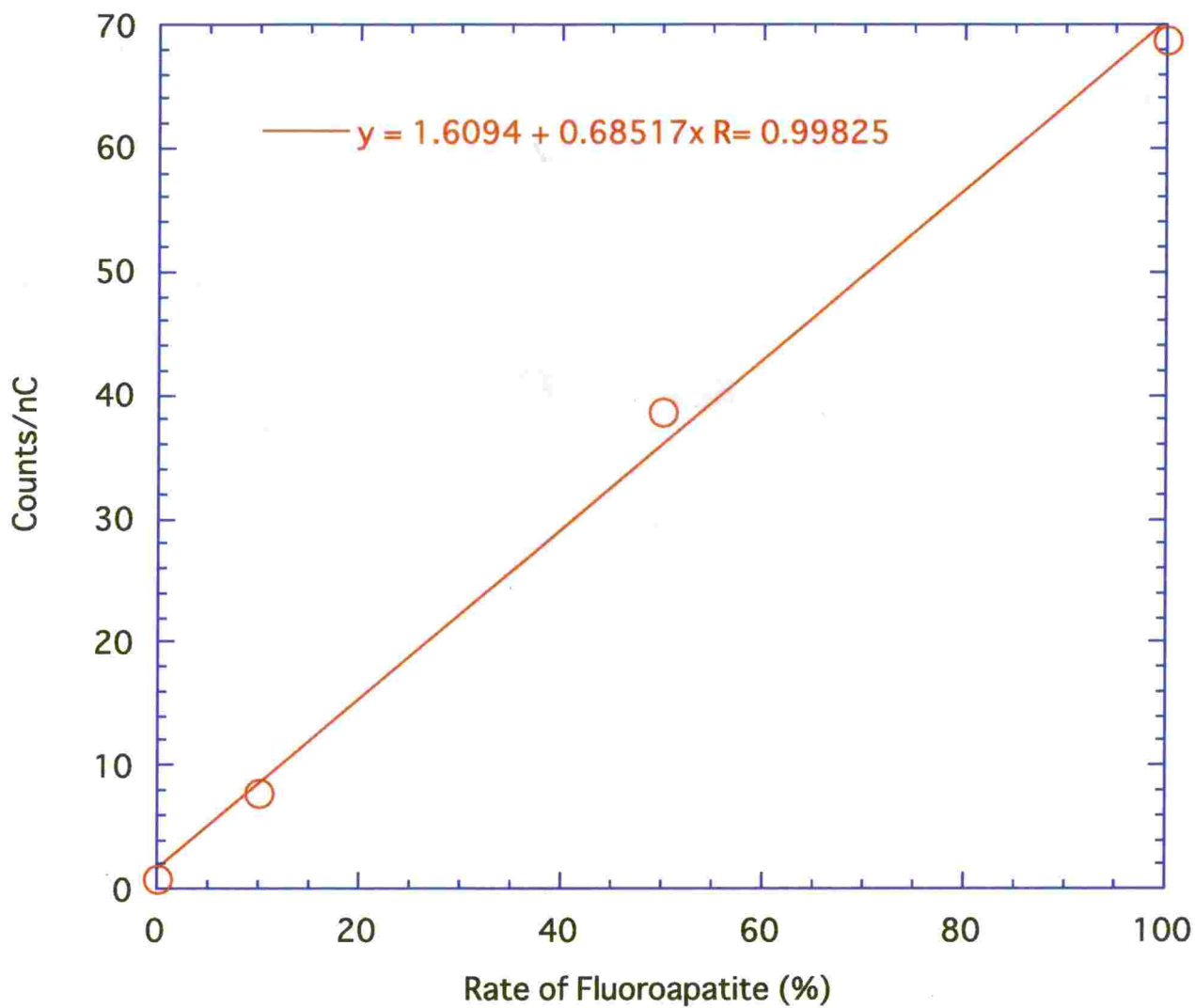


図5-5 標準試料によるフッ素の検量線

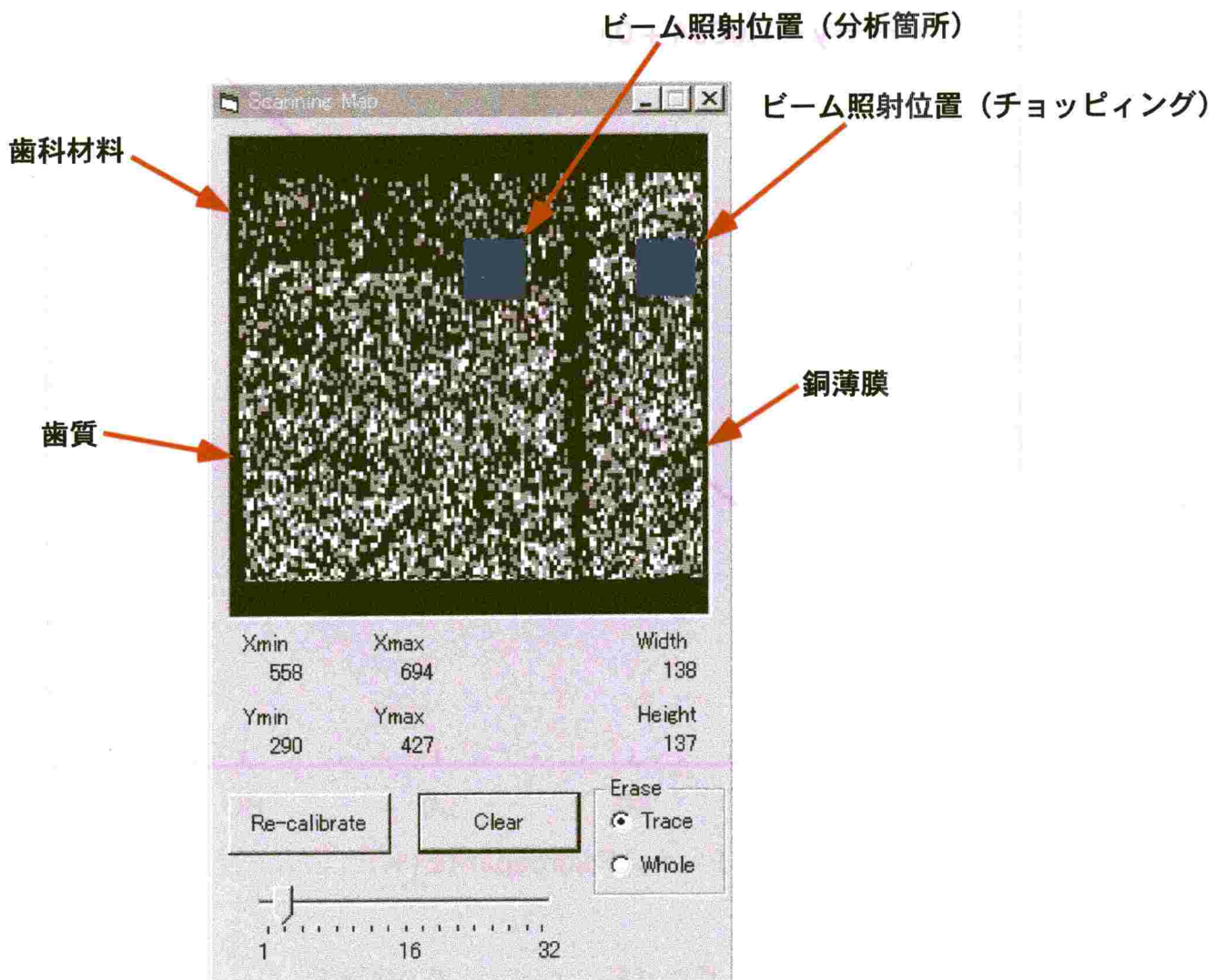
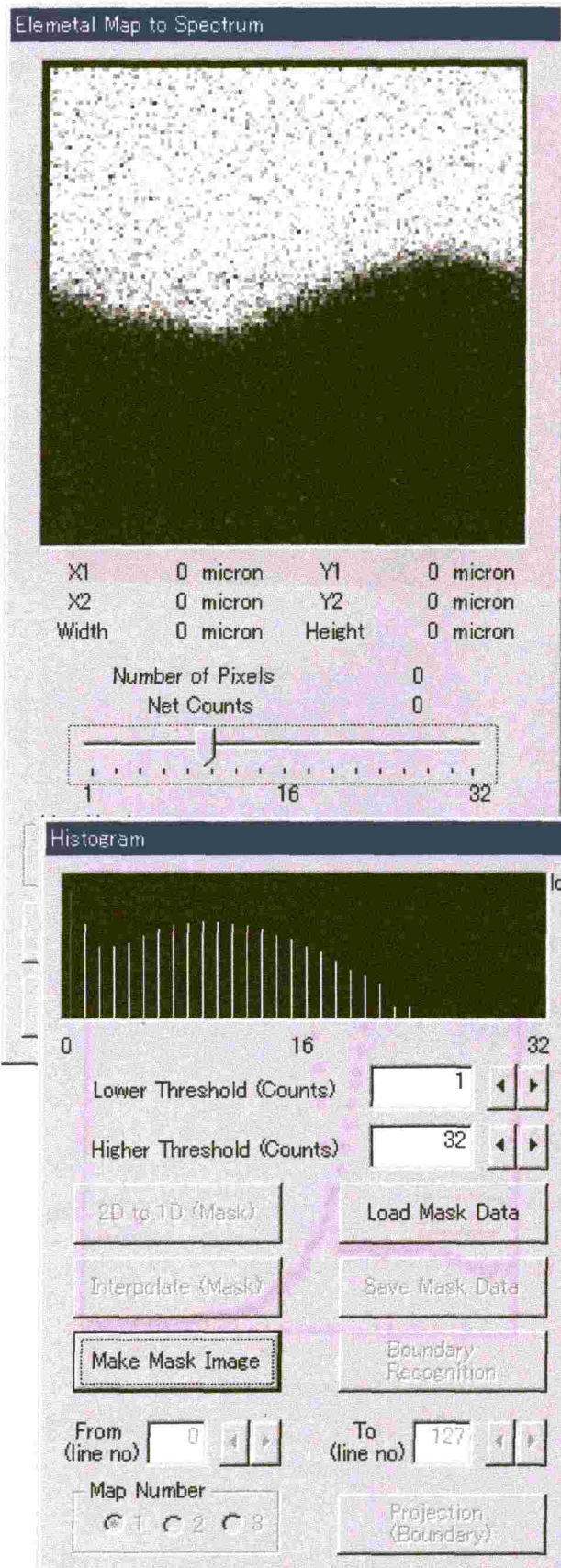
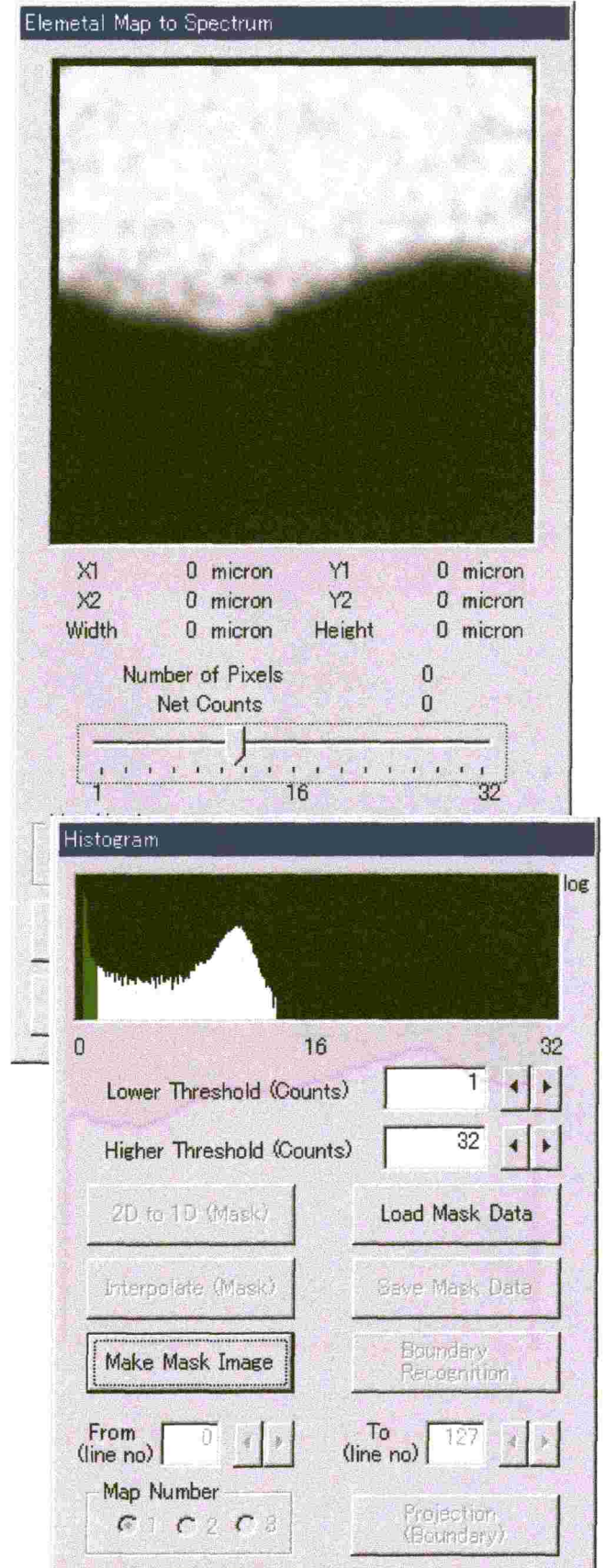


図5-6 歯質分析中のビーム走査ウインドウ画面

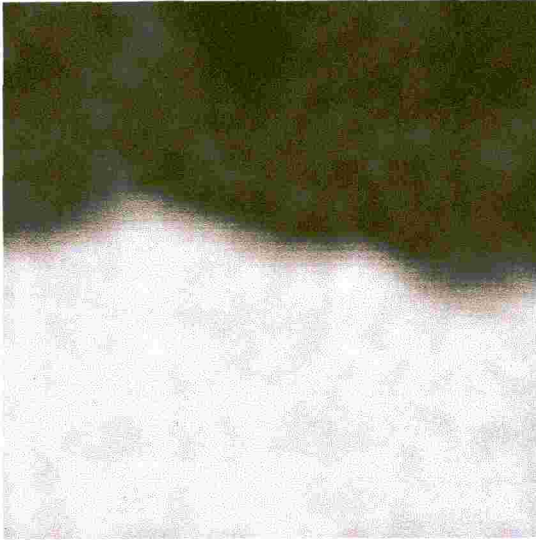


(a) 平滑化前



(b) 平滑化後

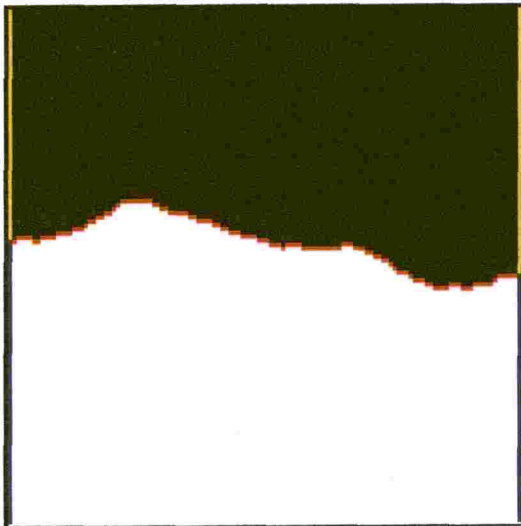
図5-7 平滑化前後における歯質試料のカルシウム分布とその度数分布



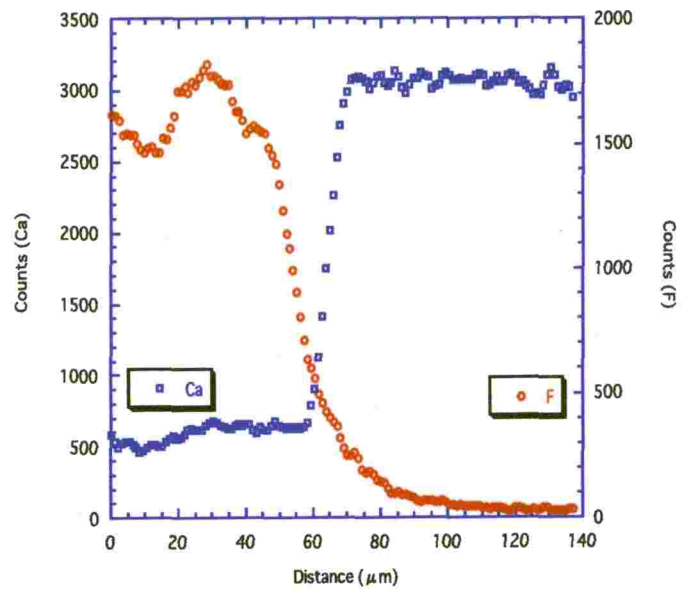
(a) カルシウムの分布



(b) フッ素の分布



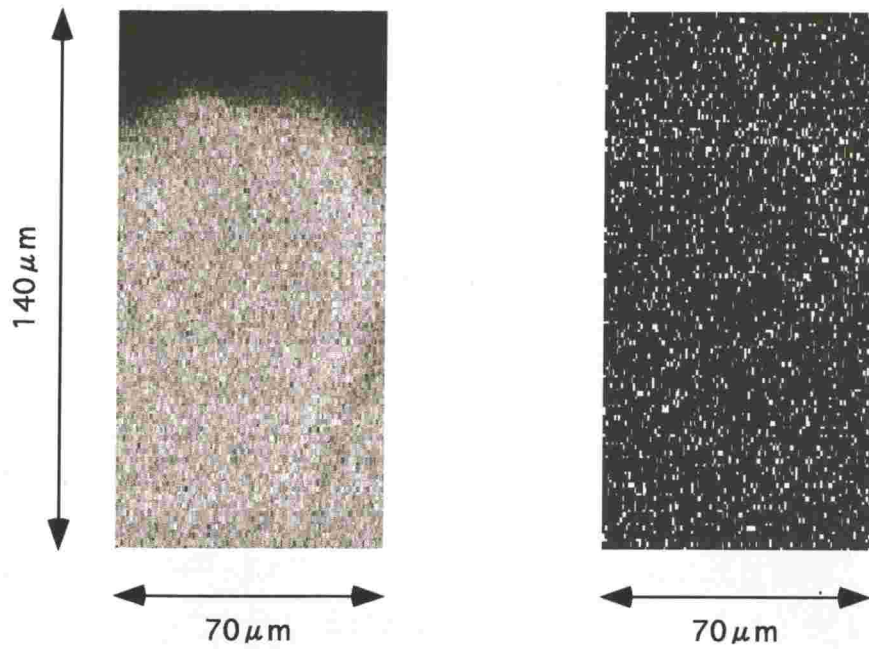
(c) 二値化したカルシウムの分布



(d) カルシウムとフッ素の一元分布

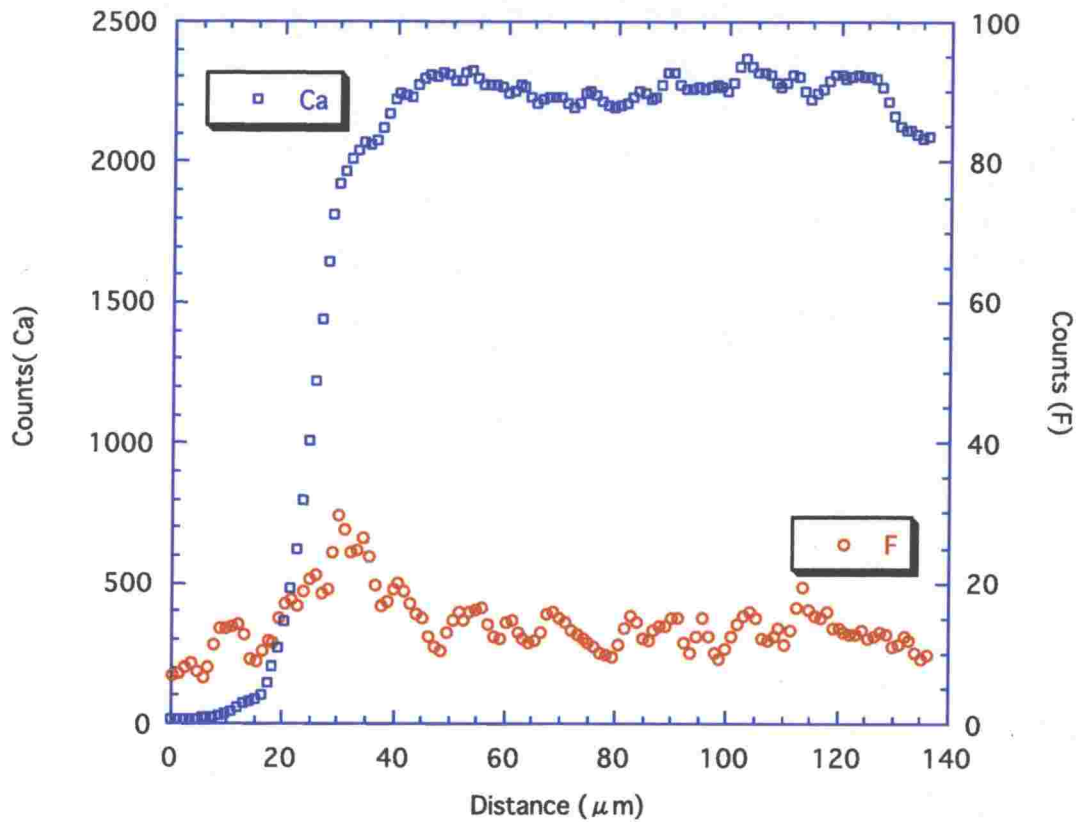
図5-8 フッ素徐放性歯科材料を充填した歯質試料のカルシウムとフッ素の分布





(a) カルシウムの分布

(b) フッ素の分布



(c) 垂直軸に投影した元素の一次元分布

図5-9 未処理の歯質試料におけるカルシウムとフッ素の分布

## 第6章 その他の応用

この章では、マイクロPIXE分析の応用例として、歯学以外の分野での応用研究を紹介する。医学・生物学分野での応用は東北大学と岩手医科大学、また地球科学分野では日本原子力研究所東海研究所、環境科学分野は京都大学との共同研究の成果である。

### 6.1 医学・生物学応用

医療における薬剤投与において、その薬剤が有効に細胞内に取り込まれているかどうかは重要な関心事項である。また、外的・内的な要因による細胞内や細胞間の分子を介した情報の伝達などを可視化するために、従来より、蛍光顕微鏡による観察や放射性同位元素（Radioactive Isotope, R I）を用いたオートラジオグラフィなどが、利用されてきた[68]。しかしながら、前者においては、分析感度の問題や蛍光試薬による試料への二次的影響などの問題がある。また後者では、放射する $\beta$ 線のエネルギーが低い三重水素（Tritium,  $^3\text{H}$ ）を用いても、その空間分解能は数 $\mu\text{m}$ 程度であり、さらにR Iを使用するため、試料の調製には細心の注意を要し、非密封線源を使用するための施設・法律上の問題がある。これに対し、イオンマイクロビームを用いる方法は、ビーム径に相当する空間分解能で試料中の元素分布を直接分析するため、同時に複数の元素を高空間分解能・高感度で分析できる利点がある。生体試料は、水素、炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）などの有機物が主成分であるが、これらの軽元素からの特性X線はエネルギーが低く、通常のPIXE分析においては感度がほとんどない。このことは逆に、主要元素からのバックグラウンドX線が少なく、生体内の微量な金属元素等を測定するのに適していることになる。また生体試料の分析においては、入射プロトンのエネルギーが4 MeV以上ではこれら軽元素との核反応による $\gamma$ 線の発生が無視できなくなる。このため、3 MeV程度のエネルギーがPIXE分析には適当である[38]。

実際、マイクロPIXE法は生体試料の分析によく利用されている[69]。しかしながら、従来までは真空中で照射を行っていたため、試料を完全に乾燥する必要があり、乾燥過程での元素の散逸、試料が「するめ」のように反り返るなどの著しい変形、などの問題があった。今回、大気雰囲気下での照射が可能になったことにより、これらの問題を避け、生体内に近い状態を保ったまま分析できる可能性が拓けた。本装置を用いて、細胞への薬剤の取り込みを定量的に捉えることや、生体への放射線照射評価に重要な細胞の自発的な死であるアポトーシス機構の解明を目的とした研究を行っている。

### 6. 1. 1 試料と分析結果

細胞への薬剤の取り込みを直接的に評価するため、個々の細胞内の元素分布を定量的に測定するための技術を確立する必要がある。このために、細胞分裂周期におけるDNA合成期に細胞核に選択的に取り込まれるプロモデオキシウリジン（Bromo-deoxyuridine, BrdU）を培養した牛の大動脈血管内皮細胞（Bovine Aortic Endothelial Cells, BAECs）に取り込ませ、分析を行った[70-72]。図6-1にBrdUの構造式を示す。

屠殺直後の牛から取り出した大動脈を切り出し、内皮細胞を血管から剥離させ、継代培養を行い試料とした。図6-2に培養した細胞を光学顕微鏡で観察した写真を示す。内皮細胞は静置培養下では、培養基質を一層に覆うように増殖するので、個々の細胞の元素分布を測定する場合には都合がよい。分裂速度の比較的早い細胞の典型的な細胞周期は24時間である。細胞は次の分裂に備え、DNAの複製を行う期を持つ。この期においてBrdUが選択的に核内に取り込まれる。分析に用いた試料では、BrdU投与を行う標識時間を24時間として、培養したすべての細胞にBrdUが取り込まれるようにした。また細胞の培養は、直接ポリエチレンテレフタレート膜上に行う事にした。このため細胞は膜に密着して培養される。この膜を直接ビーム取り出しの窓材として用いることが可能なため、多重散乱によるビーム径の拡がりは、ほとんど無視でき、高空間分解能の測定が可能となる。分析に用いている2.6 MeVのプロトンの飛程に比べ、細胞試料は十分に薄いと見なせるため、式(3.13)に基づいて、取り込み量の定量評価を行うことが出来る。BrdUは臭素（Br）を含むので、臭素の分布からその取り込みを評価することが出来る。図6-3にマイクロPIXE法により細胞内の元素分布を測定した結果を示す。細胞内における臭素の特性X線のカウント値から、臭素の取り込み量を評価した。取り込みの絶対量は、一つの細胞あたり $2 \sim 9 \times 10^{-13}$  g程度であり[71, 72]、このように極微量な元素の取り込みをマイクロPIXE法によって測定することが可能になった。この結果を踏まえて、癌組織の放射線治療に関する基本的知見を得るための応用研究を開始した。試料として、5~10 GyのX線照射後ヒト白血病細胞の経時的変化をマイクロPIXE法で分析して、アポトーシスへ至る過程を観察した。その結果、細胞核のカルシウム元素が増加する様子とともに、アポトーシス初期の細胞で細胞質内に鉄（Fe）元素が集積する様子を初めて観測した[73]。

大気中において1  $\mu$ mの空間分解能で生物細胞内の元素分布測定が実現したことにより、細胞への薬剤や汚染物質の取り込みとその新陳代謝との関係や細胞内・細胞間の情報伝達物質の動きを詳細かつ定量的に捉えることが可能となった。これにより、放射線照射評価に重要なアポトーシスの機構解明な

どに有力な情報が得ることが出来た[73]。また、抗がん剤の効能や細胞への物質の取り込みと疾患発病との関係を調べるため、抗癌剤を投与した生体組織切片の分析なども行っており[74]、医学・生物学分野における発展に大きく貢献できるものと期待されている。

## 6. 2 地球科学応用

有害金属やウラン（U）、希土類などを含む重元素の地球表層中における移行は、地球科学分野において重要な研究課題の一つである。表層中の重元素の移行を予測するためには、その移行機能を解明する必要がある。重元素は、表層中の岩石・土壌の構成鉱物に吸着されることにより移行するが、吸着形態は元素、鉱物の組み合わせにより異なる。したがって、重元素は岩石・土壌に均一に分布するのではなく、特定鉱物に吸着・固定されていることが多い。岩石は複数の鉱物により構成されているため、その中のどの鉱物に特異的に重元素が吸着するかどうかは、重要な問題である。これまでの研究では、化学特性の異なる試薬溶液を用いて粉碎した岩石・土壌試料からの重元素の抽出実験を行い、試薬溶液と抽出された重元素濃度から、重元素の吸着形態を推定していた。また岩石・土壌中の重元素の濃度はppm程度であり、電子ビームを用いたEPMA分析では鉱床などの特異的に濃度の高い重元素が存在する環境を除き検出が難しい。一方、マイクロPIXE法は、1 $\mu$ mの空間分解能でppm台の濃度の元素分布を測定することが可能な方法である。したがって、マイクロPIXE法を用いて試料を非破壊的に分析することで、これまで粉碎試料を用いたバルク測定による推察の域を出られなかった重元素の分配構造を初めて明らかにすることができる。

また環境保全の観点においても、化学的・物理的な性質から重元素は注目されており、その吸着現象を解明することは重要である。例えば、有害物質を選択的に保持できる機能性材料を開発できれば、環境汚染を修復することが可能になる。さらに有害金属や放射性核種などの処分を行う廃棄物処理場においても、このような機能性材料が実用化されれば、遮水材などに利用できるだけでなく、万が一の事故の際にも有害物質が環境に飛散されるのを防ぎ、吸着剤内に閉じこめることが可能になる。

マイクロPIXE法は試料内の多元素の分布の相関を明らかにできるため、重元素の吸着を評価するのに有効な分析手段を提供することができる。さらに無機材料に対する吸着だけでなく、地衣類による砒素（As）の吸着[75]や微生物による重元素の濃縮過程の解明[76]などにも利用されている。

### 6. 2. 1 ウラン鉱石の分析

自然環境におけるウランの移行挙動を調べるために、オーストラリア・クンガラ（Koongarra）ウラン鉱床で採取したウラン鉱石の分析を行った。クンガラ鉱床において、ウランは一次鉱床から地下水によって流され風化生成物である鉄鉱物などに濃集して二次鉱床を形成している。鉱石中の鉛（Pb）の同位体分析によって、その移行に関しての年代学的な情報が得られ、二次鉱床ではウランが保持されてから、およそ数百万年程度の年月が経過していると考えられる[77, 78]。本分析に用いた試料は、二次鉱床の上流側から採取されたウラン鉱石である[79]。

鉱石を約30 μm厚の切片に加工して、2.6 MeVのプロトンビームで照射を行い、マイクロPIXE分析を行った。ビーム電流は10 pA程度である。その結果を図6-4に示す。鉱石中のリン灰石の周囲に、ウランが濃集しているのが確認でき、その形態はサレアイト（マグネシウムウラニルリン酸塩、 $Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ）であると考えられる。また、同じ試料をEPMA分析を行った結果を図6-5に示す。両者の比較により、元素分析における空間分解能、感度ともにマイクロPIXEの方が明らかに優れているのが確認できる[79]。特にリンの分布において、EPMA分析ではリン灰石中とサレアイト内のリンの濃度の見分けがつかないのに対して、マイクロPIXE分析では濃度比がコントラストとしてはっきり現れている。このように、地球科学・地質学の分野においても、マイクロPIXE法は有効な分析手段である。

## 6. 2. 2 機能性粘土材料の開発

産業活動により様々な重金属を含む廃棄物が副次的に発生している。多くの重金属は動植物に有害であり、それに相応した環境の保全・修復技術が必要である。このため、環境に有害な重元素を選択的に吸着する機能性材料として、有望なNa-4マイカ\* $6^{-1}$ とリン灰石を用いた吸着除去材の開発を行っている。この除去材は、鉱石からウランや希土類を精錬する際に発生する廃棄物に含まれる放射性物質であるラジウム（Ra）や非放射性的有害重金属であるカドニウム（Cd）などを吸着することが出来る。Na-4マイカは合成雲母鉱物の一種で特定の重金属イオンに対して非常に高い吸着性能がある[80, 81]。Na-4マイカは層状の結晶構造を持ち、重金属イオンを層間に閉じ込めて固定する。また、リン灰石は難溶性のリン酸カルシウム鉱物で、吸着した重金属はリン酸イオンと難溶性の鉱物を形成する[82]。これらの試料の重金属除染材料としての基礎的知見を得ること、及び重金属の固相への吸着挙動を明らかにすることを目的として、マイクロPIXE法を利用したNa-4マイカとリン灰石の混合系における重金属の分配挙動の検討を行っている。

Na-4マイカとリン灰石の粉末試料を、ラジウムを模擬するバリウム

(Ba) とカドニウムを含む溶液に所定時間接触させた後、洗浄を行い、試料のマイクロPIXE分析を行った。その結果を図6-6に示す。Na-4マイカの形状は珪素の分布、またリン灰石の形状はカルシウムの分布から特定できる。これらの形状と吸着対象であるバリウムとカドニウムの分布の相関が一目で判断でき、固相が混合した系での元素の吸着挙動を調べることに適している[83]。

新たな機能性粘土材料を開発することで、ラジウムを含むウラン廃棄物、や重元素による汚染土壌などに対する効果的な環境保全・修復技術の実用化が期待できる。

Na-4マイカ\*<sup>6-1</sup> 合成雲母の一種で $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の組成を持つ。天然の雲母が層間陽イオンとしてカリウム(K)を吸着しているのに対して、Na-4マイカではナトリウム(Na)を吸着している。Na-4マイカは、このナトリウムイオンの水和によってわずかな膨潤性を示す。また、このナトリウムイオンは交換性であり、ラジウムやカドニウムなど、より吸着力が強い元素によって置き換わられる。このような性質は、合成雲母では上下に並ぶ二つの合成雲母結晶の六員環が重なり合わずにずれているため生じると考えられている。

### 6. 3 環境科学応用

大気中のエアロゾル粒子は、大別して自動車や工場の排気ガス中の微粒子など産業活動に起因した人為起源による粒子と、黄砂や花粉など自然起源のものがある。前者と後者の元素組成は明らかに異なり、採取したエアロゾル粒子の組成分布を調べることで、人類の産業活動の指標として利用することができるため、以前からよく分析されてきた[84]。このための分析方法の一つとして、PIXE法がよく用いられている。エアロゾルを粒径別に採取したフィルターにイオンビームを照射することにより、短時間で多数の元素を定量的に分析できるためである。しかしながら、得られるデータは捕集された多数の粒子全体に対する平均値であり、個々のエアロゾル粒子に関する情報は失われる。このため、より詳細な研究を行うためには、個別の粒子の分析を行うことが望まれる。

近年において、エアロゾル粒子は大気の洗浄機構を持つ降雨・降雪とも密接に関連して、環境や気象に大きな影響を与える酸性雨や地球温暖化に対する効果などにも大きく関与していることが知られるようになり、大きな注目を集めている。従来までの地域環境汚染問題のみならず、地球環境問題に対して大気エアロゾルの影響を詳細に検討するためには、個別粒子に対する物理的・化学的な性質を含んだ知見を得る必要がある。高感度・高空間分解能であるマ

マイクロPIXE分析法は、個別粒子の元素組成や粒径を知ることができるため、これらの問題解決に大きな貢献が期待できる。また、大気雰囲気下で分析を行えることから、今まで行うことが出来なかったエアロゾル粒子中の揮発性成分の分析にも利用できる可能性がある。そこで、大気中の個別粒子の動態解明を調べるため、京都大学大学院エネルギー科学研究科と共同で、黄砂をはじめ、雨滴や雪の結晶、個別の霧水滴などのマイクロPIXE法を用いた分析を行っている[85-88]。

### 6. 3. 1 黄砂の分析

毎春、砂嵐により中国北西部の黄土が中国を越え、韓国や日本を通り太平洋にまで達する。この時期、日本の雨は黄砂を含んでいるため黄色く着色している。この現象は長期間、東アジアと北太平洋の環境変化に重要な影響を与えてきた。従来の研究では、これらの黄砂や黄砂を多く含んだ雨水をマクロに分析して、平均としての元素濃度を測定、評価を行ってきた。その結果、主成分は中国で採取した黄土と同じであるが、中国から日本に運ばれる際に、人為起源による硫黄（S）や塩素（Cl）などの成分が付着しているのが確認されていた。しかしながら、人為起源の成分の付着が粒子の種類によって異なるのかなどは判っておらず、エアロゾルの動態や大気の洗浄機構などを詳細に解明するための問題点の一つとなっていた。このため、個別粒子に対する分析をマイクロPIXEを用いて行った。

黄砂は、春の時期に日本で採取された物である。個別粒子の分析には、5. 3. 4節で述べた画像解析技術が適用できる。即ち、粒子を自動で認識し、個々の粒子からのX線スペクトルのみを抽出して、解析を行うことが可能である[55]。図6-7に二値化の手順と、個々のエアロゾル粒子からのX線スペクトルを示す。上の粒子は、鉄、カルシウム、珪素などが確認され、中国からの黄砂であると考えられる。一方、下の粒子は、主成分が塩素であることから、海水からの塩であると推察される。日本に運ばれる際に、双方の粒子には人為起源に由来すると思われる、硫黄が付着しているのが確認できる。

このようにマイクロPIXE法によって、個々の粒子の起源と履歴を知ることが可能となり、大気エアロゾル粒子の動態解明に大きく貢献することが期待できる。

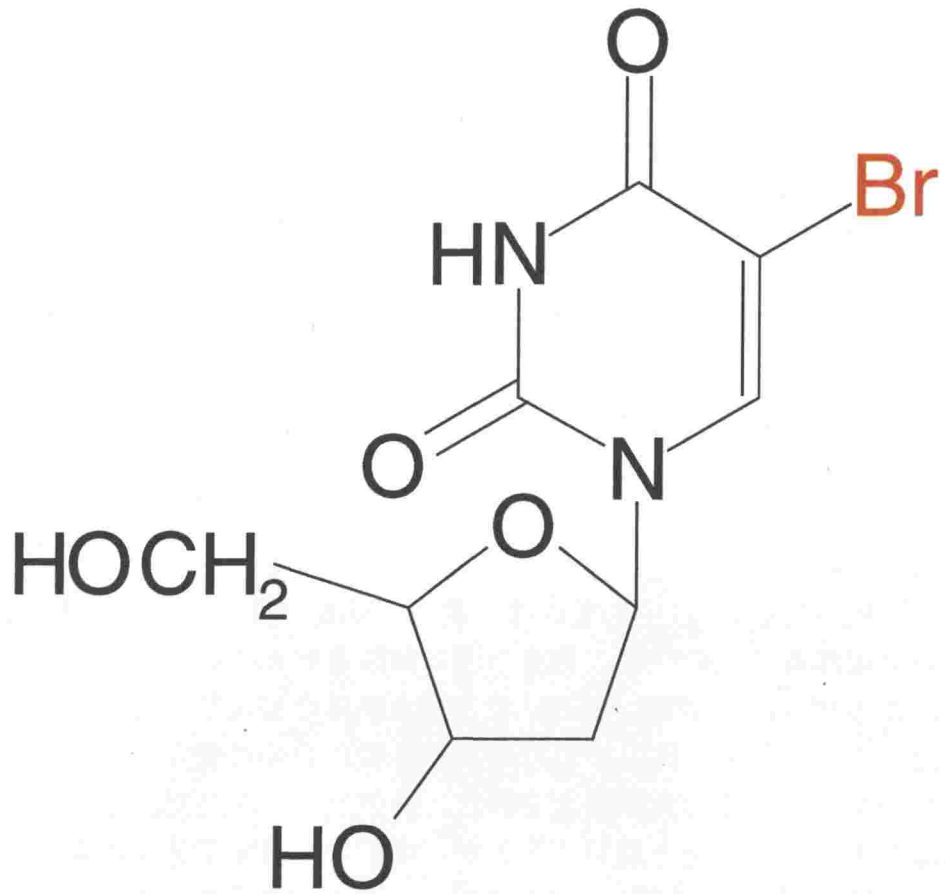


図6-1 プロモデオキシウリジン (Bromo-deoxyuridine, BrdU) の構造式

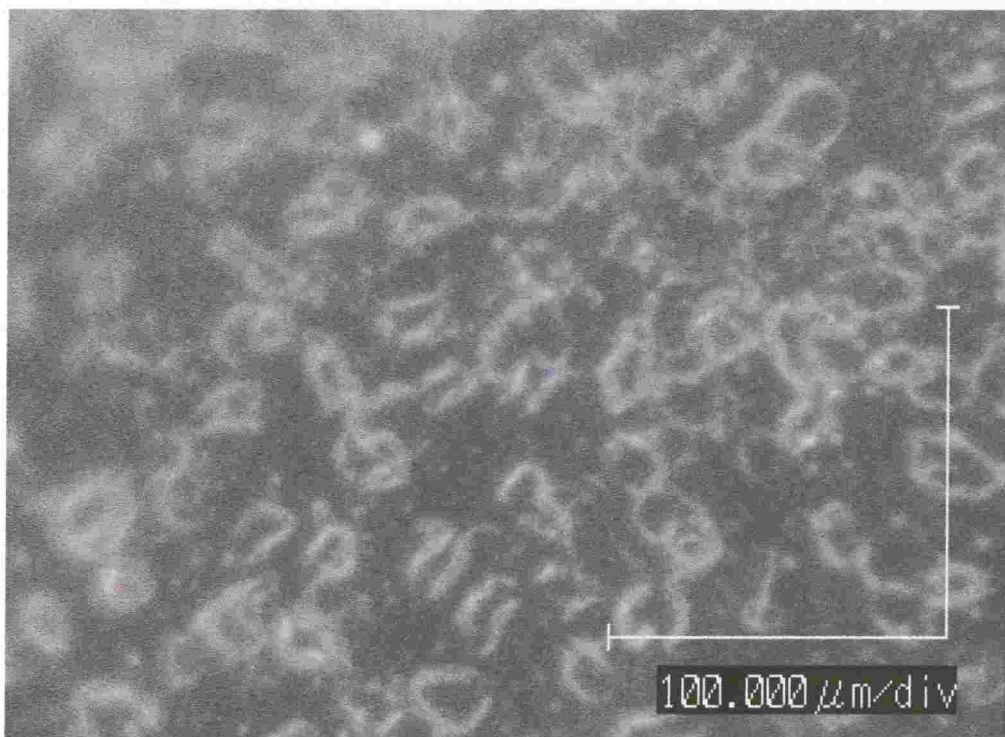
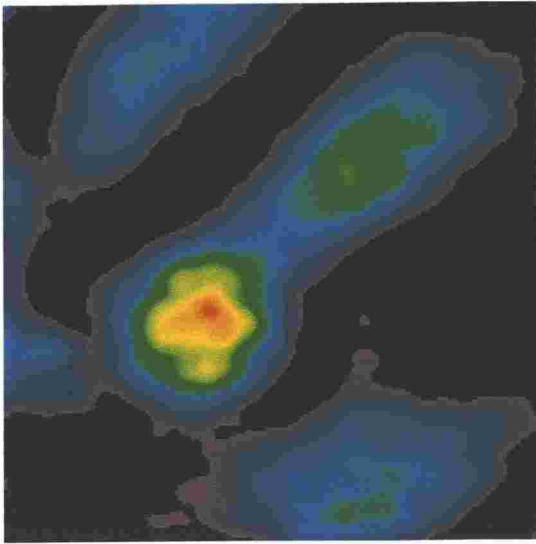
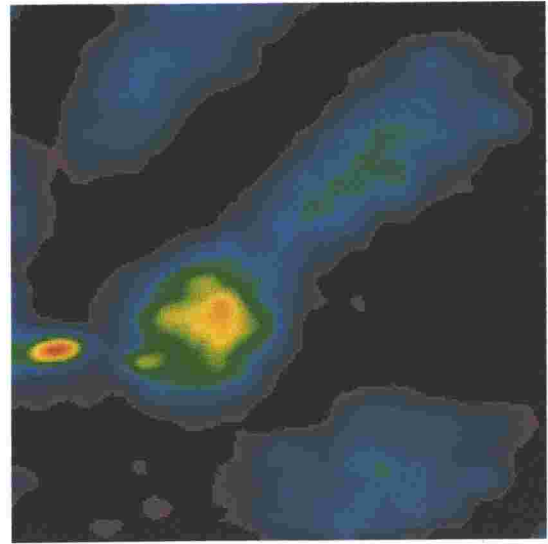


図6-2 培養した牛の大動脈血管内皮細胞の光学顕微鏡写真

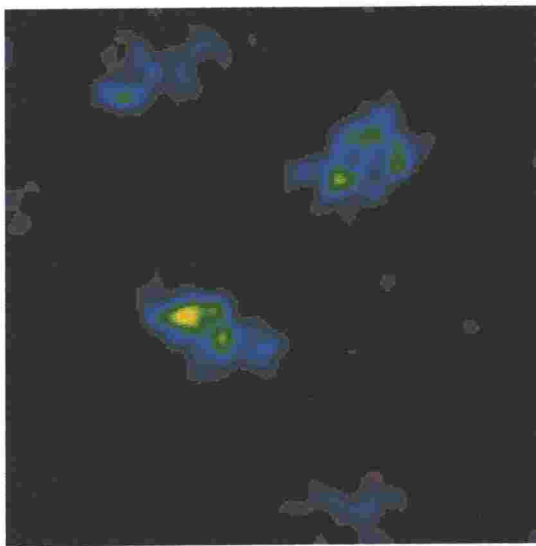




(a) カリウムの分布



(b) リンの分布



20 $\mu$ m

(c) 臭素の分布

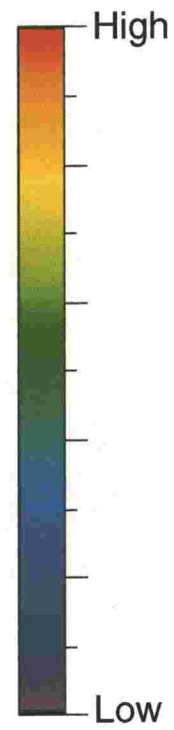
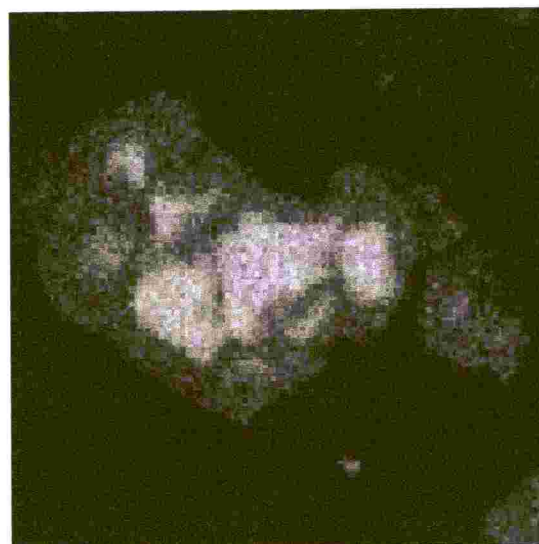


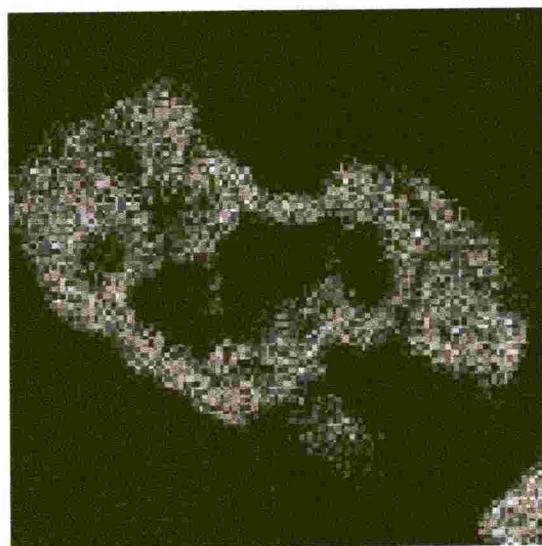
図6-3 マイクロPIXE法による細胞内の元素分析結果



(a) カルシウムの分布

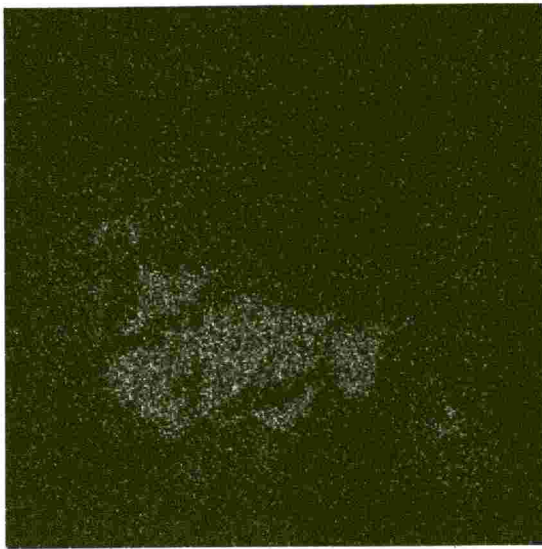


(b) リンの分布

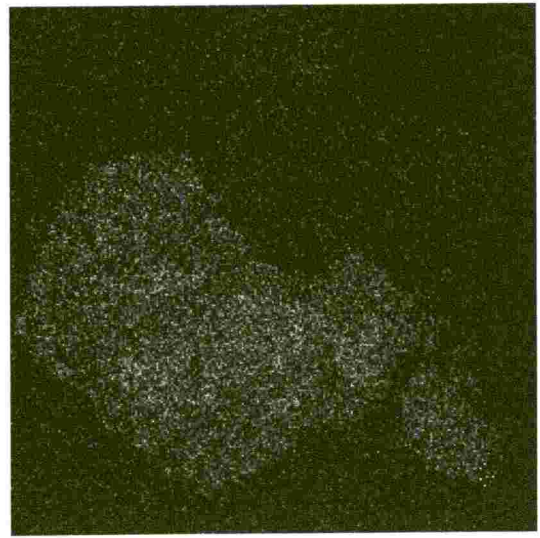


(c) ウランの分布

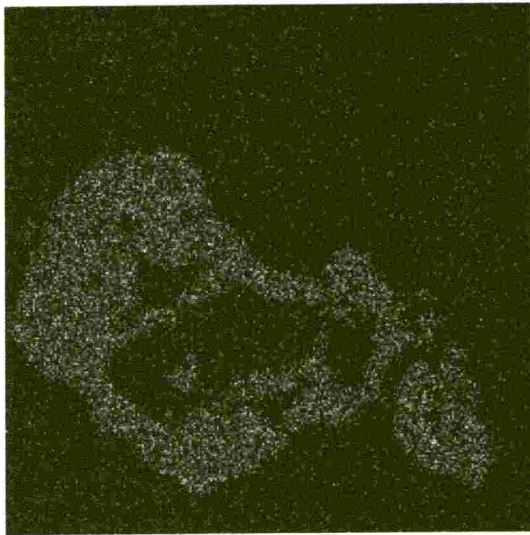
図6-4 マイクロPIXE法によるウラン鉱石の分析結果



(a) カルシウムの分布

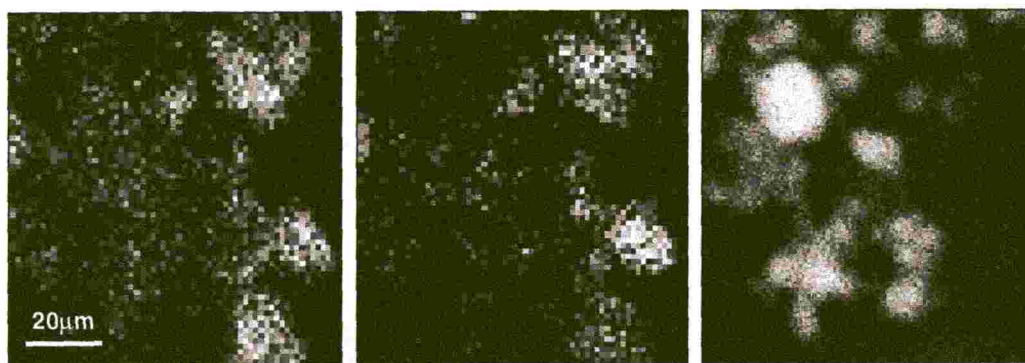


(b) リンの分布

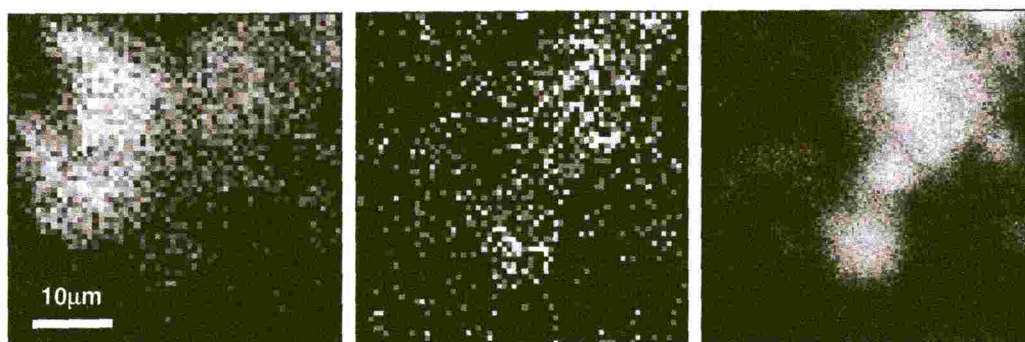


(c) ウランの分布

図6-5 EPMA法によるウラン鉱石の分析結果

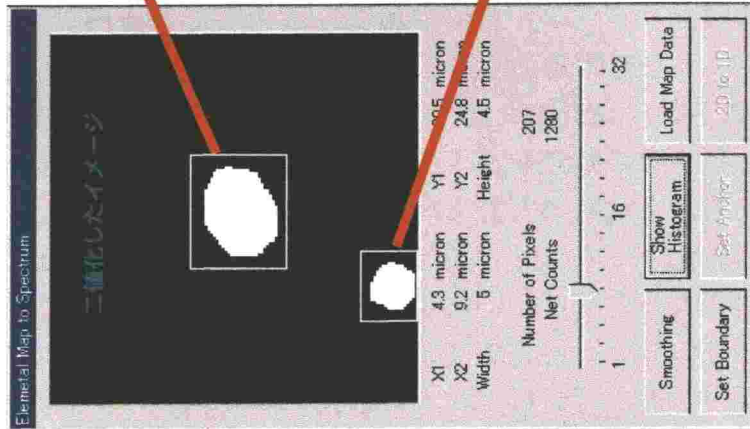
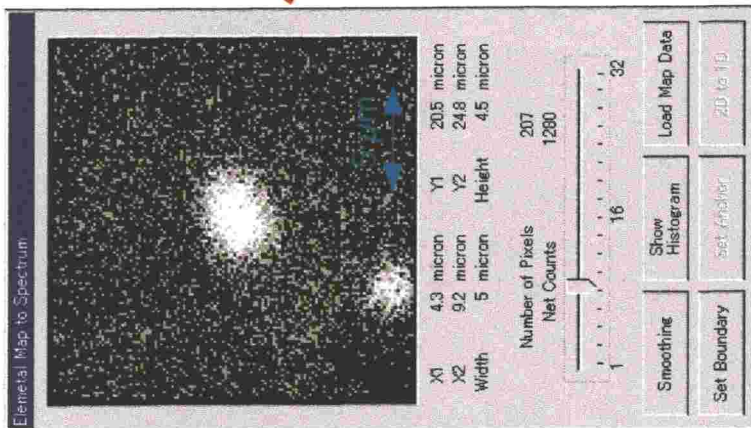


(a) Na-4 マイカ(Si)    (b) バリウム(Ba)    (c) リン灰石(Ca)

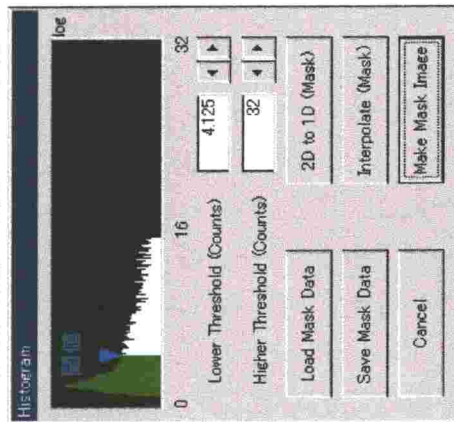


(d) Na-4 マイカ(Si)    (e) カドニウム(Cd)    (f) リン灰石(Ca)

図6-6 マイクロPIXE法による重元素吸着試料の分析結果



平滑化と閾値の設定による二値化



度数分布

個々のエアロゾル粒子のPIXESスペクトル

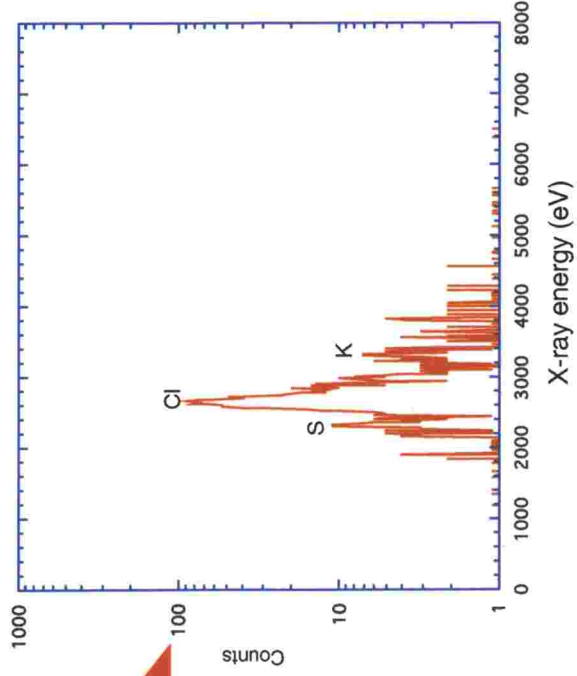
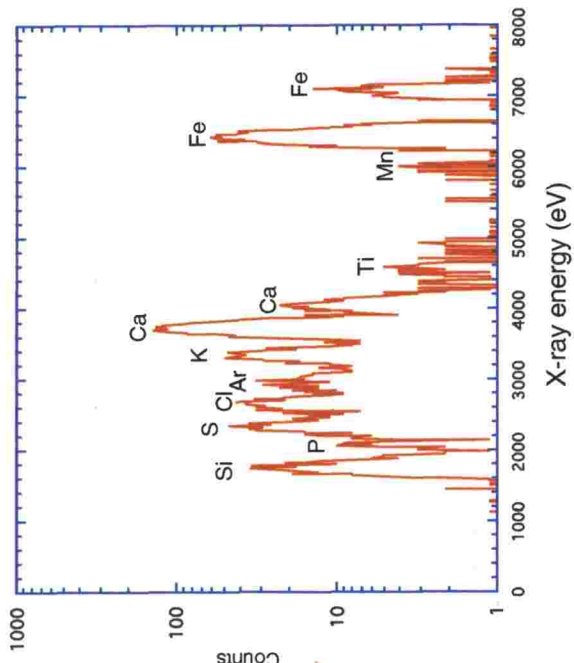


図6-7 エアロゾル分析における粒子判別の手順とそのPIXESスペクトル

## 第7章 まとめと展望

プロトンマイクロビームを用いた大気雰囲気下微小領域高感度元素分析技術の開発を行うため、多数のパラメーターを同時に計測できるマルチパラメーター計測システムとプロトンマイクロビームの大気取り出し方法を確立した。これにより、試料を大気中に置いたまま $1\ \mu\text{m}$ の空間分解能で多元素の分布を高感度で分析することが可能になった。現在までに四つの研究グループに開放して、応用研究を行っている。その応用分野は歯学、医学・生物学、地球科学、環境科学など多岐にわたり、様々な成果が上がっている[50, 53, 55, 59, 67, 70-79, 83, 85-91]。高感度で大気雰囲気下での分析が行えるため、電子ビームを用いたEPMA法では困難な用途にも利用されている。特に大気中で $1\ \mu\text{m}$ の空間分解能は世界最小である。また、PIXE法では分析の難しいフッ素を核反応法で分析する技術を確立し、歯質中のフッ素濃度を画像解析を用いて定量的に評価する新しい手法を開発した。

マイクロPIXE分析の大きな問題点として、統計精度のよい元素分布像を得るためには長時間の測定を要する点と、そのために起因する試料の照射損傷がある。そこで、高効率でX線を計測できる大立体角X線検出システムの開発を行っている[92]。この検出システムは45素子の独立した半導体検出器から構成され、それぞれの素子が個別にX線を測定して、一素子あたりの不感時間を最小にする。このため、後方散乱イオンが頻繁に素子に入射する環境でも高効率でX線を検出できる。試料に対する検出器の立体角は、45素子の総計として $1\ \text{sr}$ であり、現在使用している検出器の5倍程度の検出効率の向上を見込んでいる。また、照射による試料の損傷を避けるためには、4.5節で述べた通り試料の冷却が有効と思われる。そこで、液体窒素を試料に吹き付けながら分析を行う方法なども検討している。

マイクロPIXE分析には、イオン加速器を含む比較的大きな施設が必要であり、その普及には制限がある。しかしながら、近年の爆発的なコンピューターネットワーク環境の充実によりインターネットを介したデータ共有が可能になった。現在は、FTPサーバーによる実験データの共有のみであるが、将来的には、利用者は試料を送付するだけで、分析結果はインターネットを通じて得ることが出来るような施設運営をすることも現実的な案となってきている。

微小領域の元素分布を測定する新しい手法として、高輝度なシンクロトロン放射光を励起光源とする蛍光X線分析法（Synchrotron Radiation XRF, SRXRF）も実用化されてきている。この方法では、X線光学系により放射光を $1\ \mu\text{m}$ 以下にまで絞り込み、分析を行うことが可能である。SRXRF法では、特に重元素に対する検出感度がPIXE法よりも高く[69]、またイオン衝撃に比べ試

料の損傷が少ない、化学状態分析も可能など、有利な点を持つ。高空間分解能で多元素の分析を行える手段として EPMA、PIXE、SRXRF を比較した結果を表 7-1 に示す。マイクロ PIXE 法は、検出感度や装置の費用などで両者の中間的な特徴を持つが、核反応法と併用することで特定の軽元素を高感度で分析できることが EPMA 法や SRXRF 法にはない利点である。また、X線マイクロビームは、ビーム自身を走査することが出来ないため、元素の二次元分布を測定する場合には、機械的なステージで試料を逐次移動させる必要がある。そのため、一回の測定にはかなりの時間が必要である。これに対し、イオンマイクロビームは、プローブビーム自身を高速に走査することが可能なため、素早く分析したい箇所を見つけることが可能である。即ち、マイクロ PIXE 法は EPMA 法の使い勝手の良さで、重元素のみならず軽元素も高感度で分析できる点が、大きな特徴であると言える。今後、測定可能な軽元素の種類を増やすことで、さらなる展開が期待できる。

表 7-1 元素分析手段として、EPMA、PIXE、SRXRF の比較

	EPMA	PIXE	SRXRF
検出感度	×	△	○
大気照射	×	△	○
化学状態分析	△	△	○
照射損傷	△	△	○
測定時間	△	△	×
軽元素分析	△	○	△
装置の費用	○	△	×

核反応法を用いた軽元素の分析としては、エアロゾル粒子中の炭素の分析と生体組織内のホウ素 (B) の分析が新たな応用として既に提案されている。エアロゾル粒子の元素組成の三分の一以上は有機物であると言われており、この中でも特に炭素は、地球温暖化に深く関与していると考えられている。しかしながら、エアロゾル個別粒子における軽元素の分析は困難であり、その知見はよく知られていない。炭素の分析には、入射イオンに重水素 (Deuteron,  $^2\text{H}$ ) を用いた核反応による分析 (Deuteron Induced Gamma-ray Emission, DIGE) 法が有効であることが知られている[93]。重水素照射による真空容器や

スリットの放射化、高いバックグラウンド $\gamma$ 線の発生などの問題はあるが、DIGE法は炭素に限らず、窒素、酸素をはじめとする軽元素の分析に有効な手段である。また、生体組織内のホウ素の分析に関しては、悪性脳腫瘍の治療法の一つとして、熱中性子照射による中性子捕捉療法（Boron Neutron Capture Therapy, BNCT）[94]による治療法が注目されている。BNCTは、ホウ素の同位体である $^{10}\text{B}$ を含む薬剤を患者に投与して腫瘍に取り込ませ、 $^{10}\text{B}$ が熱中性子にきわめて大きい断面積で、 $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ 反応を起こすことを利用し、この反応の際に放出される $\alpha$ 粒子で腫瘍を選択的に破壊する治療法である。正常な脳組織を傷つけることなく腫瘍を治療することが可能であり、患者のQuality of Lifeを考慮した医療が可能であると考えられている。この治療法では、 $^{10}\text{B}$ を含む薬剤が腫瘍に的確に取り込まれているかどうかを評価することが非常に重要である。このため、プロトン照射による $^{11}\text{B}(\text{p}, \alpha)^8\text{Be}$ 反応を利用して、細胞内のホウ素濃度を測定する方法が研究されている[95]。この方法で、適切な薬剤の取り込み量を評価できれば、より安全に治療を行うことが可能になる。

本論文では、プロトンマイクロビームを用いた大気雰囲気下微小領域高感度元素分析技術の開発とこの技術を用いて実際に行われている応用について述べた。現在活発に行われている応用研究だけでなく、今後この技術は、様々な応用分野にも活用が拡がるのが期待できる。元素分析における利用だけでなく、大気中で $1\ \mu\text{m}$ の精度でイオン照射を行える技術を確立したことから、例えば、生きた細胞に確実にイオン照射を行うシングルイオンヒット技術[56, 96]への応用も可能であり、放射線照射による生物への影響をより詳細に調べることで、放射線生物学への貢献などにも大いに期待できる。



## 謝辞

本学位論文をまとめるにあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました、大阪大学ラジオアイソトープ総合センター 山本幸佳教授に深く感謝の意を表します。また、本論文に対する御教示と御討論を賜りました、大阪大学産業科学研究所 磯山悟朗教授、工学研究科電子エネルギー工学専攻 飯田敏行教授、工学研究科原子力工学専攻 高橋亮人教授に心より感謝を申し上げます。

本技術開発とその応用研究を共同で行ってきた、下記の共同研究者の皆様に深く感謝を申し上げます。

当初より、マイクロPIXE分析技術の開発を共同で行ってきた、東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻 石井慶造教授と研究室の皆さん、

核反応法による歯質中のフッ素分析技術の開発を共同で行った、大阪大学大学院理学研究科 能町正治教授、歯学部付属病院 山本洋子非常勤講師、(財)若狭湾エネルギー研究センター 安田啓介研究員、

環境科学分野での応用を行っている、京都大学大学院エネルギー科学研究科 笠原三紀夫教授と研究室の皆さん、

地球科学分野での応用研究を行っている、所内の先端基礎研究センター重元素マイクロバイオロジー研究グループ 大貫敏彦サブリーダー、

重元素の吸着実験を行っている、環境科学研究部環境技術開発グループ 香西直文副主任研究員、

そして本研究遂行上、数々の御指導と御助力を賜りました、私の所属する日本原子力研究所高崎研究所放射線高度利用センター 西堂雅博センター長、小原祥裕次長、荒川和夫ビーム技術開発室長、田島訓イオン加速器管理課長、材料開発部 神谷富裕極限環境材料研究室長をはじめ、加速器の運転管理を担当しているイオン加速器管理課の皆さんと(株)ビームオペレーションの運転員の皆さん、ビーム技術開発室の皆さんに深く感謝を申し上げます。

本研究は、これらの方々とここに書き記すことの出来ない多くの方からの御指導と御協力で達成したものであり、ここにあらためて心よりの御礼を申し上げます。

## 参考文献

- [1] T. B. Johansson, R. Akselsson, S. A. E. Johansson, Nucl. Instr. Meth. 84 (1970) 141.
- [2] J. A. Cookson, A. T. G. Ferguson and F. Pilling, J. Radiational. Chem. 12 (1972) 39.
- [3] F. Watt, G. W. Grime, G. D. Blower, J. Takacs and D. J. T. Vaux, Nucl. Instr. Meth. 197 (1982) 65.
- [4] G. J. F. Legge, Nucl. Instr. Meth. 197 (1982) 243.
- [5] G. S. Bench, G. J. F. Legge, Nucl. Instr. Meth. B68 (1989) 655.
- [6] F. Watt, I. Rajta, J. A. van Kan, A. A. Bettioli, T. Osipowicz, Nucl. Instr. Meth. B190 (2002) 306
- [7] M. Maruyama, Proc. 2nd Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research, Mito, Japan, (JAERI, 1990) 63.
- [8] G. W. Grime and F. Watt Ed., Nucl. Instr. Meth. B30 (1988).
- [9] Evan T. Williams, Nucl. Instr. Meth. B3 (1984) 211.
- [10] Pier Andrea Mando, Nucl. Instr. Meth. B85 (1994) 815.
- [11] T. Calligaro, J. D. MacArthur, J. Salomon, Nucl. Instr. Meth. B109/110 (1996) 125.
- [12] M. Moser, I. F. Bubb, P. N. Johnston, M. El Bouanani, W. B. Stannard, R. C. Short, Nucl. Instr. Meth. B136-138 (1998) 841
- [13] T. Calligaro, J. -C. Dran, E. Ioannidou, B. Moignard, L. Pichon and J. Salomon, Nucl. Instr. and Meth. B161-163 (2000) 328.
- [14] M. Massi, L. Giuntini, M. Chiari, N. Gelli and P. A. Mando, Nucl. Instr. and Meth. B190 (2002) 276.
- [15] S. Satoh, Proc. Int. on Evolution in Beam Applications, Takasaki, Japan (1991) 239.
- [16] R. Tanaka, K. Arakawa, W. Yokota, Y. Nakamura, T. Kamiya, M. Fukuda, T. Agematsu, H. Watanabe, S. Tanaka, T. Nara, M. Hagiwara, S. Okada, M. Maruyama, Proc. of 12th Int. Conf. on Cyclotrons and Thier Applications, Berlin, Germany (1989) 566.
- [17] Y. Saitoh, S. Tajima, I. Takada, K. Mizuhashi, S. Uno, K. Ohkoshi, Y. Ishii, T. Kamiya, K. Yotumoto, R. Tanaka, E. Iwamoto, Nucl. Instr. and Meth. B89 (1994) 23.
- [18] M. Schenkel, Electronotechn. Z. 40 (1919) 333
- [19] M. R. Cleland and P. Farrell, IEEE Trans. Nucl. Sci. 3 (1965) 227.

- [20] 田島訓、高田功、水橋清、宇野定則、大越清紀、中島佳則、齊藤勇一、石井保行、神谷富裕、 JAERI-Tech 91-029 (1996) 55.
- [21] 岩本英司 他、日新電機技報 Vol. 35, No. 3 (1990) 86.
- [22] 裏克己、電子・イオンビーム光学、共立出版
- [23] T. Kamiya, T. Suda, R. Tanaka, Nucl. Instr. and Meth. B104 (1995) 43.
- [24] T. Sakai, T. Satoh, M. Oikawa, T. Kamiya and S. Uno, JAERI-Review 2000-024 (TIARA annual report 1999) 239.
- [25] T. Sakai and S. Uno, JAERI-Review2002-035 (TIARA annual report 2001) 308.
- [26] F. Watt and G. W. Grime, Principles and Applications of High Energy Ion Microbeams, Adam Hilger, Bristol (1987).
- [27] 例えば、Hermann Wollnik, Optics of Charged Particles, Academic Press, Inc., Orlando (1987).
- [28] E. Merzbacher and H. W. Lewis, Encycl. Phys. 34 (1958) 166.
- [29] J. M. Hansteen and O. P. Mosebekk, Nucl. Phys. A201 (1973) 541.
- [30] J. D. Garcia, Phys. Rev. A1 (1970) 280.
- [31] W. Brandt and G. Lapicki, Phys. Rev. A23 (1981) 1717.
- [32] H. Paul and J. Sacher, At. Data and Nucl. Data Tables 42 (1989) 105.
- [33] M. H. Chen and B. Crasemann, At. Data and Nucl. Data Tables 33 (1985) 217.
- [34] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. V. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price and P. Venugopala Rao, Rev. Mod. Phys. 44 (1972) 716.
- [35] J. H. Scofield, At. Data and Nucl. Data Tables 14 (1974) 121.
- [36] K. Ishii and S. Morita, Phys. Rev. A30 (1984) 2278.
- [37] K. Ishii and S. Morita, Int. J. PIXE 1 (1991) 1.
- [38] 藤本文範、小牧研一郎 編、イオンビームによる物質分析・物質改質、内田老鶴圃
- [39] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, Pixe: A Novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley & Sons (Sd) (1988).
- [40] K. G. MacKay, Phys. Rev. 76 (1949) 1537.
- [41] E. M. Pell, J. Appl. Phys. 31 (1960) 291.
- [42] J. Pantazis, A. Huber, P. Okun, M. R. Squillante, P. Waer and G. Entine, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-41 (4) (1994) 1004.
- [43] 例えば、F. Bodart, G. Deconninck, J. Hontoy and S. Wilk, Radiochem. Radioanal. Lett. 13 (1973) 161.
- [44] I. Orlic, K. K. Loh, S. C. Liew, Y. K. Ng, J. L. Sanchez, S. M. Tang, Nucl.

- Instr. and Meth. B130 (1997) 133.
- [45] J. A. Maxwell, J. L. Campbell, W. J. Teesdale, Nucl. Instr. and Meth. B43 (1989) 218.
- [46] G. W. Grime, M. Dawson, Nucl. Instr. and Meth. B104 (1995) 107.
- [47] K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh, S. Suzuki and H. Orihara, Int. J. PIXE 2 (1992) 325.
- [48] 世良耕一郎、SAPIX マニュアル ver. 2.2 (私信)
- [49] 南茂夫、科学計測のための波形データ処理、CQ出版社
- [50] T. Sakai, T. Hamano, T. Hirao, T. Kamiya, K. Murozono J. Inoue, S. Matsuyama, S. Iwasaki, and K. Ishii, Nucl. Instr. and Meth. B136-138 (1998) 390.
- [51] 例えば、G. W. Grime M. Dawson, M. Marsh, I. C. McArther and F. Watt, Nucl. Instr. and Meth. B54 (1991) 52.
- [52] G. F. Knoll、放射線計測ハンドブック (木村逸郎、阪井英次 訳)、日刊工業新聞社
- [53] T. Sakai, T. Kamiya, M. Oikawa, T. Sato, A. Tanaka and K. Ishii, Int. J. PIXE, 10 (2000) 91.
- [54] T. Kamiya, T. Sakai, T. Hamano, T. Suda, T. Hirao, Nucl. Instr. and Meth. B130 (1997) 285.
- [55] T. Sakai, T. Kamiya, M. Oikawa, T. Sato, A. Tanaka and K. Ishii, Nucl. Instr. Meth. B190 (2002) 271.
- [56] 例えば、C. R. Geard, D. J. Brenner, G. Randers-Pehrson, S. A. Marino, Nucl. Instr. Meth. B54 (1991) 411.
- [57] 田川精一、放射線と産業、No78 (1998) 33.
- [58] S. Matsuyama, J. Inoue, K. Ishii, H. Yamazaki, S. Iwasaki, K. Goto, K. Murozono, T. Sato and H. Orihara, Proc. of 15th Int. Conf. on the Application of Accelerators in Research and Industry, Denton, USA (1998) 480.
- [59] T. Sakai, Y. Naitoh, T. Kamiya, S. Matsuyama, K. Gotoh, S. Yokota, H. Yamasaki and K. Ishii, Biol. Trace Element Res., 71-72 (1999) 77.
- [60] B. Rossi, High-Energy Particles, Prentice-Hall, Englewood Cliff (1952).
- [61] T. Sakai, M. Oikawa and T. Kamiya, JAERI-Review 99-025 (TIARA annual report 1998) 223.
- [62] T. Sakai, Y. Naitoh and T. Kamiya, JAERI-Review 98-016 (TIARA annual report 1997) 245.

- [63] 例えば、H. G. McCann, *Archs. Oral. Biol.* 13 (1968) 475.
- [64] E. Hals, K. A. Selvig, *Caries Res.* 11 (1977) 62.
- [65] 例えば、D. G. A. Nelson, G. E. Coote, M. Shariati and J. D. B. Featherstine, *Caries Res.* (1992) 254.
- [66] S. E. Hunt and K. Firth, *Phys. Rev.* 99 (1655) 786.
- [67] M. Nomachi, K. Yasuda, H. Yamamoto, Y. Iwami, S. Ebisu, T. Kamiya, T. Sakai and M. Oikawa, *JAERI-Review 2000-024 (TIARA annual report 1999)* 242.
- [68] 駒嶺穆、野村港二 編、植物細胞工学入門、学会出版センター
- [69] 例えば、Y. Llabador and P. Moretto, *Applications of nuclear microprobes in the life sciences*, World Scientific, Singapore (1998).
- [70] A. Sugimoto, K. Ishii, S. Matsuyama, T. Satoh, K. Gotoh, H. Yamasaki, C. Akama, M. Sato, T. Sakai, T. Kamiya, M. Oikawa, M. Saido and R. Tanaka, *Int. J. PIXE*, 9 (1999) 151.
- [71] K. Ishii, A. Sugimoto, A. Tanaka, T. Satoh, S. Matsuyama, H. Yamazaki, C. Akama, T. Amartivan, H. Endoh, Y. Oishi, H. Yuki, S. Sugihara, M. Satoh, T. Kamiya, T. Sakai, K. Arakawa, M. Saidoh, M. Oikawa, *Nucl. Instr. and Meth. B181* (2001) 448.
- [72] 杉本明日香、平成11年度修士学位論文（東北大学大学院工学研究科）
- [73] S. Harada, Y. Tamakawa, K. Ishii, A. Tanaka, T. Satoh, S. Matsuyama, H. Yamazaki, T. Kamiya, T. Sakai, K. Arakawa, M. Saidoh, M. Oikawa, K. Sera, *Nucl. Instr. and Meth. B189* (2002) 437.
- [74] A. Tanaka, K. Kubota, K. Ishii, H. Fukuda, T. Akaizawa, T. Satoh, Y. Ohishi, S. Matsuyama, H. Yamasaki, T. Kamiya, T. Sakai, M. Oikawa, K. Arakawa, M. Saidoh, *JAERI-Review 2001-039 (TIARA annual report 2000)* 253.
- [75] T. Ohnuki, F. Sakamoto, N. Kozai, M. Samadfam, T. Sakai, T. Kamiya, T. Satoh, M. Oikawa, *Nucl. Instr. and Meth. B190* (2002) 477.
- [76] 大貫敏彦、（私信）
- [77] P. L. Airey, *Chem. Geol.* 55 (1986) 255.
- [78] T. Murakami, H. Isobe, T. Sato, T. Ohnuki, *Clays Clay Miner.* 44 (1996) 244.
- [79] T. Ohnuki, N. Kozai, M. Samadfam, R. Yasuda, T. Kamiya, T. Sakai, T. Murakami, *Nucl. Instr. and Meth. B181* (2001) 586.
- [80] S. Komarneni, N. Kozai, W. J. Paulus, *Nature*, 410 (2001) 771.
- [81] S. Komarneni, W. J. Paulus, R. Roy, *Proc. Int. Conf. Ion Exchange*,

(1991) 51.

[82] Y. Xu, F. W. Schwartz, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994) 1472.

[83] N. Kozai, T. Ohnuki, S. Komameri, T. Kamiya, T. Sakai, M. Oikawa, T. Sato, JAERI-review 2002-035 (TIARA annual report 2001) 243.

[84] 例えば、S. Landsberger and M. Creatchman Ed., *Elemental Analysis of Airborne Particles*, Gordon and Breach Science Publishers (1999).

[85] M. Kasahara, C. -J. Ma, A. Akashi, T. Kamiya, T. Sakai, M. Oikawa and T. Satoh, JAERI-review 2000-024 (TIARA annual report 1999) 227.

[86] M. Kasahara, C. -J. Ma, T. Kamiya, T. Sakai, *Nucl. Instr. and Meth. B181* (2001) 622.

[87] C. -J. Ma, S. Tohno, M. Kasahara, T. Kamiya, T. Sakai, *J. of Atmospheric Environment*, in press.

[88] C. -J. Ma, M. Kasahara, S. Tohno, T. Kamiya, *J. of Water, Air and Soil Pollution*, in press.

[89] T. Kamiya, T. Sakai, M. Oikawa, T. Satoh, K. Ishii, A. Sugimoto, S. Matsuyama, *Int. J. PIXE*, 9 (1999) 217.

[90] T. Ohnuki, N. Kozai, M. Samadfam, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, T. Kamiya, T. Sakai, T. Murakami, *Nucl. Instr. and Meth. B181* (2001) 644.

[91] 第8回核マイクロプローブ技術と応用に関する国際会議講演論文集、to be published in *Nucl. Instr. Meth. B*.

[92] T. Kamiya, T. Sakai, M. Oikawa, K. Ishii, S. Matsuyama, T. Satoh and A. Tanaka, JAERI-Review 2001-039 (TIARA annual report 2000) 241.

[93] A. Z. Kiss, I. Biron, T. Calligaro, J. Salomon, *Nucl. Instr. and Meth. B85* (1994) 118.

[94] G. L. Locher, *Am. J. Roentgenol.* 36 (1936) 1.

[95] K. A. Sjoland, P. Kristiansson, M. Elfman, K. G. Malmqvist, J. Pallon, R. J. Utui, C. Yang, *Nucl. Instr. and Meth. B129* (1997) 101.

[96] T. Sakai, Y. Naitoh, T. Kamiya, Y. Kobayashi, *Nucl. Instr. Meth. B158* (1999) 250.

## 研究業績

1) "Recent progress in JAERI single ion hit system"

T. Sakai, T. Hamano, T. Suda, T. Hirao, T. Kamiya, Nucl. Instr. and Meth. B130 (1997) 498.

2) "Development of high-resolution single-ion PSD using random access memories"

T. Hamano, M. Takebe, T. Hirao, I. Nashiyama, T. Kamiya, T. Suda and T. Sakai, Nucl. Instr. and Meth. B130 (1997) 280.

3) "Effect of ion position on single-event transient current"

T. Hirao, I. Nashiyama, T. Kamiya, T. Suda, T. Sakai and T. Hamano  
Nucl. Instr. and Meth. B130 (1997) 486.

4) "Accuracy of beam positioning in TIARA"

T. Kamiya, T. Sakai, T. Hamano, T. Suda, T. Hirao, Nucl. Instr. and Meth. B130 (1997) 285.

5) "Development of a fast multi-parameter data acquisition system for microbeam analyses"

T. Sakai, T. Hamano, T. Hirao, T. Kamiya, K. Murozono J. Inoue, S. Matsuyama, S. Iwasaki, and K. Ishii, Nucl. Instr. and Meth. B136-138 (1998) 390.

6) "Development of a micro-PIXE camera"

S. Matsuyama, K. Ishii, A. Sugimoto, T. Satoh, K. Gotoh, H. Yamasaki, S. Iwasaki, K. Murozono, J. Inoue, T. Hamano, S. Yokota, T. Sakai, T. Kamiya and R. Tanaka, Int. J. PIXE, 8 (1998) 203.

7) "Application of micro-PIXE camera to elemental analysis of a single cell"

A. Sugimoto, K. Ishii, S. Matsuyama, T. Satoh, K. Gotoh, H. Yamasaki, C. Akama, M. Sato, T. Sakai, T. Kamiya, M. Oikawa, M. Saido and R. Tanaka, Int. J. PIXE, 9 (1999) 151.

8) "Single ion hitting to living samples"

T. Sakai, Y. Naitoh, T. Kamiya, Y. Kobayashi, Nucl. Instr. Meth. B158 (1999) 250.

- 9) "An external microbeam for studies of biological samples"  
T. Sakai, Y. Naitoh, T. Kamiya, S. Matsuyama, K. Gotoh, S. Yokota, H. Yamasaki and K. Ishii, *Biol. Trace Element Res.*, 71-72 (1999) 77.
- 10) "STIM imaging for mammalian cell samples before micro-PIXE analyses in air environment at JAERI Takasaki light ion microbeam system"  
T. Kamiya, T. Sakai, M. Oikawa, T. Satoh, K. Ishii, A. Sugimoto, S. Matsuyama, *Int. J. PIXE*, 9 (1999) 217.
- 11) "An automated single ion hit at JAERI heavy ion microbeam to observe individual radiation damage"  
T. Kamiya, T. Sakai, Y. Naitoh, T. Hamano and T. Hirao, *Nucl. Instr. and Meth. B158* (1999) 255.
- 12) "Studies of charge collection mechanisms in SOI devices using a heavy-ion microbeam"  
T. Hirao, T. Hamano, T. Sakai and I. Nashiyama, *Nucl. Instr. and Meth. B158* (1999) 260.
- 13) "High resolution imaging for charged particles using CR-39 and atomic force microscopy"  
H. Takahashi, K. Amemiya, Y. Kaizuka, M. Nakazawa, N. Yasuda, M. Yamamoto, T. Sakai, T. Kamiya and S. Okada, *Nucl. Instr. and Meth. A422* (1999) 751.
- 14) "Development of in-air micro-PIXE analysis and data sharing systems in JAERI Takasaki"  
T. Sakai, T. Kamiya, M. Oikawa, T. Sato, A. Tanaka and K. Ishii, *Int. J. PIXE*, 10 (2000) 91.
- 15) "Prolongation of a filament lifetime using SF<sub>6</sub> plasma method"  
K. Ohkoshi, Y. Saitoh, T. Kamiya, T. Sakai and S. Tajima, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000) 1174.
- 16) "Observation of radiation damage induced by single-ion hits at the heavy ion microbeam system"  
T. Kamiya, T. Sakai, T. Hirao and M. Oikawa, *Nucl. Instr. and Meth. B181* (2001) 280.



17) "Preliminary studies on application of micro-PIXE to atmospheric aerosols"

M. Kasahara, C. -J. Ma, T. Kamiya, T. Sakai, Nucl. Instr. and Meth. B181 (2001) 622.

18) "Study on uptake europium by the thin film of apatite and smectite mixture using RBS and micro-PIXE"

T. Ohnuki, N. Kozai, M. Samadfam, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, T. Kamiya, T. Sakai, T. Murakami, Nucl. Instr. and Meth. B181 (2001) 644.

19) "Analysis of uranium distribution in rocks by  $\mu$ -PIXE"

T. Ohnuki, N. Kozai, M. Samadfam, R. Yasuda, T. Kamiya, T. Sakai, T. Murakami, Nucl. Instr. and Meth. B181 (2001) 586.

20) "Elemental analysis of cellular samples by in-air micro-PIXE"

K. Ishii, A. Sugimoto, A. Tanaka, T. Satoh, S. Matsuyama, H. Yamazaki, C. Akama, T. Amartivan, H. Endoh, Y. Oishi, H. Yuki, S. Sugihara, M. Satoh, T. Kamiya, T. Sakai, K. Arakawa, M. Saidoh, M. Oikawa, Nucl. Instr. and Meth. B181 (2001) 448.

21) "The kinetics of Fe and Ca for the development of radiation-induced apoptosis by micro-PIXE imaging"

S. Harada, Y. Tamakawa, K. Ishii, A. Tanaka, T. Satoh, S. Matsuyama, H. Yamazaki, T. Kamiya, T. Sakai, K. Arakawa, M. Saidoh, M. Oikawa, K. Sera, Nucl. Instr. and Meth. B189 (2002) 437.

22) "JAERI Takasaki in-air micro-PIXE system for various applications"

T. Sakai, T. Kamiya, M. Oikawa, T. Sato, A. Tanaka and K. Ishii, Nucl. Instr. Meth. B190 (2002) 271.

23) "Application of the micro-PIXE technique for analyzing arsenic in biomat and lower plants of lichen and mosses around an arsenic mine site, Gunma, Japan"

T. Ohnuki, F. Sakamoto, N. Kozai, M. Samadfam, T. Sakai, T. Kamiya, T. Satoh, M. Oikawa, Nucl. Instr. and Meth. B190 (2002) 477.

24) "A new approach for chemical characterization of individual snow crystals"

C. -J. Ma, S. Tohno, M. Kasahara, T. Kamiya, T. Sakai, Japanese Atmospheric Environment 38 (2002) 455.