The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	低速イオンビームを利用するPIXE表面分析法に関する研究
Author(s)	加田, 渉
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2017
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

低速イオンビームを利用する
PIXE 表面分析法に関する研究

2010 年 1 月

加田 渉

要旨

本論文は，材料極表面の組成分析に向けた低エネルギープロトン利用 PIXE 分析システムの開発に関しての研究内容をまとめたものである。

既設のイオン加速器に低エネルギープロトンビームラインを併設した。PIXE 分析のための低エネルギーのプロトンビームと，標準校正試料の作成のための金属イオンビームを安定に取り出せるようにイオン源を改造した。また，マイクロコンピュータを利用してビーム輸送系の高速高精度制御を行えるようにした。雑音対策を施すことにより，電子冷却型 Si-PIN 検出器が低エネルギープロトン利用 PIXE 分析に十分使用できることを明らかにした。また，ビームプロファイルを分析中に迅速にモニタできる，薄膜メッシュ電極－蛍光体層プロファイルモニタを開発した。このプロファイルモニタにより精巧な PIXE 表面分析手法の展開が可能となった。独自に作成した薄膜標準試料による校正実験より，開発したPIXEシステムの分析感度は，低原子番号元素に対しては $\sim 10^{-7}$ [count/C/atom]，高原子番号元素に対しては $\sim 10^{-5}$ [count/C/atom] 程度であることを明らかにした。

比較検証のための多数の標準薄膜試料を作成し，それらの標準試料に対してプロトンビームのエネルギーとプロトン励起特性 X 線の発生量（検出量）の関係を精確に測定評価した。そして，100 keV 程度の低エネルギープロトンビームを利用する本 PIXE 分析法の有効分析深さは，およそ数 100 nm であることを明らかにした。さらに，100 keV 以下の低エネルギー領域では，組成分析に利用する特性 X 線の発生強度が，プロトンのエネルギーの約 6 乗に比例して低下することを実験で明らかにした。これらの結果を踏まえて，多層薄膜試料に対する深さ方向の組成分析アルゴリズムを構築した。プロトンのエネルギーを変

化させた時の X 線スペクトルの変化を，薄膜試料中のプロトンのエネルギー減少と特性 X 線強度の減弱を計算して再現させる方法で，多層膜の構成原子の種類と厚さを推定した。各薄膜の厚さが 50～600 nm の 4 種類の元素で作成した模擬多層薄膜試料に対する分析検証実験では，薄膜構成元素の種類だけでなく，薄膜の厚さを 20% 程度の精度で推定できることを確認した。さらに PIXE 分析の深さ方向の分解能を向上させる，つまり，分析領域を表面層に限る方法として， (1) プロトンビームを傾けて試料表面に入射する方法，(2) 特性X線を試料表面すれすれの方向で検出する方法　について検討を行った。試料表面が平坦である場合に限られるが，何れの方法も有効分析深さを浅く限定できることをシミュレーション計算と標準薄膜試料を用いた検証実験で確認することができた。開発した低エネルギープロトンビーム利用 PIXE 分析法の実際的な応用研究として，(1) 蛍光ガラス線量計素子の表面分析の研究，(2) 環境浄化微粒子DCPDの表面分析の研究　を取り上げた。何れの研究においても，分析試料について非常に浅い表面領域に限った組成分析が効果的に実施され，研究の進展に大きく貢献することを確認することができた。

目次

第 1 章 緒論 ----------1

1.1　材料分析技術とビームプローブ----------1
1.2　非破壊的な材料表面組成分析技術----------3
1.3　本研究の目的と論文構成----------5
参考文献----------8

第 2 章　代表的な表面組成分析法の特性比較----------10

2.1　緒言 ----------10
2.2　数値計算による有効分析深さの評価 ----------11
2.3　PIXE 分析法の一般的性質----------13
2.4　低エネルギープロトン利用 PIXE 分析法の特長----------15
2.5　結言----------19
参考文献----------20

第 3 章　低速イオン PIXE 分析装置の構築 ----------22

3.1　緒言 ----------22
3.2　低速イオンビーム照射装置の構成 ----------22
3.3　イオン源の改造----------25
3.4　イオンビーム輸送系のコンピュータ制御----------29
　3.4.1　電磁石分析システムの高精度化 ----------29
　3.4.2　共同実験のための遠隔制御システムの構築 ----------36
3.5　構築された低速イオン照射分析装置----------41
3.6　低エネルギープロトン励起特性 X 線測定装置の開発----------42
　3.6.1　低エネルギープロトンビーム導入ライン ----------42
　3.6.2　特性 X 線検出器系 ----------45
　3.6.3　イオンビームプロファイルモニタ ----------47
3.7　イオンビーム利用 PIXE 分析 ----------57
　3.7.1　特性 X 線の放出と測定----------57
　3.7.2　PIXE 分析用基準試料の作成----------60
　3.7.3　薄膜試料の PIXE 分析と分析感度----------60
3.8　結言----------63
参考文献----------64

第 4 章 低速イオン PIXE 分析法の評価と応用----------66

4.1 緒言 ----------66
4.2 表面分析モデル----------66
4.3 プロトンエネルギー依存性----------69
4.4 多層薄膜表面分析----------72
4.5 ビーム入射角依存性----------77
4.6 X 線検出方向依存性 ----------82
4.7 応用（I）－蛍光ガラス線量計素子の表面分析 ----------87
4.7.1 低速イオンビームによる個人被爆ガラス線量計の分析----------87
4.7.2 表面高感度化個人被爆ガラス線量計素子の組成分析----------89
4.7.3 不良ガラス線量計素子表面の組成分析----------91
4.8 応用（II）－環境浄化微粒子 DCPD の表面分析----------94
4.9 結言----------97
参考文献----------98

第 5 章 結論----------100

謝辞----------104

論文発表----------105

第 1 章 緒論

1.1 材料分析技術とビームプローブ

材料分析技術は，人類が利用する材料の進化に伴い，様々な手法を取り入れて発展してきた[1,2]。特に古くから利用されている機械的あるいは化学的な分析手法に加えて，イオンビームや電子線，X 線ビームといったビームプローブを用いる分析技術が，今日の社会の高度な技術基盤を支えている。ビームプローブによる分析計測技術は，対象とする材料の構成元素組成の分析から，近年では元素組成分析に留まらず微細な構造までも解析できる手法として注目され，そのための多くの関連技術の開発がなされてきている[3-6]。対象となる構成元素組成や微細構造の情報が複雑多様化するに伴って，多くの新しい技術的展開が見られ，**図 1.1** に示すように，よく知られた粒子ビームによるビームプローブを用いた分析技術のみでもその種類は百数十種類以上にのぼる[7]。そして，対象とする試料材料の特徴に合わせて，分析法を適切に組み合わせることで，より効果的に分析を行うことができるようになっている。

近年，ますます高度化する社会の要求を満たすために，電子部品に利用される半導体材料には，さらなる微細化・高密度化・高速化が求められている[8]。これらの目的を満たす技術開発においては，微細構造化や薄膜化に関する半導体プロセス技術が飛躍的に進んでいる。最先端の半導体デバイス分野では，基板ウェハーに対して，イオン注入や表面処理工程では数 nm 以下の分解能での処理精度が要求されている。

また，地球環境問題に対する世界的な関心から，電子デバイスの機能的な面のみならず，材料に存在する物質の環境負荷に関する制約が形成されつつある。電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する欧州議会指令 (Restriction of Hazardous Substances; RoHS)[9] や電気・電子機器の廃棄に関する欧州議会指令 (Waste Electrical and Electronic Equipment Directive; WEEE)[10] といった電気・電子機器の廃棄や電子デバイスに含まれる材料そのものに対する制約指令の発令によって，機器やデバイス自体に存在する環境負荷元素の評価

は欠かせないものとなっている。特に材料表面の微小領域の元素分析は，半導体デバイスを中心とした材料の開発やその管理において，非常に重要である。材料表面のマクロな物性や状態が微小粒子や微細構造介在物の発生により大きな影響を受けること，また微小電気機械素子およびその創製技術（Micro Electro Mechanical Systems; MEMS）に代表される半導体デバイスの微細化に伴い，素子の挙動が原子レベルの不純物や微粒子に大きく左右されることが例として挙げられる [11]。

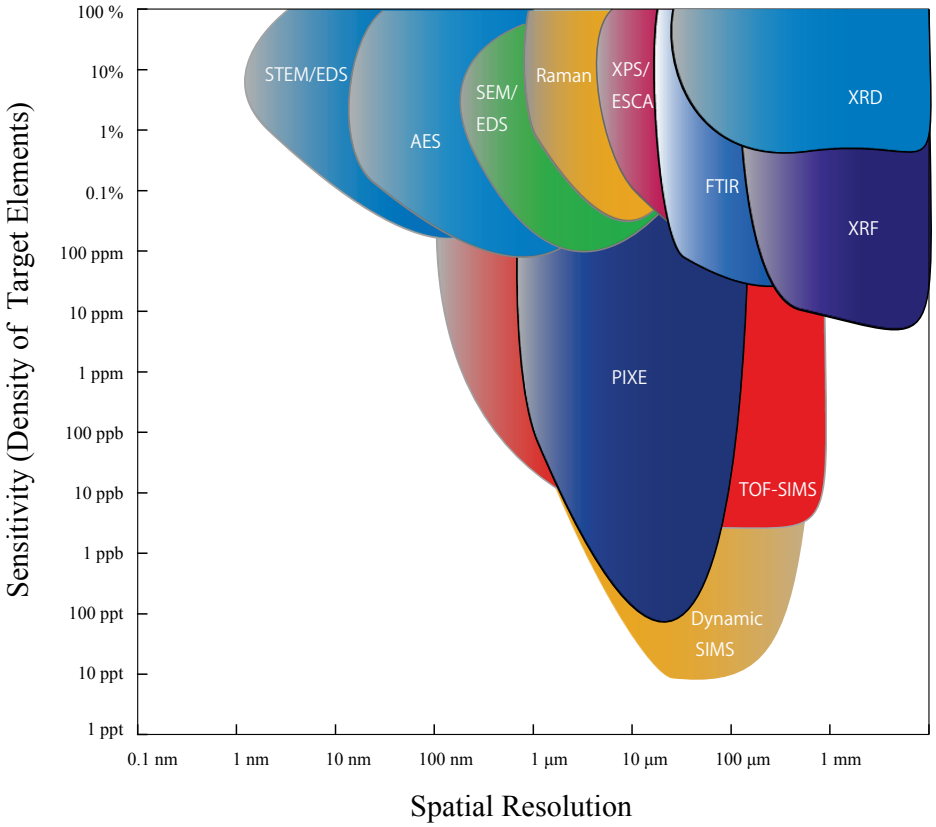


図 1.1 種々の分析法の感度と空間分解能[12]

図中分析法に含まれる略称は以下の通り対応する。

SEM: Scanning Electron Microscope; STEM: Scanning Tunneling Electron Microscope;
AES: Auger Electron Spectroscopy; Raman: Raman spectroscopy;
XRD: X‐ray diffraction ; XRF: X‐ray Fluorescence Analysis;
XPS: X-ray Photo-electron Spectroscopy; (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy; PIXE: Particle Induced X-ray Emission;
TOF: Time Of Flight; EDS: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis;
FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy;

他方で，大気中浮遊粒子状物質（エアロゾル）の影響は，電子デバイスのみならず， 地球規模の気象や人体に対してもその範囲が及んでいることが，近年，徐々に認識されつつある [13,14]。これらの大気中微粒子に代表される微粒子の元素分析に関連する技術も，今後の社会において開発が必要となる重要な技術の一つである [15]。

微小領域の元素分析には，微細なビームプローブ径の電子線やイオンビーム，X線が利用される。半導体材料表面の状態評価や微粒子不純物の分析評価のために， これらのビームプローブを用いる表面分析手法にも高精度かつ非破壊的な組成解析法の構築が必要である。しかしながら，表面化学分析， 深さ方向分析，スパッタリングの深さ方向の測定方法に関するISOドキュメント(ISO/TR15969)等に規定されている表面分析・材料深さ方向の分析方法では，破壊的分析手法が主要な分析法となっている[16,17]。このうち，2次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectroscopy; SIMS) は，イオンビームを利用した材料表面分析法の中で高感度な破壊的組成分析法として，材料組成の深さ方向分布の主要な分析法として,広く用いられている[18]。SIMS分析法は，数100 eVから20 keV程度までのエネルギーの重い（Ar^+ 等）イオンビームを試料表面に照射したときに起こるスパッタリング現象を利用した分析法である。スパッタリング効果により試料表面から放出された試料構成成分のうち，イオン化した原子や分子を適当な電界で引き出し，質量分析計を用いて元素分析を行う。SIMS 分析法は金属，半導体，絶縁物等，各種材料の微量成分分析が可能である[19]。試料表面から数10 μm 領域における微量元素の深さ方向濃度分布の高精度測定が可能である優れた利点を持つ。これに対して，X線や電子線の持つ利点を利用した非破壊的組成分析法の利用も行われている[20]。これらのプローブを利用し，スパッタリング処理を併用せずに深さ方向の分析が可能である。しかしながら，X線や電子をプローブとした手法では，その進入深さが大きいため，分析の有効領域が比較的広くなる。このため，試料表面の高精度な分析には，構造を含む多くの情報が事前に必要とされる。実用的な面で，これは問題であり，非破壊的な表面組成分析技術の確立には，さらなる技術開発の余地が残されていると考えられる。

1.2 非破壊的な材料表面組成分析技術

図 1.2 にイオンビーム，電子線及び X 線を利用した代表的な材料表面組成分析法の深さ分解能を簡単に示している。材料表面の非破壊的な組成分析に利用される技術のうち，イオンビームや電子線，及び X 線等の電磁波を利用した分析技術は非常に高感度である[21]。このうち特に，イオンビームを利用する方法は，他のビームプローブと比較して，原理的に分析範囲を表面に限定できる。計測対象を変更することで，多様な分析手法が構築可能であることから，高感度に材料組成を解析する手法として，数多くの研究がなされてきている。重イオンを用いた SIMS 法は破壊的な分析法となるが，軽イオンを用いた分析法は，一般的に非破壊である。粒子線励起 X 線分析法（Particle Induced X-ray Emission; PIXE）は，プロトンや He^{+}イオンビームを利用した非破壊的な組成分析法として，**図 1.1** にも示すように，最も高感度な分析法の一つである[22]。しかしながら通常の PIXE 分析法では，プローブビームとして数 MeV 程度のプロトンや He イオンの軽イオンビームを用いるため，イオンビームの試料への侵入深さが大きい。このため，深さ方向の分解能が SIMS 分析法に比べて大きく劣っている。**図 1.2** に示すように，深さ方向の分解能を基準とすると，通常の PIXE 法は，オージェ電子を利用した AES 法等と比較しても，その分解能が高いとはいえない。

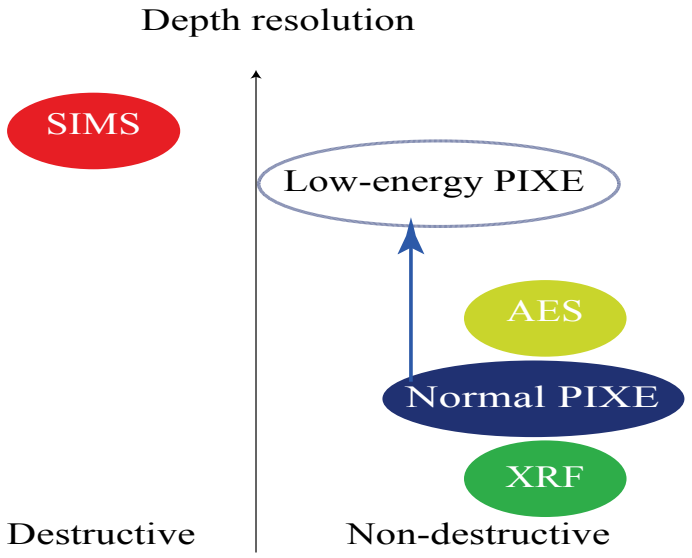


図 1.2 代表的な材料表面組成分析法の深さ方向の分解能

ここで，低エネルギーのイオンビームを用いれば，試料中へのイオンビームの侵入長が限定できる。これにより，PIXE 法が持つ非破壊的分析であり，高感度である特徴を維持しながら，原理的に深さ方向の分解能を向上させることができるはずである。しかし，測定対象である試料からの特性 X 線の発生率が急激に減少するため，これまで PIXE 分析法に低エネルギーのイオンビームを使われることはほとんどなかった[23]。

これらの研究では，照射されるイオンのエネルギーに関して，精密な制御が困難であったことも，分析法が確立しなかった原因として挙げられている。これらの問題から，実用に結びつかなかった低エネルギーイオンを用いた PIXE 分析法に関して，現在の状態を含めて，改めて内容を整理する。小型で高感度な X 線検出器が，現在，市販され利用可能である。ビーム照射装置の制御システムについても，より高精度な制御を可能とする素子が開発されている。これらを利用した装置構築を行うことができれば，既存研究が達成しなかった低エネルギーイオンを利用した分析システムを開発する事が可能であると考えられる。

1.3 本研究の目的と論文構成

本研究では，低エネルギーイオンビームを用いる PIXE 表面分析法の感度と深さ方向の分解能について評価し，その実用性について検証を行う。著者の所属する先進ビームシステム工学領域の所有する半導体材料研究用のイオンビーム加速器に，新しく低エネルギープロトン利用の PIXE 表面分析ラインを開発する。さらに低エネルギープロトン励起特性 X 線を高精度で測定できる検出器体系を開発整備することで，従来，十分に検討されていなかった低エネルギープロトンを利用する PIXE 表面分析法の感度と深さ方向の分解能の評価を行う。また，この PIXE 表面分析法の深さ方向の分解能を向上させる方法について考察し，その有効性についての実証実験を実施する。本研究で開発される分析装置は，イオン注入装置を基本としており，基板に対するイオン注入処理とその評価を同体系で行うことができる装置となる。X 線や電子を用いた表面分析技術では実現できていない，表面組成に高感度な分析装置の構築に応用が可能となれば，表

面層に複雑な層構造を有する半導体試料の組成評価を非破壊的に実施可能となると考えられる。さらに，この PIXE 表面分析装置が，新しい機能材料や素子の開発や表面分析が困難である微粒子の分析にも効果的に利用できることを示す。材料表面の元素偏在の評価や，エアロゾルといった微量の元素を含む微粒子について，基板全体の元素構成と切り離した分析が，本手法では可能である。本論文は，上記の研究内容をまとめたものであり，以下の各章から構成されている。

第 2 章では，低エネルギーイオンビームをプローブとした表面組成分析法と，他のビームを用いる分析手法との比較について述べている。表面分析の有効深さに関して，電子線や X 線を利用する表面組成分析技術と，プロトンビームによる表面組成分析技術を比較した。100 keV 程度以下の低エネルギープロトンビームを用いることで，電子線や X 線を利用する分析手法では得られない，数 100 nm 程度の有効分析深さが得られること，特性 X 線の発生率は低下するものの，特性X線測定の信号雑音比は通常の高エネルギーイオンビーム利用の PIXE 分析法に比べてもそれほど低下しないことを明らかにした。このことは，第 4 章で述べる実験結果で確かめられた。

第 3 章の前半では，低エネルギープロトンビーム照射装置の開発内容について述べている。既設の半導体イオン注入用加速器を本研究用に改造した。水素イオンを安定に引き出せるように，フリーマン型イオン源をアルゴンと水素の混合ガスを導入できるように改造した。さらに，イオン源の制御系及び偏向マグネット・集束レンズ等の各ビーム輸送コンポーネントの制御系をコンピュータで集中制御し，エネルギーを変更させても，低エネルギープロトンビームを安定に照射できるようにした。また，イオン源内にスパッタリング（アルゴンイオンによる）電極を新たに設けることで，試料の表面処理や表面分析用基準試料の作成に必要な各種の金属イオンビームの生成を可能にした。蛍光材料とフォトレジストによる微細加工技術を用いたメッシュ状電極による精密ビームモニタを独自に開発し，イオンビームの高精度照射を効果的に行えるようにした。

第 3 章の後半では，本研究用に開発した特性X線計測システムについて述べている。この計測システムは，最近急速に普及してきた電子冷却型 Si 半導体 X 線検出器に 3 次元精密可動ステージを組み合わせて製作した。また，深さ方向の分解能を向上させるために，ターゲットチェンバーにはゴニオメータを取り付け，プロトンビームの試料表面への入射角を可変できるようにした。さらに，本装置全体を，コンピュータを介して，遠隔地から制御可能とした。分析試料の提供元である遠隔地との共同実験を目的に，Web 経由での装置制御システムを開発した。 本システムを用い，複数の遠隔地を結んだ形で，材料分析実験を試行した。

第 4 章の前半では，開発した低エネルギープロトンを利用したPIXE表面分析システムの性能評価について述べている。元素の種類と厚さの異なる複数の標準薄膜試料を準備し，プロトンビームのエネルギーと特性X線の発生量の関係を測定評価した。本低エネルギープロトン利用 PIXE 表面分析システムについて，絶対感度や特性X線のエネルギー測定領域を実験で明らかにした。また，試料へのプロトンビームの入射が垂直の場合，有効分析深さはおおよそ数 100 nm 程度であることを実験とシミュレーション計算の結果より明らかにした。さらに，プローブのプロトンビームのエネルギーを変化させて PIXE 分析することにより，荷電粒子及び光子の輸送計算を併用することで，多層薄膜試料の構成や膜厚の推定ができることを示した。また，プロトンビームの試料表面への入射角を小さくする，あるいは X 線検出器と試料表面の角度を小さくすることで，有効分析深さをさらに小さくできることを明らかにした。

第 4 章の後半では，本低エネルギープロトン利用 PIXE 表面分析システムを利用して行った新しいガラス線量計素子の開発研究および新しい環境浄化微粒子の開発研究への応用例について述べている。何れの開発研究においても，本低エネルギープロトン利用 PIXE 表面分析システムが大きな貢献をしていることがわかる。

第 5 章では，以上より得られた知見を総括し，結論を述べている。

参考文献

[1] 表面科学会編, “表面分析図鑑”, *共立出版* (1994).

[2] 日本化学会編, “実験化学講座「表面・界面」”, *丸善* (1993).

[3] J.A. Cookson, “ The Use of the PIXE Technique with Nuclear Microprobes ”, *Nucl. Instr. Meth.*, Vol. 181, No. 115 (1981).

[4] 太田俊明, “ X 線吸収分光法 －XAFS とその応用”, *IPC出版* (2007) .

[5] S. Huefner, “Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications”, *Springer* (2003).

[6] L.C. Feldman and J.W. Mayer, “Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis”, *N.J. Englewood Cliffs, PTR Prentice Hall* (1986).

[7] 副島啓義他, “表面・深さ方向の分析方法”, *サイエンス&テクノロジー社* (2007).

[8] A. Allan, “International Technology Roadmap for Semiconductors”, *ITRS ORTC Public Conference*, Makuhari, Japan (2007).

[9] The European Palament and the Coucil of the European Union, “ DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment”, *Official Journal of the European Union*,Vol. L37, pp. 19-23 (2003).

[10] The European Palament and the Coucil of the European Union, “DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) ”, *Official Journal of the European Union*,Vol. L37, pp. 24-38 (2003).

[11] M. Zougagh and A. Rios, “Micro-electromechanical sensors in the analytical field”, *Analyst*, Vol. 134, No. 7, pp. 1274-1290 (2009).

[12] ナノサイエンス社HP, “各種方面分析法の比較図”, http://www.nanoscience.co.jp/a1.html

[13] 日本エアロゾル学会編, “エアロゾル用語集”, *京都大学出版会* (2004).

[14] 横山栄二, 内山巌雄, “大気中微小粒子の環境・健康影響”, *日本環境衛生センター*, (2000).

[15] 笠原三紀夫, “エアロゾルの大気環境影響”, *京都大学出版会* (2007).

[16] 鈴木峰晴, “深さ方向分析の最適化およびスパッタ深さの測定”, *表面科学*, Vol. 24, No. 4, pp. 222-226 (2003).

[17] S. Tanuma, “Summary of ISO/TC 201 Standard: XX ISO 18118:2004 : Surface chemical analysis: Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, Guide to the use of experimentally determined relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials”, *Surf. Interface Anal.*, Vol. 38, pp. 178-180 (2006).

[18] 藤本文範, 小牧研一郎, “イオンビームによる物質分析・物質改質”, *内田老鶴圃* (2000).

[19] R.G. Wilson, et al., “Secondary Ion Mass Spectrometry: A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis”, *Wiley-Interscience* (1989).

[20] K. Kajiwara, “Summary of ISO/TC 201 Standard: IV ISO14606:2000?Surface chemical analysis: Sputter depthprofiling: Optimization using layered systems as reference materials”, *Surf. Interface Anal.*, Vol. 33, pp. 365-366 (2002).

[21] 飯田敏行, “先進放射線利用”, *大阪大学出版会* (2005).

[22] 石井慶造, “マイクロPIXEとその応用”, *放射線*, Vol. 23, No. 1, pp. 53-61(1997).

[23] J. Miranda and A. Oliver,“The role of the ionization and stopping cross sections in PIXE thin film thickness measurements”, *Nucl. Instr. Meth.,* Vol. 34, Issue 3, pp. 362-368 (1988).

第 2 章　代表的な表面組成分析法の特性比較

2.1 緒言

材料の表面分析に用いられるプローブは，イオンビーム，電子線，電磁波(X線，γ 線，光)及びメカニカルプローブの４種類に大別される[1]。そして，これらのプローブを組み合わせることで，数多くの表面分析手法が構築されている[2]。いずれの表面分析手法においても，分析プローブが測定対象の材料と相互作用をすることにより，表面に関する情報を含んだ応答（信号）を発生させる。この信号は，分析試料表面の性質や特徴に対応した情報を含み，専用の検出器もしくはプローブ自体が持つ検出機構で測定される。

特に，材料の極表面の元素組成を分析するプローブとしては，イオンビーム，電子線および X 線の 3 種類が利用される。分析試料表面にプローブビームの粒子線や電磁波を照射し，それにより発生する応答（信号）を検出する。正確な有効分析領域は，入射プローブビーム(イオンビーム，電子線，X 線等)の侵入領域と信号発生領域，および信号脱出深さにより決定される。そして，プローブビームの性質の違いによって試料材料に対する有効分析深さが異なる。

現在，最も一般的とされる材料極表面の元素組成分析技術は，イオンスパッタリングを利用した破壊的な分析技術である。スパッタリング時に放出される2次イオンを測定する SIMS 分析法のみならず，AES や XRF といった分析法でも， イオンビームによるスパッタリング効果を併用することで， 表面分析の感度（深さ方向の分解能）の向上が図られている[3]。

本章では材料表面の元素組成分析を目的に，イオンビーム，電子線そして X 線のビームプローブの特性について比較検討を行う。有効分析深さと実際の応答（信号）計測における信号対雑音比に着目して，イオンビーム，電子線そして X 線のビームプローブの特性を比較した。そして，本研究の主題である低エネルギーイオンビームを利用する PIXE (Particle Induced X-ray Emission; PIXE) 表面分析システムの構築にあたり，必要な検討項目について本章でまとめた。

2.2 数値計算による有効分析深さの評価

ビームプローブによる分析領域は，プローブビームの侵入領域と応答信号発生領域及び応答信号脱出深さにより決定される。入射プローブビームのエネルギーは分析装置のビーム設定条件によって決まった大きさであるのに対して，測定される応答信号の粒子（ PIXE 分析の場合は X 線）のエネルギーは，生成機構によって決まる特徴を持つ。

荷電粒子輸送計算コードおよび X 線についての NIST (National Institute of Standards and Technology) データテーブル[4]を用いて，プロトンビーム，電子線および X 線の固体試料（アルミニウム）に対する侵入深さ領域の計算例を**図 2.1** に示している。プロトンビームの輸送計算には SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) コード[5], 電子線の輸送計算には NIST STAR コード[6]を利用した。図中の四角で示されている領域は，それぞれの分析法に対して通常のビーム条件の場合に対応している。この範囲の何れの種類の入射ビームによっても，試料からは特性 X 線が発生し，その特性 X 線のエネルギー測定によって試料の元素組成分析を非破壊で行うことができる。低エネルギーのプロトンビームによる PIXE 分析法が最も薄い表面層の元素組成分析ができることが予想される。

電子線をプローブビームとして用いる表面分析も，装置の維持管理が容易であるため広く行われている。しかし，電子は質量が小さく電場や磁場の影響を容易に受け，また，計測の際に雑音を生じ易いため極表面の高精度分析には向かない。X線はイオンビームや電子線と比較して本質的に透過力が大きいため，透過像撮影等のプローブビームとして用いられる。試料への侵入深さや相互作用領域を制限することは原理的に困難である。

通常数 MeV のプロトンやヘリウムのイオンビームを試料に照射し，試料の構成原子の内殻電離に伴って放出される特性X線を測定して成分分析する手法を，粒子線励起 X 線分析 (PIXE) 法と呼ぶ。数 MeV のエネルギーのプロトンやヘリウムイオンのビームは，一般に，バン・デ・グラーフ加速器やサイクロトロン等の加速器により生成する[7]。

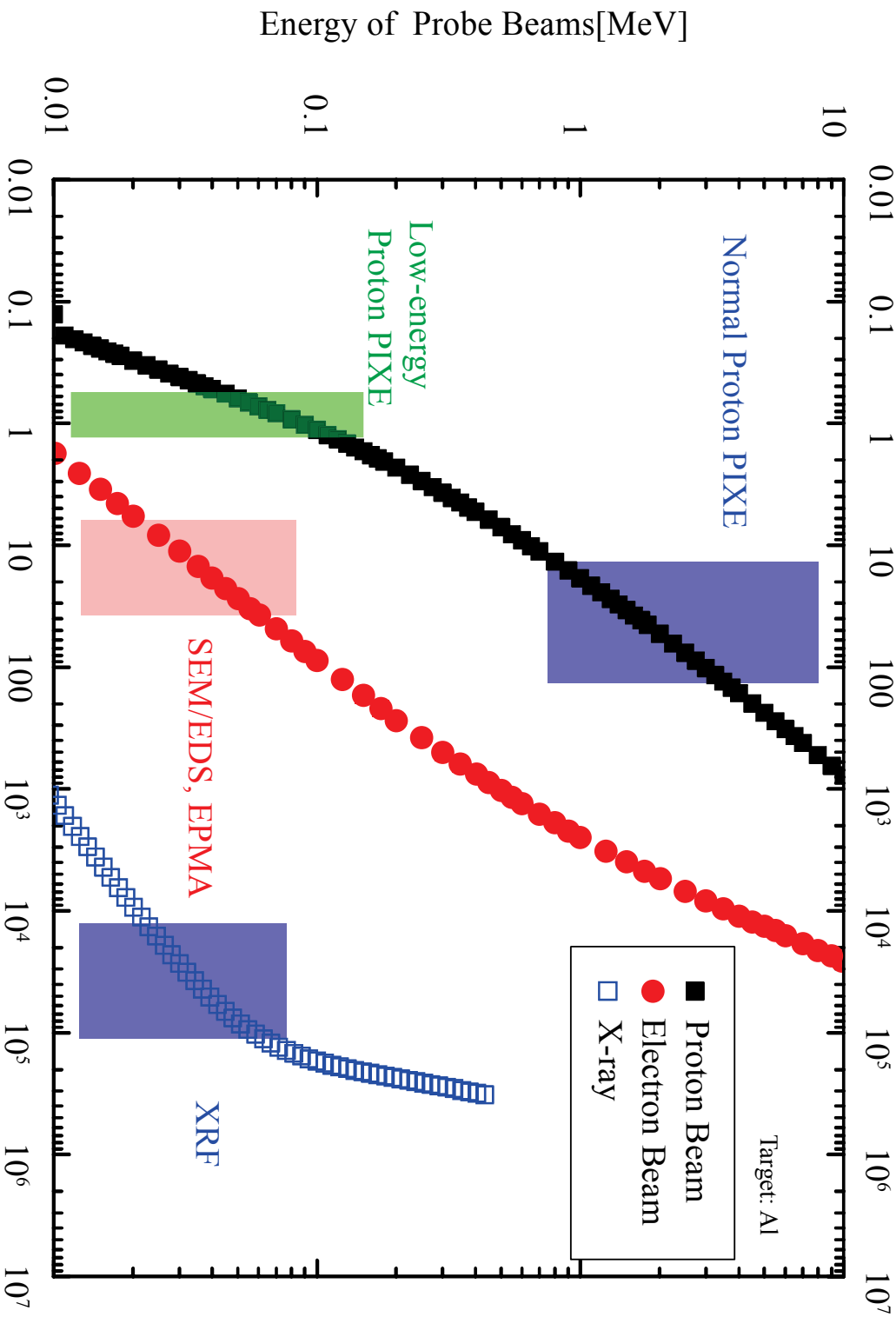


図 2.1 プロトンビーム，電子線，X 線のエネルギーと固体試料に対する有効分析深さ

試料原子の内殻電離に伴って放出される特性X線のエネルギーは，通常，エネルギー分散型 X 線検出器 (Energy Dispersive X-ray spectrometer; EDX) を用いて計測する。粒子線励起特性 X 線の発生断面積は大きく，微量元素からの特性 X 線も十分に測定でき， 試料中の軽元素を除くほぼ全ての元素の含有量を推定することが可能である。PIXE 表面分析法は，試料が分析によって破壊されてしまう誘導結合プラズマ質量分析 (Inductively Coupled Plasma; ICP) 法や SIMS 分析法等と比べて，分析感度についても遜色なく，さらに非破壊分析である優れた特長を有している。

2.3 PIXE分析法の一般的性質

軽イオンビームを利用する PIXE 分析法と電子線を利用する組成分析法 [例えば 走査型電子顕微鏡分析法 (SEM-EDX) あるいは電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro-Analysis; EPMA) 分析法] を比べれば，PIXE 分析法の方がより高感度な組成分析が可能である[8]。電子線励起による特性 X 線分析の場合は，プローブビームの一次電子線により制動放射が誘起される。この制動放射による X 線成分が大きなバックグラウンド雑音となり分析感度を低下させることになる。これが電子線励起特性X線分析法の短所である。対照的にイオンビーム励起 PIXE 分析法ではバックグラウンドの連続 X 線成分は十分に小さく，軽イオンビーム利用の PIXE 組成分析法における検出限界は，電子線励起特性 X 線分析法における検出限界よりも 2 桁以上優れていると言われている。さらに，イオンビームを絞ることで， 電子線による分析と同様に1 μm程度の空間解像度の2次元組成マッピングを行うことも可能である[9]。このように，PIXE 分析法は微細かつ微量の分析方法として認められ，材料科学のみならず生物学，環境学，地球科学や考古学といった広い分野で応用されている[10-13]。

イオンビーム利用 PIXE 分析法について，深さ方向の分解能を向上させる期待が高まっている。材料表面の加工精度をさらに上げるためである。**図2.2**に，金属に対するプロトンビームの侵入深さ（平均飛程）と K 殻特性 X 線放出断面積の関係の例を示している。アルミニウム，銅，金中のプロトンの平均飛程

については阻止能を利用して計算した[5]。また，K 殻特性 X 線の放出断面積は，平均飛程に相当するプロトンのエネルギーについて特性 X 線のデータテーブル[14]より求めた。

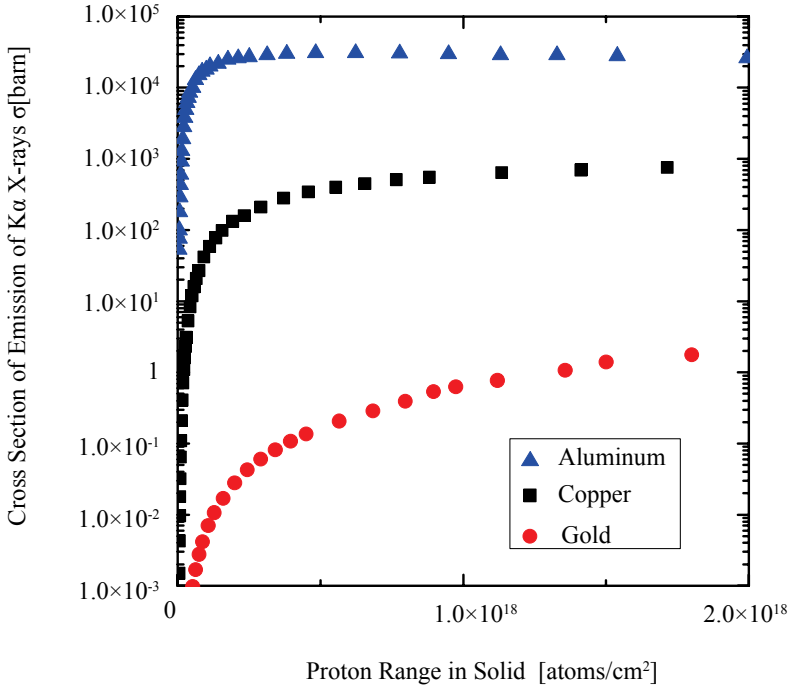


図 2.2 プロトンの最大侵入深さ（飛程）と K 殻特性 X 線放出断面積の関係

多くの元素のプロトンに対する特性 X 線放出断面積は 3 MeV 辺りで最大となる。このエネルギーでは，概して試料表面から 数 μm～10 μm の深さまでを分析することになる。もっと薄い表面層に限って分析するには， イオンビームのエネルギーを下げる必要がある。イオンビームのエネルギーを低下させることでイオン侵入深さが減少し，元素分析の有効範囲を限定することができる。反面，元素同定のための特性 X 線放出効率は大きく低下する。

軽イオンによる内殻電離は，クーロン力による内殻電子の反跳によって引き起こされる。プロトンによる K 殻電離断面積は，高エネルギー領域において，

$$\sigma_K^i \approx A \cdot Z_p^{\,2} U^{-2} \left[\frac{m_e E_p}{M_p U} \right]^n \qquad (2\text{-}1)$$

のように近似され，プロトンのエネルギーのほぼ 4 乗（n＝4）に比例して低下する。ここで，Aは定数であり，Z_p，M_p，E_p はプロトンの電荷数，質量，エネルギーである。また，m_e は電子の質量，Uは K 殻電子の束縛エネルギーである[15]。100 keV 以下の低エネルギー領域では，電離断面積の測定データもほとんど無く，衝突現象が複雑になるため十分な理論もまだできていない状況である。このように，低エネルギーイオンビームでは特性 X 線の発生率が非常に小さくなるため，極表面分析技術としての PIXE 分析法の研究はそれほど進展することはなかった[16]。

2.4 低エネルギープロトン利用PIXE分析法の特長

一般に，PIXE 分析法の検出限界は，バックグラウンド雑音となる連続 X 線成分の大きさにより決まる。例えば，前節で述べたように，電子線励起特性 X 線の場合は制動 X 線のバックグラウンドレベルが高く，検出限界は高くなってしまう。また，　軽元素に対する PIXE 分析法の検出限界はそれほど低くはない。低エネルギー領域（4.0 keV 以下）の X 線のバックグラウンドレベルが，二次電子誘起制動 X 線のために高くなるからである。バックグラウンド雑音となる連続 X 線計数値の統計誤差の3倍より，特性 X 線計数値が大きければ，元素同定分析に利用するピークが確認できると考えられている。プロトン励起特性 X 線の計測では，以下の4種類の連続 X 線発生が主要なバックグラウンド雑音成分となる[17]。

1）　準自由電子制動輻射 (Quasi-Free Electron Bremsstrahlung; QFEB)

標的原子の外殻電子が連続エネルギーレベルに励起され，再度元の軌道に戻る際に発生する連続 X 線である。プロトンのエネルギーを E_p，質量を　M_p，電子の質量を m_p，発生 X 線の最大エネルギーを T_r とすると，

$$T_r = \frac{m_e}{M_p} E_p \tag{2-2}$$

までのエネルギーの連続X線成分が形成される。因みに，E_p = 3 MeV のプロトン利用 PIXE 分析では，1.63 keV までの範囲にこの発生機構の連続 X 線の成分が分布することになる。

２）　二次電子制動輻射 (Secondary Electron Bremsstrahlung; SEB)

入射イオンが標的原子と衝突することで二次電子が放出される。この二次電子が試料中の他の原子核と衝突して発生する制動放射 X 線である。この制動放射 X 線の最大エネルギーを T_m とすると，

$$T_m = 4 \cdot T_r = 4 \cdot \frac{m_e}{M_p} E_p \qquad (2\text{-}3)$$

で表され， Ep = 3 MeV のプロトン利用 PIXE 分析では，6.53 keV までの範囲にこの発生機構の連続 X 線の成分が分布することになる。

３）　原子制動輻射 (Atomic Brehmsstrahlung; AB)

入射イオンが標的原子と衝突することで，標的原子全体から放出される制動放射 X 線である。SEB 成分よりも高いエネルギー範囲まで連続X線成分が形成される。エネルギーが ~3.0 MeV の通常のプロトン利用 PIXE 分析では，SEB とAB の成分が主要なバックグラウンド成分である。E_p < 1 MeV の PIXE 分析では， QFEB と SEB の成分は大きく減少し， AB の連続 X 線成分が主要なバックグラウンド雑音となる。

４）　原子核制動輻射 (Nuclear Brehmsstrahlung; NB)

入射イオンの原子核と標的原子の原子核との衝突に基づく制動放射線成分である。上記の 1）~ 3）の制動輻射X線と比べると，この発生機構の X 線は高いエネルギー範囲まで分布するが，発生強度は低く，PIXE 分析におけるバックグラウンド成分としてはほとんど問題とはならない。

イオンビームのエネルギーを下げると試料からの特性 X 線の発生率が低下するが，通常の PIXE 分析法では高いバックグラウンドを形成していた QFEB および SEB の連続 X 線成分も低下する[18]。そこで，イオンビームのエネルギーと，信号である特性 X 線の発生率と雑音であるバックグラウンド連続 X 線の発生率の比について計算による推定を行った。 **図2.3**に，一般的な特性 X 線のエネルギー測定領域における特性 X 線強度（信号）と連続 X 線強度（雑音）の比の例を示している。横軸はX線のエネルギー，縦軸は特性 X 線測定における信号雑音比である。

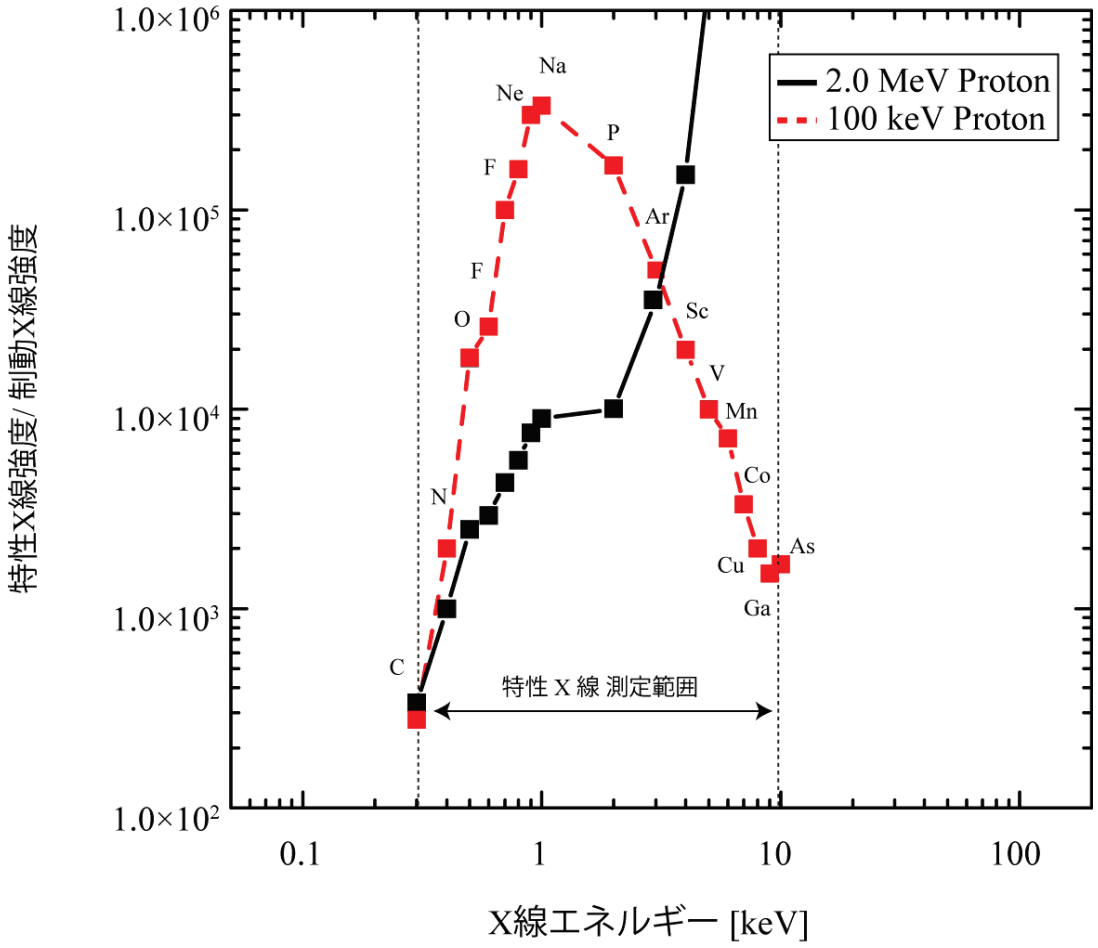


図 2.3　プロトンビーム利用 PIXE 組成分析における特性 X 線強度（信号）とバックグラウンド連続 X 線強度（雑音）の信号雑音比

プロトンビームのエネルギーについては，通常レベルの 2.0 MeV と低エネルギーレベルの 100 keV の例について示している。この図から，低エネルギープロトンを利用する PIXE 組成分析においても，通常エネルギーのプロトン PIXE 分析法に比べて分析感度は低下するものの十分な信号雑音比で組成分析が行えることが予想される。分析感度の低下は，プロトンビームの強度を大きくすること，X 線検出系の検出効率を高めること，測定時間を長くすること等で補うことができる。

低エネルギープロトンビームを利用する PIXE 組成分析の目的は，試料の内部を含まず表面層のみに限って分析を行うところにある。**図2.4** に，低エネルギープロトンによる試料の厚さと特性 X 線の発生量の関係を示している。試料の種類によって特性 X 線の発生効率は異なるが，これまでのPIXE分析法に比べて十分に浅い表面層に限って効果的に分析できることがわかる。

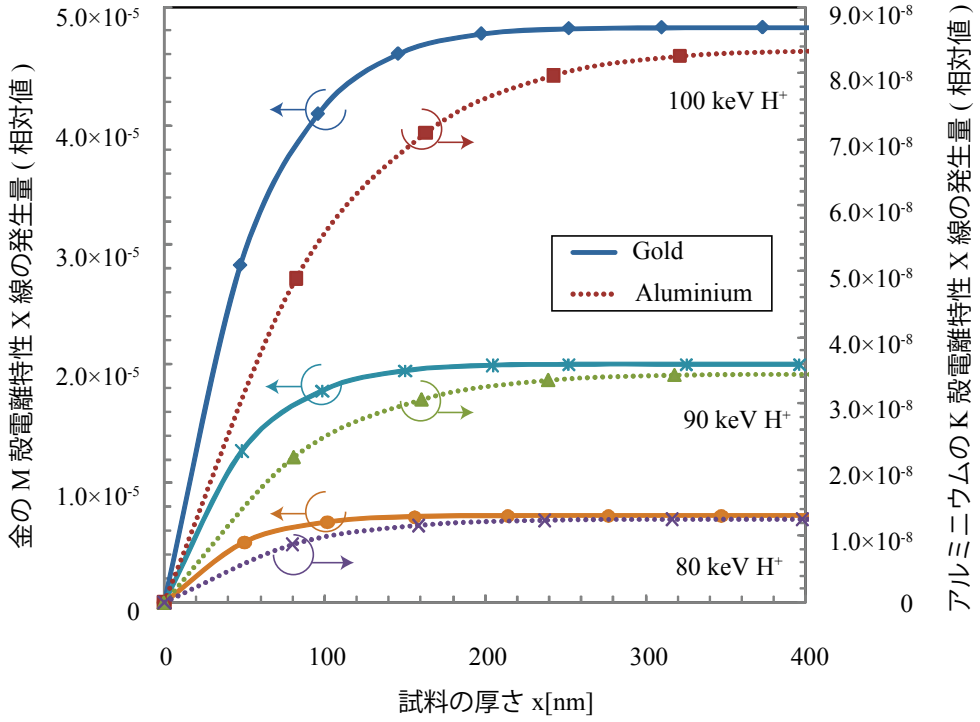


図2.4 低エネルギープロトンによる試料の厚さと特性 X 線の発生量の関係

なお，アルミニウムについては K 殻電離の特性 X 線，金については M 殻電離の特性 X 線を測定するとしている。また，プロトンのエネルギーを変化させると，特性 X 線の発生量が一定となるまでに必要な試料厚みも変化する。この変化より，深さ方向の組成分布に関する情報も得ることができると考えられる。

2.5 結言

本章では，イオンビーム，電子線そして X 線を利用する表面組成分析法について特性比較を行った。組成分析の有効深さを狭く制限することに関して，イオンビームを利用する PIXE 分析法が効果的であることを示した。さらに，イオン（プロトン）ビームのエネルギーを下げることで表面層に限定した分析が可能であること，分析感度は低下するが特性 X 線測定における信号雑音比はそれ程低下しないことをシミュレーション計算により示した。また，深さ方向の組成分布を調べる方法として，プロトンビームのエネルギーを変化させながら，特性 X 線の発生率変化を測定する方法が利用できることを示唆した。

参考文献

[1] 吉原 一紘, “入門 表面分析”, *内田老鶴圃* (2003).

[2] 表面科学会編, “表面分析辞典”, *共立出版* (1986).

[3] Y. Yamamoto, et al., “XPS-depth analysis using C60 ion sputtering of buried interface in plasma-treated ethylene-tetrafluoroethylene-copolymer (ETFE) film”, *Surf. and Interf. Anal.,*Vol. 40, No. 13, pp. 1631-1634,(2008).

[4] C.T. Chantler, et al., “Detailed Tabulation of Atomic Form Factors, Photoelectric Absorption and Scattering Cross Section and Mass Attenuation Coefficients for Z=1-92 from E=1-10eV to E=0.4-1.0MeV, addressing convergence issues of earlier work”, *J. Phys. Chem. Ref. Dat* , Vol. 29, No. 4, pp. 597-1048 (2000).

[5] J. F. Ziegler, et al., “The Stopping and Range of Ions in Solids”, *Pergamon Press, New York* (1985).

[6] International Commission on Radiation Units and Measurements, “Stopping-Power and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions”, *ICRU Report 37, Bethesda, MD, USA* (1984).

[7] 熊谷寛夫, “実験物理学講座「加速器」”, *共立出版* (1975).

[8] M. J. Bailey, et al., “Trace element profiling of gunshot residues byPIXE and SEM-EDS: a feasibility study”, *X-Ray Spectrom.*, Vol. 38, pp. 190-194 (2009).

[9] K. Ishii, et al., “Elemental analysis of cellular samples by in-air micro-PIXE”, *Nucl. Instr. Meth. B*, Vol. 181,No. 1-4,pp. 448-453 ,(2001).

[10] 電気学会 編,“電子・イオンビーム工学”, *オーム社* (1995).

[11] 財団法人放射線利用振興協会編, “放射線利用技術試験研究データベース”, http://www.rada.or.jp/database/

[12] 石井慶造, 森田右, “Bio-PIXEの現状”, *Radioisotopes*, Vol. 42, pp. 579-589 (1993).

[13] M. Chiari, et al., “Atmospheric aerosol characterisation by Ion Beam Analysis techniques: recent improvements at the Van de Graff laboratory in Florence”, *Nucl. Instr. Meth. B,* Vol. 219-220, pp. 166-170 (2004).

[14] H. Paul, and J. Sacher, “Fitted Empirical Reference Cross Sections For K-Shell Ionization by Protons”, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*,Vol. 42, pp. 105-156 (1989).

[15] D.D. Cohen, M.Harrigan, “K- and L-shell ionization cross sections for protons and helium ions calculated in the ecpssr theory”, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol. 33, No. 2, pp. 255-343 (1985).

[16] J. Miranda, “Low energy PIXE: advantages, drawbacks, and applications”, *Nucl. Instr. Meth. B*, Vol. 118, Issue 1-4, pp. 346-351 (1996).

[17] 藤本文範, 小牧研一郎, “イオンビームによる物質分析・物質改質”, *内田老鶴圃* (2000).

[18] Y. Moriya, et al.,“Sensitivity in Light Element Analysis by 2 MeV and 150 keV Proton and Photon Induced X-Rays”, *Nucl. Instr. Meth.,* Vol. 150, pp. 523-528 (1978).

第 3 章　低速イオンPIXE分析装置の構築

3.1 緒言

本研究の目的は，100 keV 程度の低エネルギープロトンビームを利用する PIXE 表面分析システムを開発することである。一般的な PIXE 分析システムは，加速電圧が数 MV の加速器装置を利用して構築されている。数 MeV の軽イオンは, 試料表面から数 ~10 μm 程度の深さ内に存在する原子と相互作用し，標的原子の内殻電離に伴って原子固有の特性 X 線を放出させる。これに対して，本研究の低エネルギープロトンを利用する PIXE 分析システムでは，プロトンの試料への侵入深さが通常のシステムより 1 桁以上小さく，分析領域を浅く限定している。つまり，試料の表面層に限った元素組成分析を目指している。

本研究では，所属研究室が所有する半導体研究用のイオン注入加速器に低エネルギープロトンビームラインを併設し，新しく PIXE 表面分析システムを開発した。特性 X 線の測定には，最近急速に普及してきた液体窒素を使わない電子冷却型のSi 検出器を利用した。

本章の前半では，開発した低エネルギープロトンビーム照射装置の構成と特性について述べる。また，この装置に関連して，プロトンビームの高精度照射のために開発した新しいビームプロファイルモニタについて述べる。後半では，簡便な電子冷却型 Si 検出器で構成した特性 X 線測定系について述べる。そして最後に，本低エネルギープロトン利用 PIXE 分析システム全体の基本的な特性について述べる。

3.2 低速イオンビーム照射装置の構成

図3.1 に開発した低エネルギーイオンビーム照射装置の写真を，**図3.2** に大きさを正確に表した照射装置全体の概略図を，**図3.3** にビーム生成及び輸送コンポーネントの制御用センサーや電源等を含めたシステム全体の概略図を示す。この装置は，半導体研究用イオン注入装置の基本コンポーネントを利用して構築

されている[1]。イオン源，質量分析マグネット，加速管，絶縁トランス，エネルギー分析マグネット，ビーム振り分けマグネット等の主要なコンポーネント[2] を日新イオン機器（株）から譲り受け，それらを組み合わせて独自のイオンビーム照射装置を構築した[3]。本装置のイオンビームの最大引き出し電圧は 40 kV，最大加速電圧は160 kV である。これらの電圧を高速高精度で制御することで，　プローブビームのエネルギーを変化させた高度の分析が可能となる。ただし，イオンビームのエネルギーの変化に合わせて，ビーム偏向マグネット等も高速高精度で制御する必要がある。本装置では，これらの各コンポーネントを駆動する電源は，マイクロコンピュータを用いた集中制御システムに接続している。

プロトン利用の PIXE 表面分析システムを開発するために，基本のイオンビーム照射装置にいくつかの改良を加えた。これまで周期律表の3，5 族イオンの生成が主目的であったイオン源に水素や希ガスを導入できるようにし，プロトンや他種の必要なイオンビームを取り出せるようにした。また，これまで半導体材料へのイオン注入や各種のイオン照射実験に利用されていた照射チェンバに，PIXE 分析にも利用できるように改良変更を加えた。

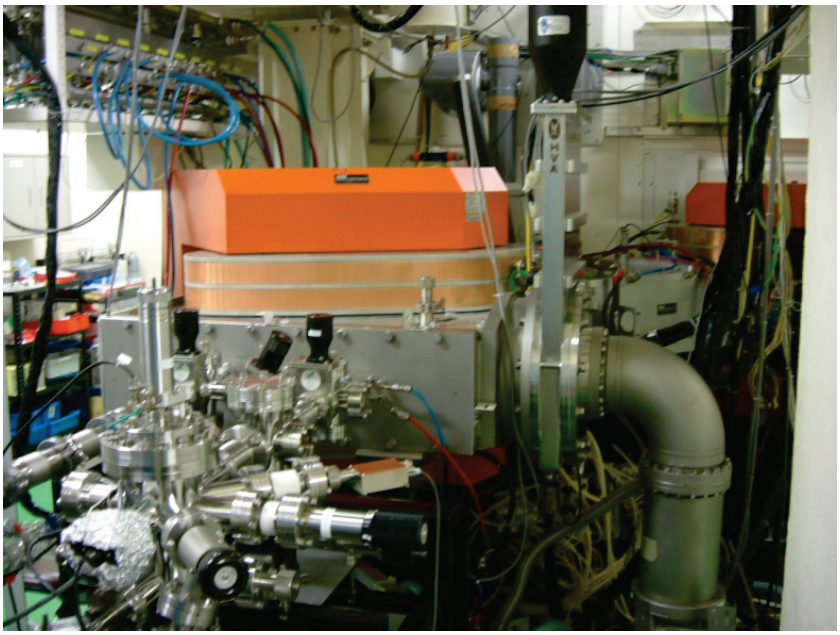


図 3.1　開発した低エネルギーイオンビーム照射装置の写真

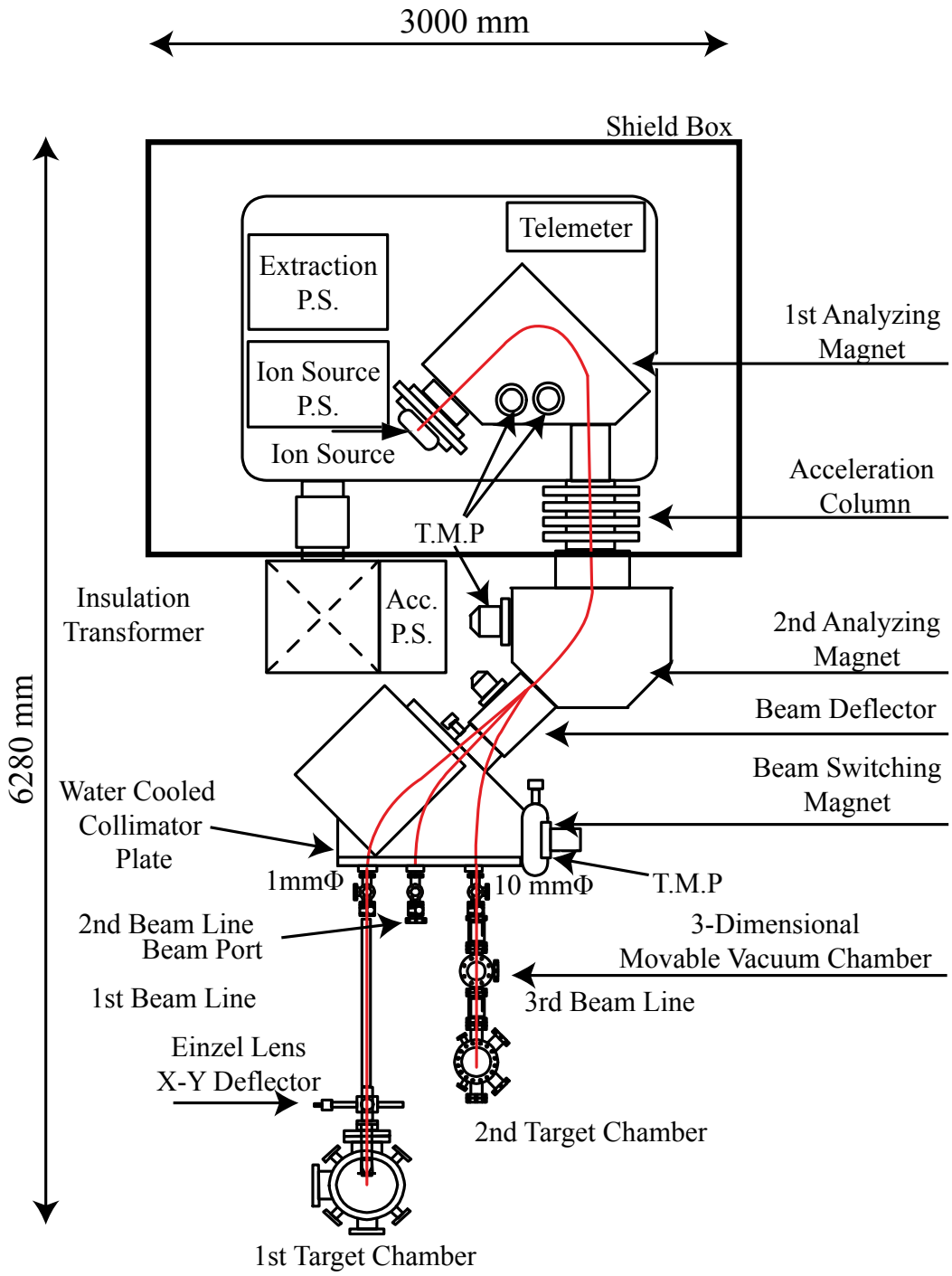


図3.2　開発した低エネルギーイオンビーム照射装置全体の概略図

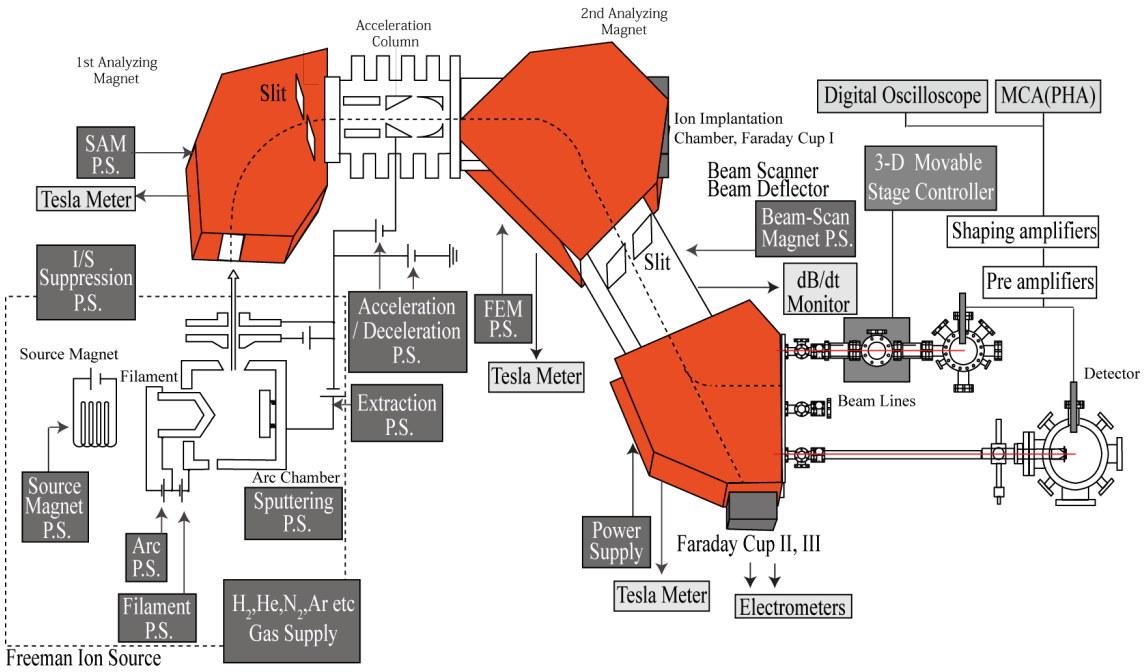


図3.3　ビーム生成及び輸送コンポーネントの制御用センサーや電源等を含めたシステム全体の概略図

3.3 イオン源の改造

[プロトンビームの生成]

本イオンビーム照射装置には，改良フリーマン型のイオン源が取り付けられている。このイオン源の構造の概略図を **図3.4** に示す。フリーマン型イオン源は，タンタルやタングステンなどで作られた直線状のフィラメントを直方体状のプラズマチェンバ内に張り，外部からフィラメントと平行な方向に磁界を形成させることでアーク放電を発生させる仕組みになっている。本イオン源では，このフィラメント部分を円弧状にする改良を加えている。さらに，フィラメント設置位置と向かい合うプラズマチェンバ内壁に反射電極を設けている。プラズマチェンバ内では，フィラメントに流れる 150 A 前後の電流により，回転磁界が形成される。そして，外部からのフィラメントと平行方向の磁界により，プラズマチェンバ内の磁界はこれらが合成された磁界となる。フィラメントから放出された電子はこの磁界の影響により有効飛行長を増加させることで，40 ~ 100 V 程度のアーク電圧で，効率のよいアーク放電（アーク電流；1~7 A）が生じることとなる。改良フリーマン型イオン源に，外部から水素とアルゴンの混

合気体をアークチェンバー内に導入する方法で，PIXE 分析に用いるプロトンビームを生成した。半導体結晶のドーパントとなる 3 族や 5 族の原子を含む気体（ BF_3 や PH_3 等 ）の導入口に，ガス流量計や圧力計を介して新たな複数のガスボンベを並列に取り付けた。水素、アルゴンやヘリウム等のガスをそれぞれ混合できるようにしてアークチェンバー内に導入した。水素をアルゴンと混合することで，安定なプロトンビームを生成させることができた。

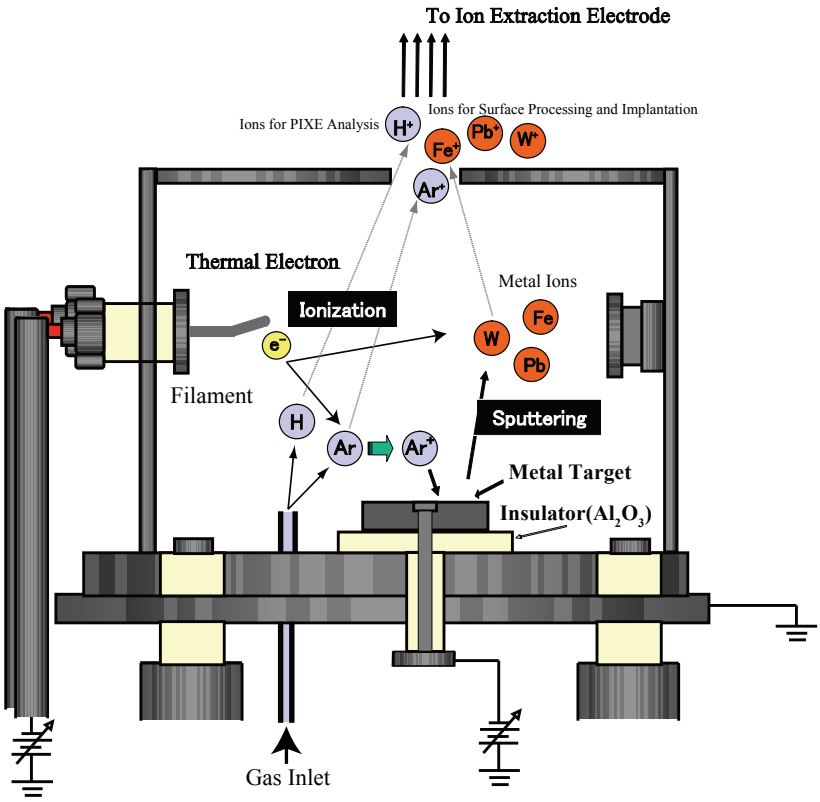


図3.4 イオン源の構造の概略図

水素とアルゴンの混合比によって取り出せるプロトンビームの電流量が変わる。 **図3.5** に，水素とアルゴン混合ガス中の水素導入圧力と取り出されるプロトンビーム(100 keV)の電流量の関係を示している。横軸の値は並列に接続したガス導入ラインの水素圧力計の指示値である。縦軸の値は本イオンビーム照射装置の終端の分析チェンバーで測定したプロトンビームの電流値である。水素圧力計の読みで 0.15 atm 辺りでプロトン電流は最大(30 μA)となった。プロトン利用 PIXE 表面分析に利用するビーム電流としては十分な量である。実際に

PIXE 分析を効果的に行うには，プロトンビームを安定に発生させることが非常に大切である。

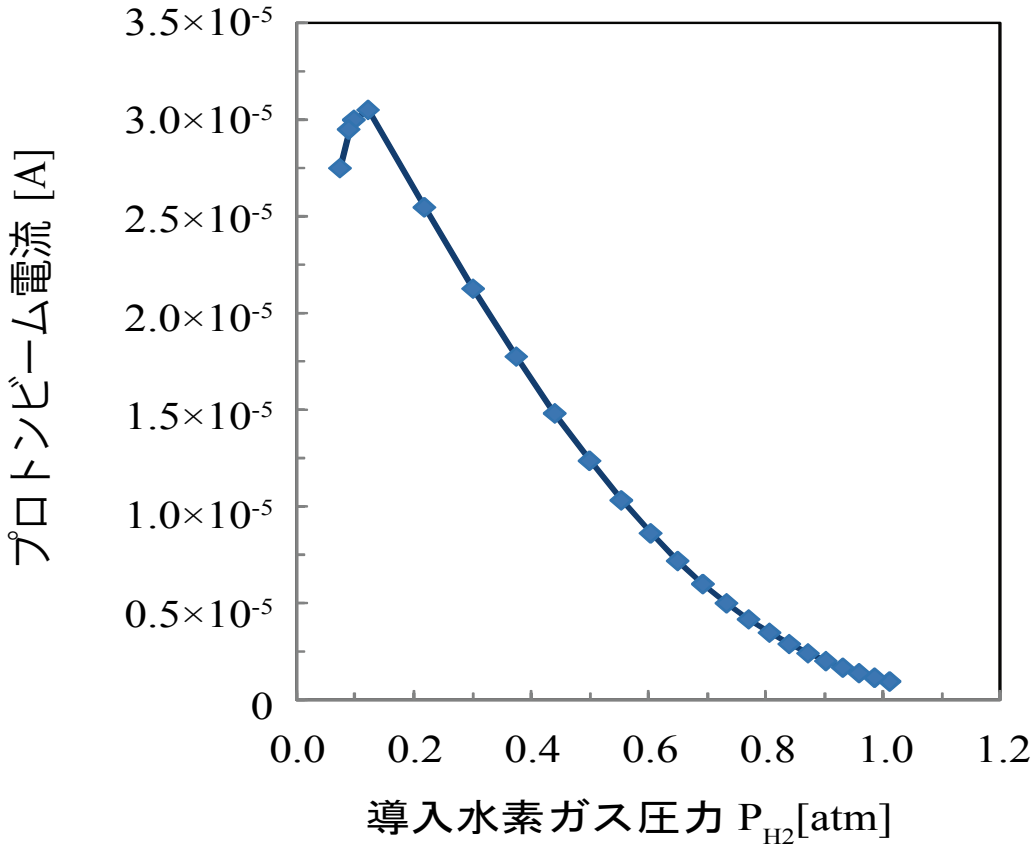


図3.5　水素導入圧力とプロトンビーム（ 100 keV ）の電流量の関係

[金属イオンビームの生成]

複雑な表面構造を持つ試料に対して PIXE 分析を正確に実施するためには，比較用の標準試料を作成することが効果的である。また，そのような試料には分析とは別の表面処理が必要な場合もある。このような目的のために，種々の金属イオンビームを取り出せるようにイオン源の改造を行った。イオン源内部にスパッタリング機構（電極）を設けた。製作したイオン源内部の構造の写真を **図3.6** に示す。イオン源内にはアルゴンガスを導入し，アルゴンプラズマを生成する。十分に負電位に保たれたスパッタリング電極はアルゴンイオンでスパッターされ、電極材料の金属イオンが生成される。

スパッタリング電極にタングステンを使用した結果の例を **図3.7** に示している。電極材料の大きさは 1 cm × 1 cm × 0.5 cm で，プラズマチェンバとの絶縁には， 5 mm 厚のアルミナを使用した。- 500 V 程度の負のバイアス電圧を設けることで数 nA の W^+ ビームが取り出せることを確認した。

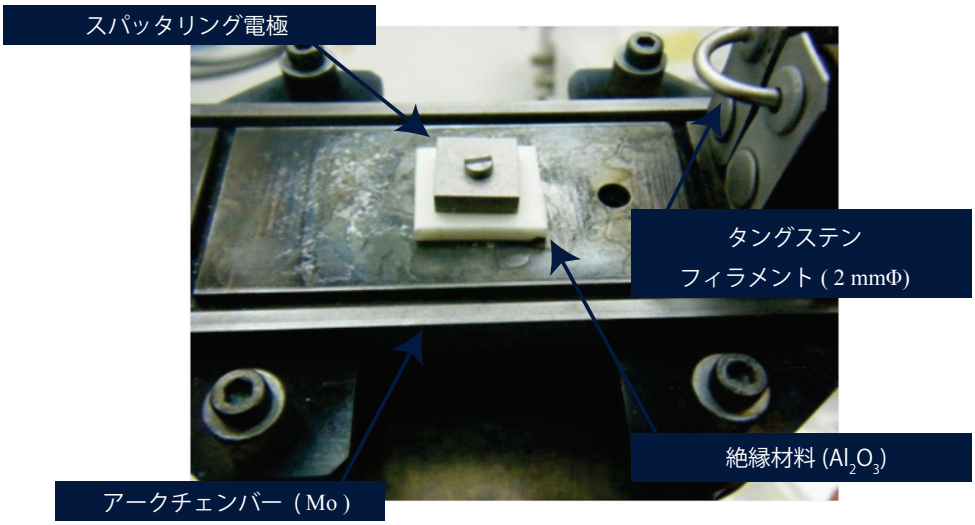


図3.6　スパッタリング電極を設けたイオン源内部の写真
（図中の電極はW板材料，固定材料にはチェンバ外壁と同じMoを用いている）

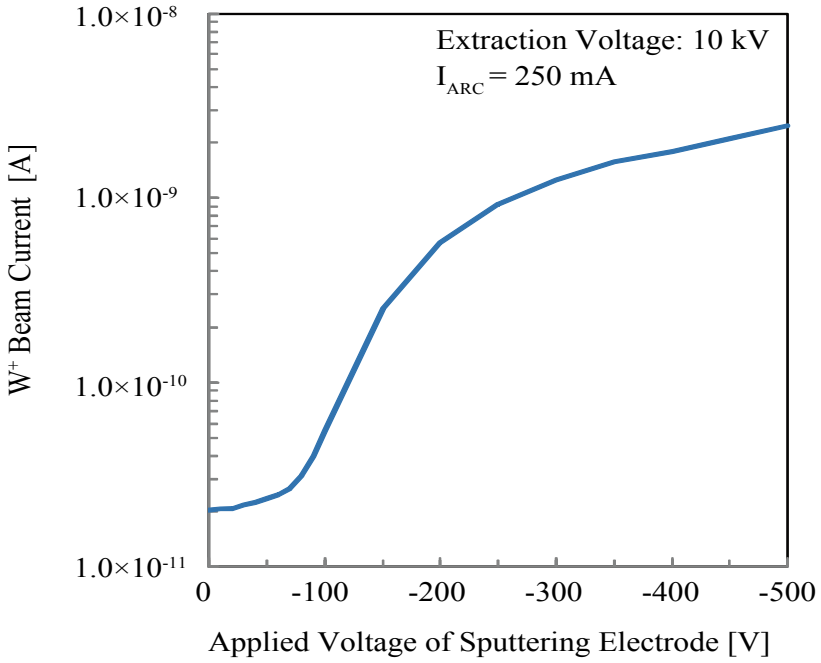


図 3.7 スパッタリング電極電位と W^+ビーム電流の関係

3.4 イオンビーム輸送系のコンピュータ制御

3.4.1 電磁石分析システムの高精度化

本低エネルギーイオン照射装置には，質量分析，エネルギー分析の2台の電磁石と 1 台のビーム振り分け電磁石が配置されている。通常，電磁石電流の制御にはシーケンサを経由した光ファイバリンクがよく用いられる。そのようなシステム構成では，単純な定数値制御にも数秒 ~10 秒程度の時間を要するのが普通である[4]。また，複数の電磁石電流の設定条件が相互に関係するような場合には，オペレーターによる手動制御が行われる。このように，イオンビーム照射装置の運転においては，装置の起動時とイオン種の変更やビームエネルギーの変更の対応には長い時間を要するのが普通である。

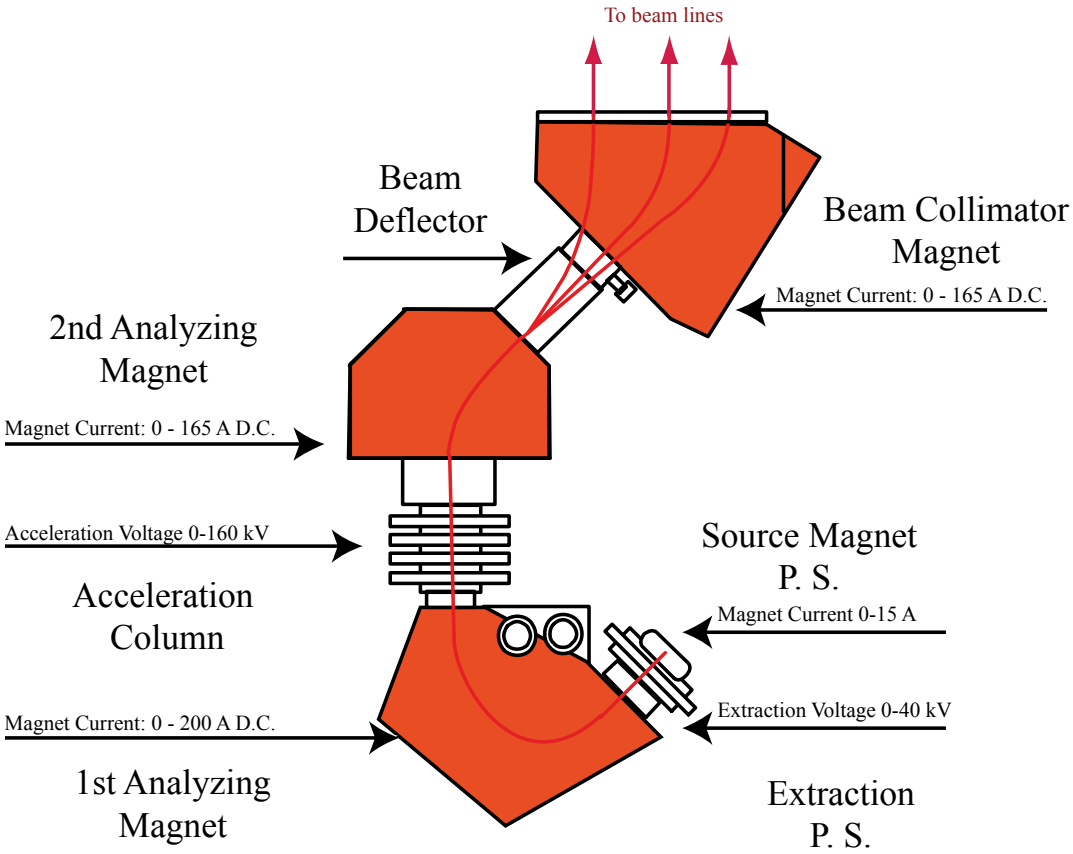


図3.8　イオンビーム照射装置のビーム輸送に関係する主要コンポーネントの配置と各コンポーネントの制御電圧・電流範囲

本照射装置では，マイクロコンピュータを利用して質量分析やエネルギー分析を高速高精度で行う制御システムを構築した。照射するイオン種の分離に最適なパラメータ値を数値計算するアルゴリズムをベースにした制御プログラムを開発し，それぞれの電磁石を制御している。制御プログラムに蓄積されたデータベースにより，イオン種に関するデータやエネルギー等ビームに関するデータを入力することで，それぞれの電磁石電流の最適制御値を算定できるようになっている。そして，機器コンポーネントに接続するためのインターフェースも合わせて設計製作した。

図3.8 に，本イオンビーム照射装置のビーム輸送に関係する主要コンポーネントの配置を示している。それぞれのコンポーネントの制御電圧・電流範囲を合わせて示している。ソフトウェアモジュールのインターフェースの例を **図3.9** に示している。

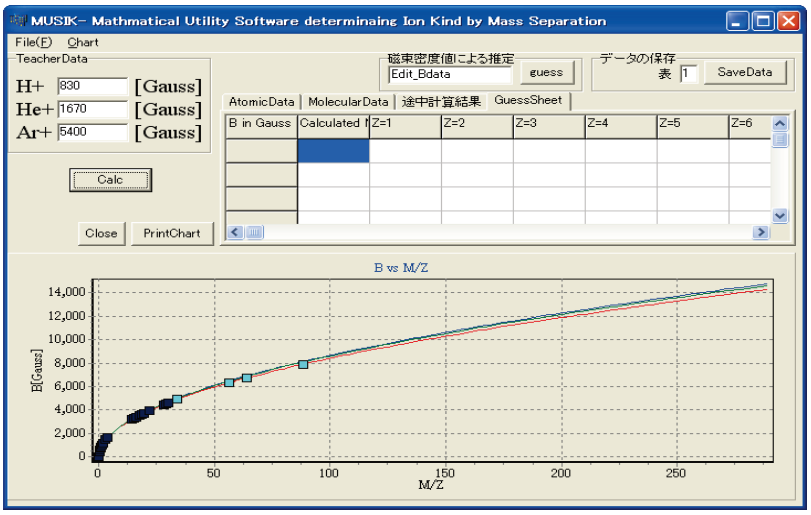


図 3.9　イオンビーム質量分析制御プログラムの端末の例

図3.10 に電磁石等のビーム輸送コンポーネント電源のための制御用インターフェース回路の例を，**図3.11** に制御ラックに組み込んだ回路ボードの写真を示している。この回路はマイクロコンピュータ（ Microchip; dsPIC 30F4011 ）を利用し，動作周波数80 MHz で動作し，16 bit の分解能で D/A 電流出力伝送が可能である。これらのインターフェース回路をビーム輸送コンポーネント電源

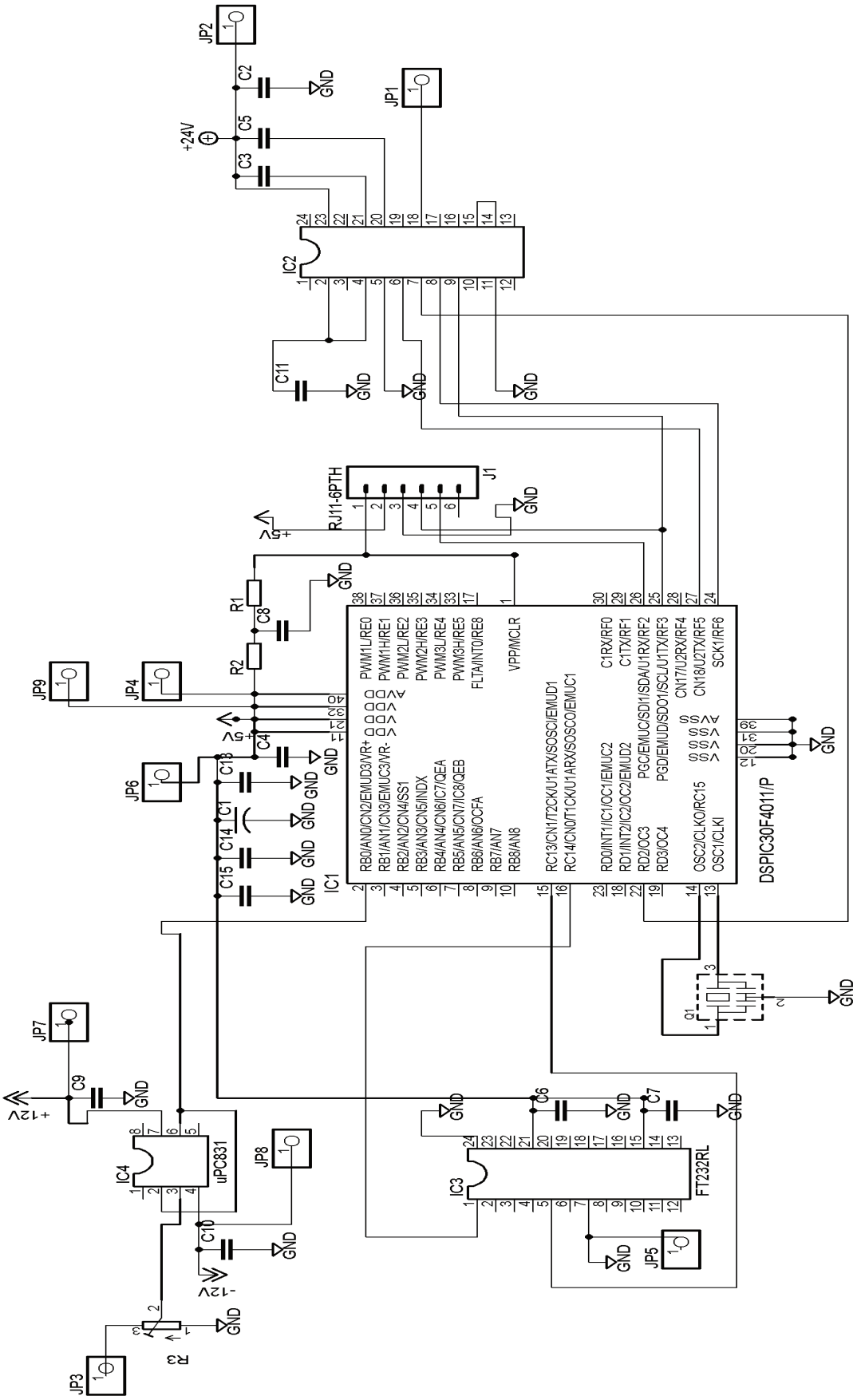


図 3. 10 ビーム輸送コンポーネント電源のための制御用インターフェース回路例

に接続し，USB を介して中央のコンピュータに集中的に繋げることで，**図3.8** に示している各種電源の制御を高精度で高速に行うことできる。

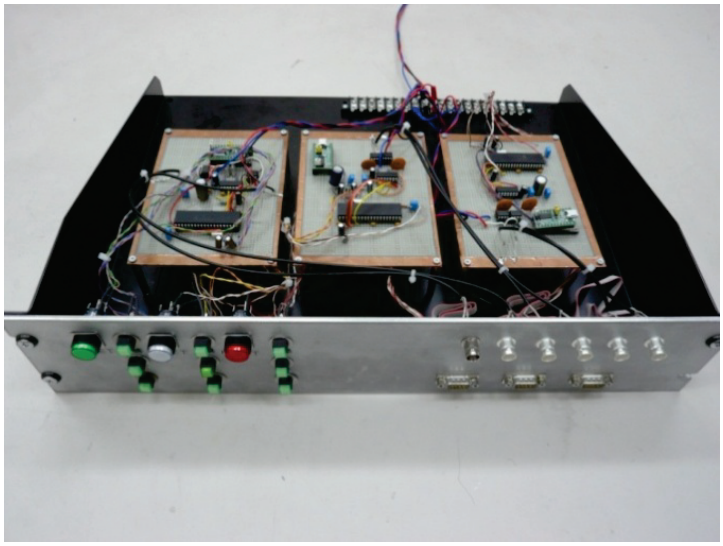


図 3.11　制御ラックに組み込んだインターフェース回路ボードの写真

[プロトンビームの分析]

図3.12 に，アルゴンと水素の混合ガスをイオン源に導入して取り出したイオンビームの質量スペクトルの例を示している。イオンビームの質量分析は第一分析マグネットで行われ，ビーム電流値は第一分析マグネット後に設置されたファラデーカップで測定された。図に示された測定結果からわかるように，アルゴンの多価イオンや水素の分子イオンを含めて，イオンビームが第 1 分析マグネットによって明確に分離されている。つまり，プロトンビームを正確に引き出すことができることがわかる。また，PIXE 分析用のプロトンビームと試料の表面処理（例えばスパッタリング）用のアルゴンイオンビームを短時間で切り替えながら表面分析を行うことも可能である。プロトンやアルゴンのイオンビームの他に，ヘリウムや窒素やゼノン等の混合イオンビームも容易に生成することができた。これらのイオンビームについても，本質量分析システムで高速に選択・変更が可能である。

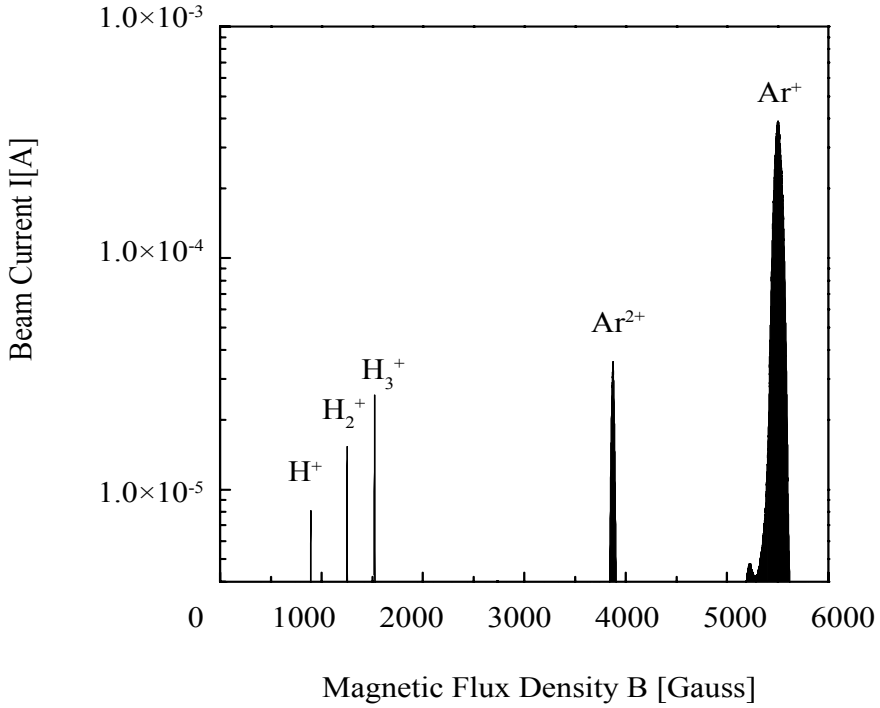


図 3.12　アルゴンと水素の混合ガスを用いて引き出したイオンビームの質量分析スペクトルの例

[金属イオンビームの分析]

アークチェンバー内にスパッタリング電極を設けることで，種々の金属イオンビームを生成することができる。**図 3.13** に，スパッタリング電極を設けて取り出したイオンビームの質量分析スペクトルの例を示している。スパッタリング電極は，銅を母材にし，さらに金，銀，アルミニウム，鉛，錫，タングステン及びステンレス(鉄，クロム，マンガン，ニッケル)を埋め込んだ。イオン種により取り出されたビーム強度が異なるものの，スパッタリング電極に埋め込まれた全ての金属のイオンビームが生成されていることがわかる。

図 3.14 に，タングステン製のスパッタリング電極をセットして取り出したイオンビームの質量分析スペクトルの例を示している。生成し難いタングステンイオンビームも，このようなスッパタリング電極を設ける方法で安定に取り出すことができる。このような金属イオンビームを利用して，表面が明確な Si ウェーハ等にイオン注入を行うことで，表面分析に役立つ比較用の標準試料を作

成することができる。注入イオン種やエネルギーや照射量を調整することで，適当な金属原子濃度分布を持った標準試料を作成することができる。

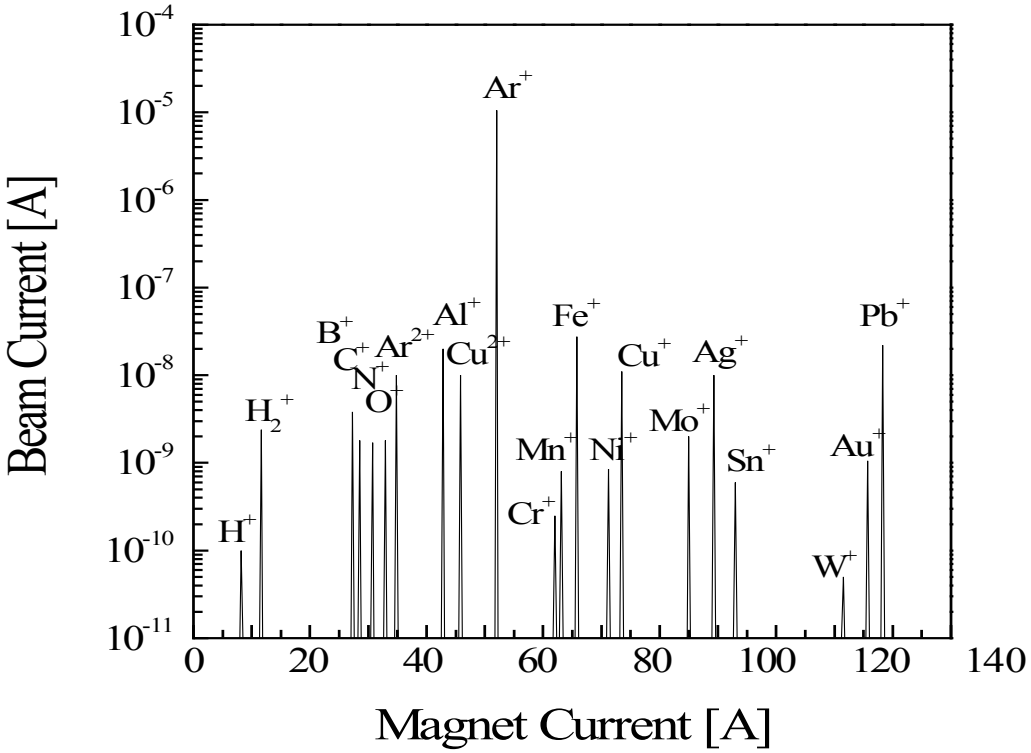


図 3.13　分析用 H^+イオンと分析用試料処理に用いる各種イオンの生成

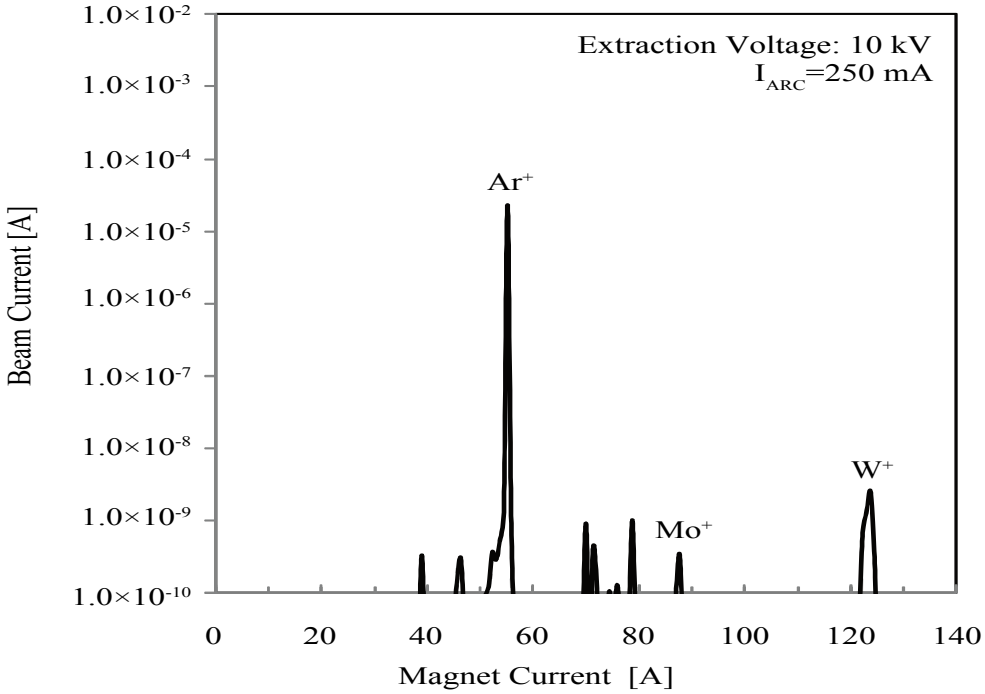


図 3.14　電極等の改良による W+イオンの大電流化

[エネルギー変更に対する追従特性]

ビーム輸送コンポーネント（特に分析用電磁石）に対する制御システムの性能を，ビームのエネルギー（加速電圧）を変化させた時のシステムの応答（分析電磁石の追従性）より調べた。加速電圧を 120 kV から 90 kV まで 10 kV 刻みでステップ状に変化させた時の，エネルギー分析用電磁石とビームコリメーション用電磁石の励磁電流の変化とプロトンビーム電流の変化の様子を **図3.15** に示している。加速電圧の変更に伴ってそれぞれの電磁石の励磁電流も同時に適確に追従していることがわかる。また，ファラデーカップの測定によるプロトンビームの電流値もほとんど変化していない。このことから，開発したイオンビーム輸送系のコンピュータ制御システムによって，プロトンビームを利用する PIXE 分析を効果的に実施することができると考えられる。

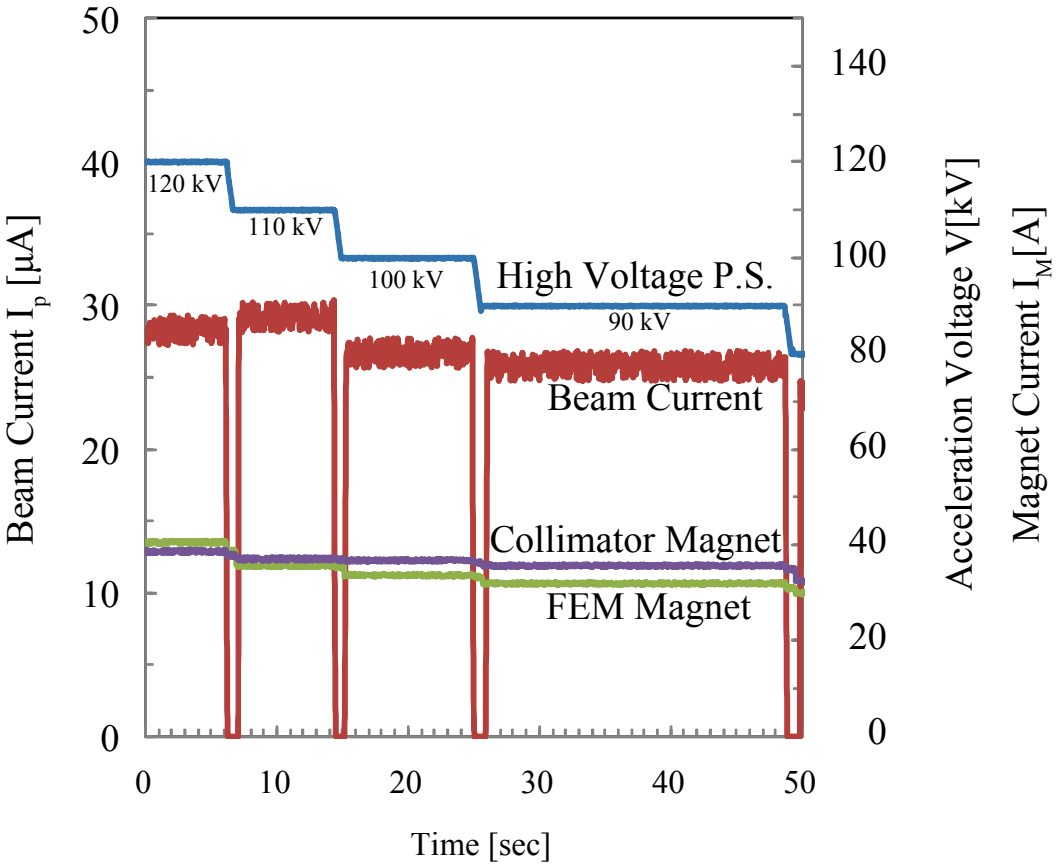


図 3.15　加速電圧をステップ状に変化させた時の，
分析電磁石の励磁電流の変化とプロトンビーム電流の変化

3.4.2 共同実験のための遠隔制御システムの構築

本研究の目的である材料の表面分析には，プローブであるイオンビームの高精度の調整が必要である。そして，イオンビーム装置の高精度化が進むに伴って装置の制御系のほとんどがコンピュータ制御に依ることになる。また，それらのコンピュータを Web サーバに接続することができれば，必ずしも装置の傍にいなくても分析実験の実施が可能になると考えられる。

本研究で開発している低エネルギープロトン利用 PIXE 分析装置の分析対象試料は，微粒子や表面修飾が行われている新しい機能材料である。これらの試料の表面は複合的な構造・組成をもち，その分析や解析には他の研究グループとの共同研究が有効と考えられる。他の研究グループと，表面分析装置で得られた測定データをリアルタイムで共有しながら議論できる環境が整えば，大いに研究の進展が期待できると考えられる。しかしながら，小規模の分析計測機器に対する遠隔システムは，現在までのところほとんど普及していない[5,6]。そこで，本研究では，低エネルギープロトン利用 PIXE 分析装置について，Web を介して装置の状態や分析データを遠隔地の共同研究者とリアルタイムで共有できるシステムの開発を行った。

図3.16 に，低エネルギープロトンビームを利用する PIXE 分析装置の Web 遠隔制御システム概念図を示している。Web 遠隔制御を行うために，システムには 3 層構造のソフトウェアを構築した。特に，通常の遠隔制御システムと異なるところは，ユーザが直接ハードウェア制御コンピュータにアクセスすることなく処理を行う点である。イオン加速器に付属する各電源を制御するための A/D，D/A 変換器に加えて，イオンビームの照射位置を制御する 3 次元可動ステージや，デジタルオシロスコープや多重波高分析器（Multi-Channel Analyzer; MCA）等の計測機器を遠隔地から制御可能にした。

システムは，各種の計測制御用のハードウェア自体を制御するソフトウェア，中間層となるソフトウェア，およびユーザ側の入出力を行うソフトウェアで構成される。ほとんどの制御装置とそのためのソフトウェアは独自に設計製作した。

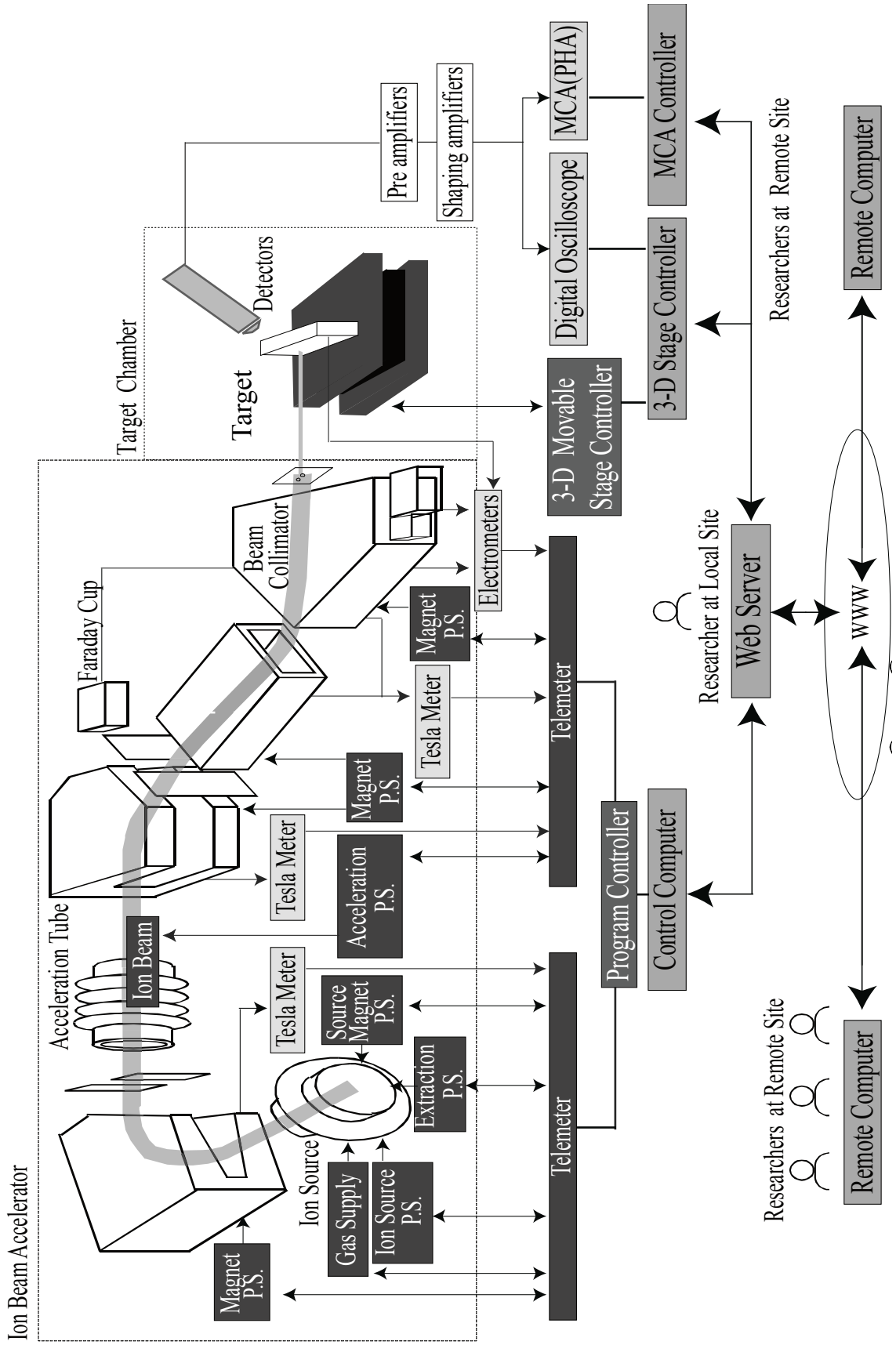


図3. 16　低エネルギープロトン利用PIXE分析装置のWeb遠隔制御システム概念図

図3.17 に，中間層に当たるソフトウェアと他のソフトウェアの通信について示している。通常の遠隔制御システムと比較して，中間ソフトウェアを利用した本システムは以下の特徴を有している。

外部公開ネットワークポート数の削減

計測機器端末の非可視化による安全性の向上

中間層切り替えによるシステムの修正が容易

機能ごとの制御機器が独立することで負荷が分散

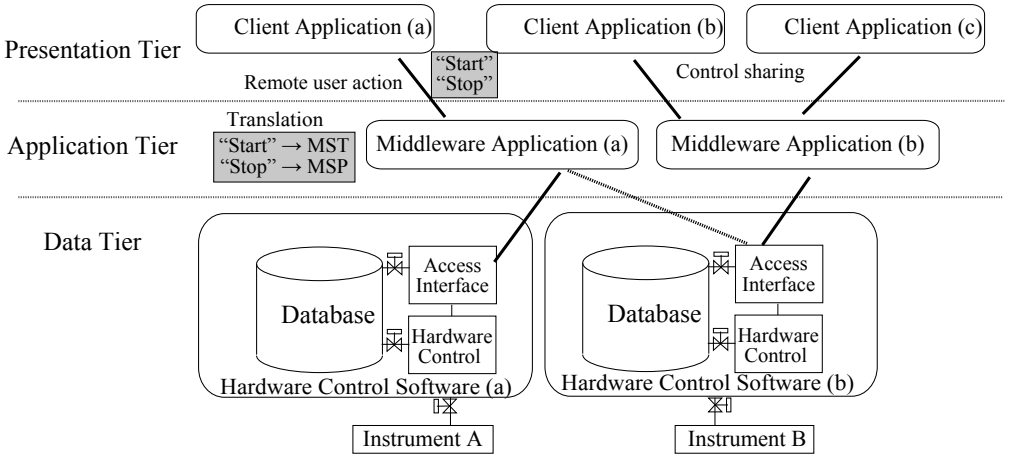


図 3.17 構築した Web 遠隔制御システムの概念図

遠隔制御において，実際の利用端末となるユーザーインターフェースソフトウェアには Java Applet を利用し，中間ソフトウェアを Java Servlet を利用して構築することで， 複数の地点から同時に一つの装置の制御を可能とした。外部操作側の端末では, 一般的なコンピュータにインストールされている Web ブラウザソフトウェアを利用した。外部から URI を入力することで装置にアクセス可能とした。操作側で利用するリソースを標準的なものに限定することで， 遠隔利用を行うサイトにおける制約を撤廃した。こうして，幅広い通信環境下でも利用可能なシステムが構築された[7]。実験者は，遠隔サイトから汎用の Web ブラウザを利用することで実験に必要な機器の Web 端末にアクセスすることができる。このシステムを用いた遠隔模擬 PIXE 分析実験を実施し，システムの有用性を確認した。

大阪大学と明石，舞鶴両高専間にて遠隔 PIXE 分析実験を実施した。遠隔地の高専から，遠隔制御システムを介して，イオンビーム照射装置や X 線測定装置等の機器操作を行った[8]。2ヶ所の遠隔地から同時並行で低エネルギープロトン利用 PIXE 分析実験を実施することができた。このとき，機器制御に必要なネットワークの通信速度の限度値は 50 kbps 以上，画像転送については 150 kbps 以上であった。 共有された遠隔共同 PIXE 分析実験の測定データ表示画面の例を **図3.18** に，遠隔共同分析実験の討論の様子を **図3.19** にそれぞれ示している。各サイトでイオンビーム照射装置の制御情報や PIXE スペクトルについての測定データが時間遅れなく共有されることを確認した。また，実験者は測定データを共有しながら，議論して分析実験を効果的に進めることができた。それぞれの実験者が必要とする情報や，他の分析装置による取得データについても，本 Web 遠隔制御システムを介して積極的に共有することができた。これらの遠隔制御システムの整備は，分析試料を共有してその組成分析データを評価し合う共同分析実験の実施に非常に有用であったと考えられる。

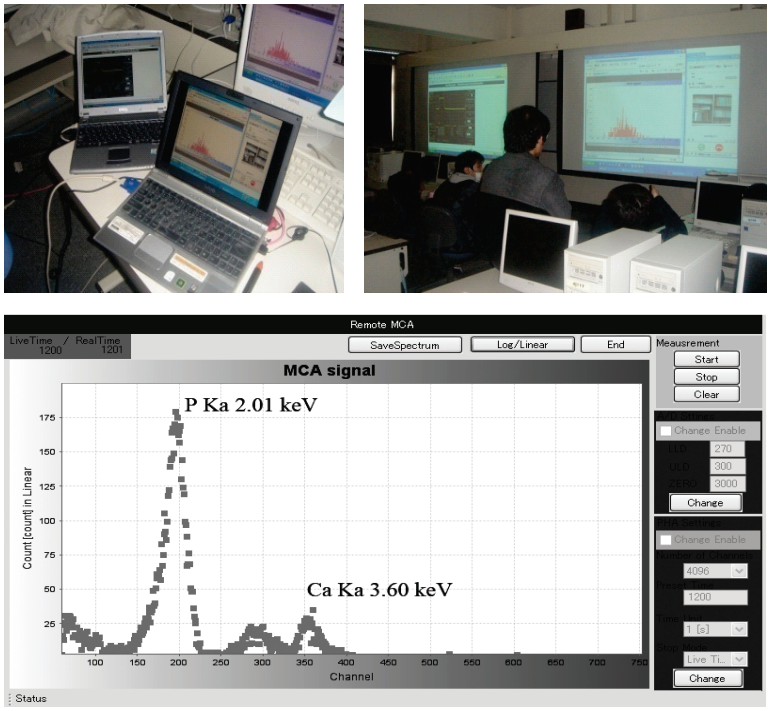
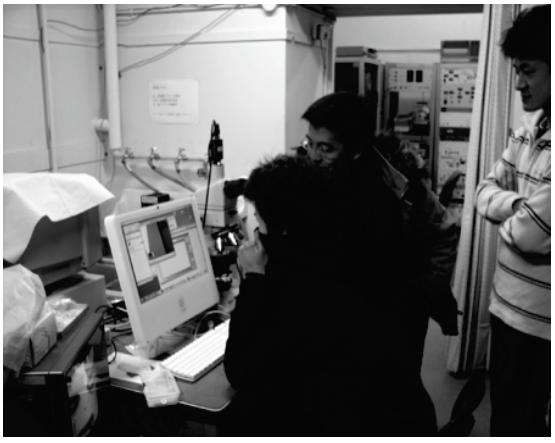


図 3.18 共有された遠隔共同 PIXE 分析実験の測定データ表示画面の例

(a) 舞鶴高専

(b) 明石高専



(c) 大阪大学

図 3.19　Web 遠隔制御システムを利用して行った
遠隔共同分析実験の討論の様子

3.5 構築された低速イオン照射分析装置

第 3 章の本節まで，低エネルギープロトンを利用する PIXE 表面分析用のイオンビーム照射装の開発について述べてきた。イオン源の改造，質量やエネルギー分析用電磁石の高速高精度制御，Web 遠隔制御システム等の開発について述べた。本イオンビーム照射装置は，プロトンビームを 200 keV までのエネルギー範囲でエネルギーを高精度で調整して試料に照射することができる。また，マイクロコンピュータを利用した新しい制御システムによって，ビーム照射条件の変更，例えばプロトンエネルギー（加速電圧）の変更に対して，ビーム軌道の調整を正確に迅速に行えるようになった。また，イオン源内にスパッタリング機構（電極）を設けることで，PIXE 表面分析用の基準試料の作成に必要な金属イオンビームを生成できるようにした。

表 3-1 に，構築した低エネルギーイオンビーム照射装置の主要な特性についてまとめている。

表 3-1 構築した低エネルギーイオンビーム照射装置の主要特性

Conditions and parameters	Typical characteristics
Ion type	H, He, B, N, P, Al, Fe, Si, Ge, Ne, Ar, and others
Extraction voltage of ion source	10 - 40 kV
Acceleration voltage	0 - 160 kV
Deceleration voltage	0 - - 40 kV
Beam current	10 μA - 1 mA for gas 100 pA – 100 nA for metal
Minimum beam size	2 μmΦ (30 keV H^+)
Pulse width	10 s ~ 1 ns
Repetition rate of pulse	0.1 Hz ~ 10 kHz
Mass resolution (M/ΔM)	>80

3.6 低エネルギープロトン励起特性X線測定装置の開発

3.6.1 低エネルギープロトンビーム導入ライン

本研究で開発している低エネルギープロトン利用 PIXE 分析システムには，3 系統のプロトンビーム導入ラインがある。対象の分析試料に応じて，3 系統のビームラインを使い分けることができる。**図3.20** に，3 系統のプロトンビーム導入ラインとターゲット (分析) チェンバの構成配置図を示している。ターゲットチェンバの前には、水冷の銅板製アパーチャコリメータを設けている。それぞれのビームラインの目的用途に応じて，取り付けられているアパーチャコリメータの内径は異なっている。構成配置図に，分析試料のセット位置やターゲットチェンバの利用可能な測定ポートの位置関係を合わせて示している。

第 1 ビームライン（図中の左端のライン）では，1 mmΦ のアパーチャを通過したイオンビームをさらに微細ビーム化して，高精度のビーム利用加工や分析を行うことができる。ビーム全強度は他のビームラインの場合より低いが，高空間分解能の照射分析だけでなく，パルスビームを利用する飛行時間法によって高時間分解能の照射分析も可能である。

第 2 ビームライン（図中の中央のライン）では，第 1 ビームラインより大きい径(5 mmΦ) のビーム利用が可能である。ビーム大気取り出しなど，他のビームラインとは異なる用途のために設けられている。

第3ビームライン（図中の右端のライン）では，10 mmΦ のアパーチャを通過したイオンビームを利用する。第 3 ビームラインのターゲットチェンバの直前に，　両端を真空ベローズで接続した小型の真空チェンバを設置している。そして，この小型チェンバは 3 次元駆動ステージ上に固定されている。この 3 次元駆動ステージにより，真空ベローズの伸縮可能範囲内で真空容器の位置を移動させることができる。この方法により，照射・分析用試料や試料前に配置するアパーチャコリメータのホルダをこの真空容器に固定することで，イオンビームの軌道を移動させずに，照射・分析位置を制御することが可能である。３次元駆動ステージは，シグマ光機製ステージ SCSP20-20 (x，y 軸用) と SCSP80-20ZF (z 軸用) を組み合わせて製作した。位置精度は 1 μm である。

さらに，それぞれのビームラインの各箇所に，静電レンズやコリメータ等が配置されている。照射・分析の目的用途に合わせて，適切な形状のアパーチャをビームライン及び真空チェンバ内の各位置に配置が可能である。このようにして，最適なイオンビーム利用の照射・分析ができるようにしている。

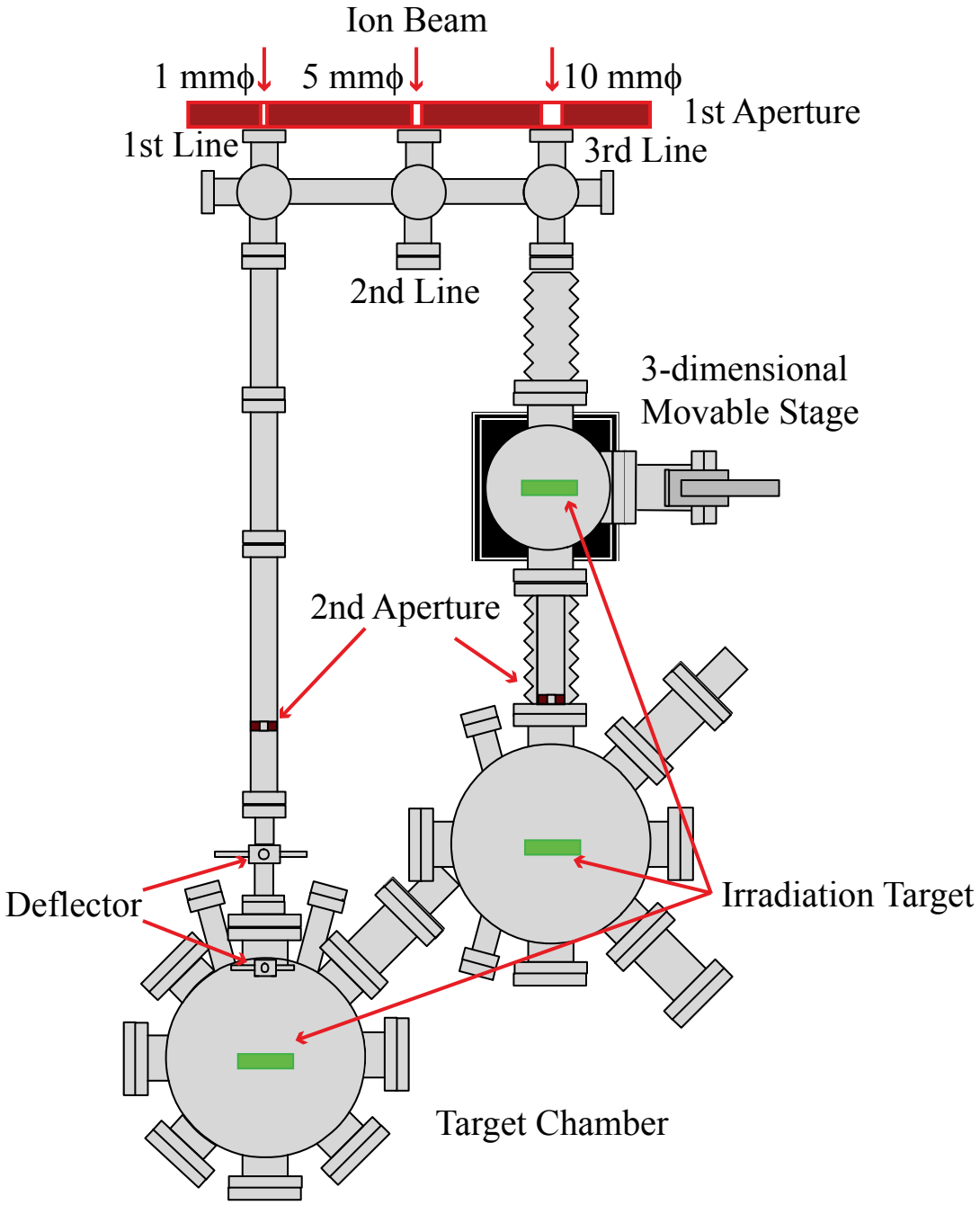


図3.20　プロトンビーム導入ラインとターゲットチェンバの構成配置図

図3.21 に，本研究の PIXE 分析法における試料及び検出器類の配置構成を，**図3.22** に，その写真を示している。ターゲットチェンバの上部フランジには直線導入機やゴニオメータを取り付け，それらを利用して試料をセットした。直線導入機やゴニオメータの可動機構により，プロトンビームの試料照射位置を調整することができる。また，これらの可動機構により分析試料を上方に移動(最大ストローク：40 mm) させ，試料後方に配置したビームモニタで照射位置を正確に調整することができる。 PIXE 分析のプロトン照射を開始する前に，プロトンビームのプロファイルを観測し正確な照射が行われるようにした。本 PIXE 分析用のイオンビームプロファイルモニタを開発し，分析試料と同一位置でのビームプロファイルを観測測定するために使用した。

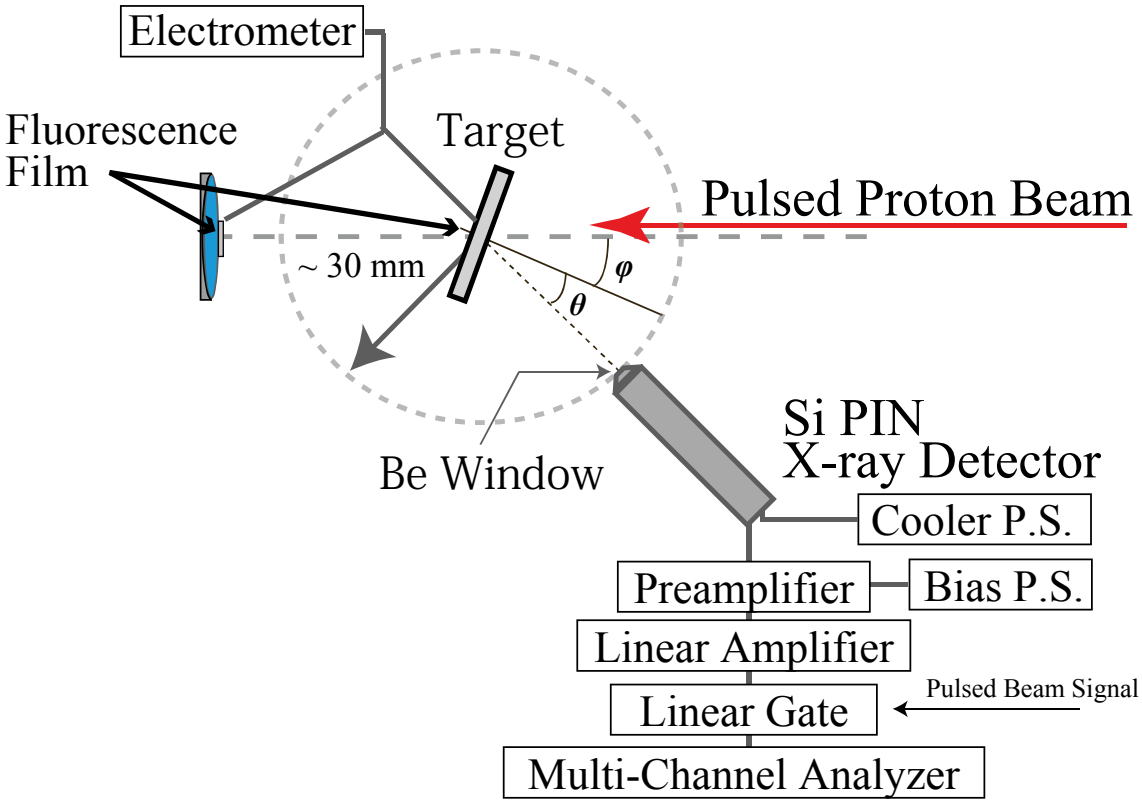


図3.21　分析系チェンバの構成概念図

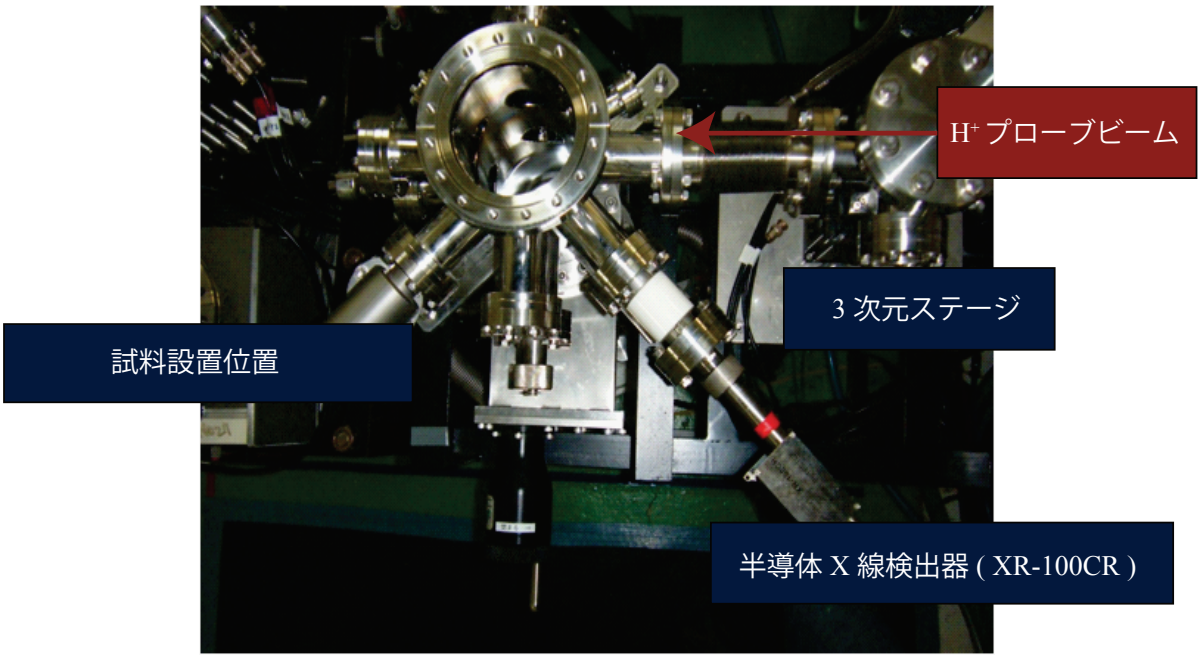


図 3.22　分析系チェンバの様子

直線導入機構に試料ホルダを取り付けた。試料ホルダにはアルミニウムもしくはステンレス製のメッシュパンチ状の金属材料を利用した。試料ホルダ自体は，ターゲット真空チェンバ本体から電気的に絶縁されている。照射試料ホルダは，フィードスルーを介して真空チェンバ外の電流計測機器に接続された。PIXE 分析中に試料に流入するイオン電流を電流計により計測した。ビームモニタからの電流量と試料から得られる電流量を常に比較しながら分析実験が実施された。試料保持ホルダや後節で述べるビームプロファイルモニタは電流計に接続され，照射されるイオン電流が常時計測された。また，ターゲットチェンバ外に小型の CCD カメラを配置して，ターゲットチェンバの内部やビームプロファイルの蛍光の観測も行った。

3.6.2 特性X線検出器系

ターゲットチェンバに小型の Si-PIN 半導体 X 線検出器（Amptek XR-100CR）を取り付けた。ターゲットチェンバに取り付けられた Si-PIN 半導体 X 線検出器で，プロトン照射試料から発生する特性 X 線を検出することにより試料表面の元素組成分析を行うことができる。検出器は波形整形増幅器 (Amptek PX2CR)

を介して多重波高分析装置 (MCA) に接続された。本 Si-PIN 検出器の大きさは，2.4 mm × 2.8 mm × 0.3 mm で，検出器は雑音を減らすためにペルチェ素子で電子冷却されている。一般に，Si-PIN 検出器は数 keV から約 20 keV までの X 線に対して検出効率がほぼ 100% である。実際の X 線検出効率は， Si PIN 半導体検出器の検出効率と真空大気分離窓（本装置では Be 窓材を使用している）の X 線透過率の積となる。**図 3.23** に本装置で使用した X 線検出器系の検出効率 η を示している。

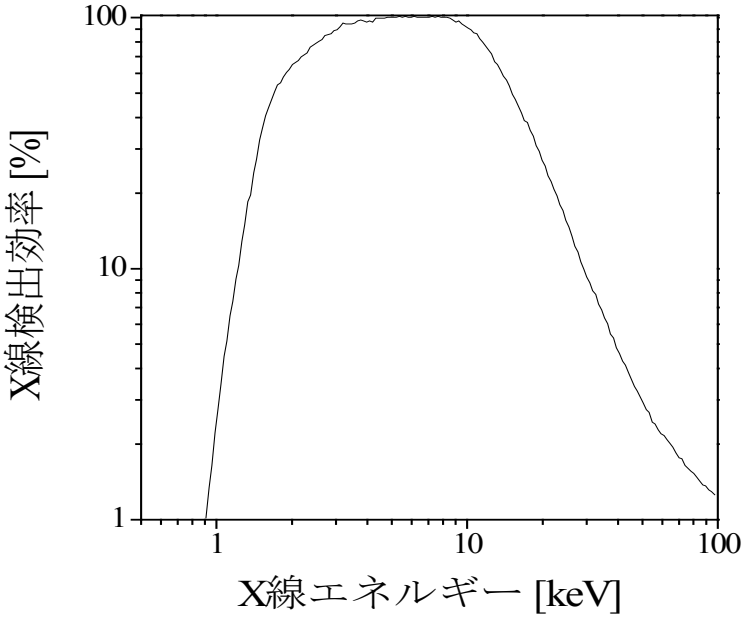


図3.23 本 PIXE 分析装置で使用した
Si-PIN 半導体検出器系の X 線検出効率 η

ターゲットチェンバに本 Si-PIN 半導体 X 線検出器を配置し，標準 X 線源を利用して測定系の校正を行った。Si-PIN 検出器による特性 X 線の検出信号は，電荷増幅器と波形整形増幅器を介して適当な波高値のパルス信号に整形される。この測定系の波形整形の時定数は 22 μs であった。増幅器からのパルス信号はオシロスコープおよび多重波高分析装置で観測測定された。多重波高分析装置には信号雑音比を高くするために，Si-PIN 検出器やイオンビーム照射装置のビームパルス化装置の制御信号回路からのゲート信号を組み合わせて入力した。

図 3.24 に，雑音対策を考慮した X 線測定系の回路構成を示している。

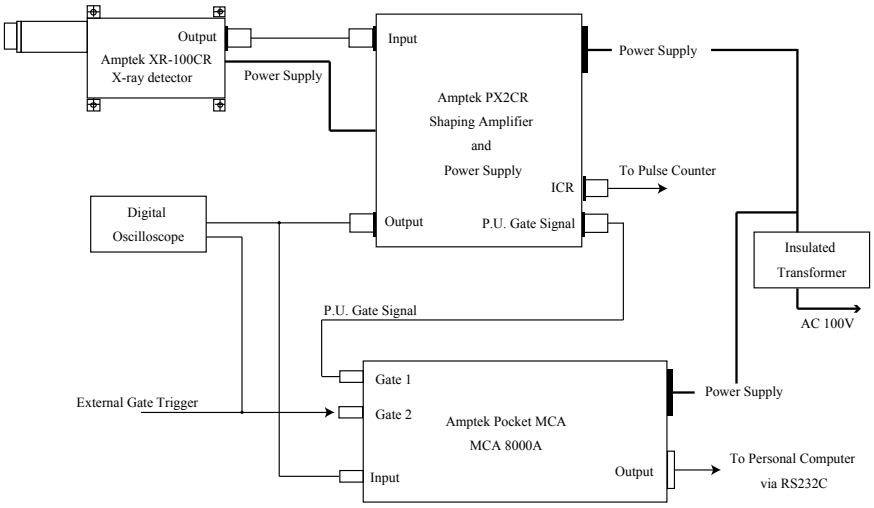


図 3.24 雑音対策を考慮した特性 X 線測定系の回路構成

Si-PIN X 線検出器は，先端部がターゲットチェンバの中央位置（試料位置）から通常 30 mm（反跳粒子の影響等が強く懸念される場合には100 mm）離して設置した。実際に照射試料をセットするターゲットチェンバの中心位置に標準 X 線源を配置し，測定されるエネルギースペクトル（波高分布）のピーク位置で X 線検出器の効率の校正を行った。

3.6.3 イオンビームプロファイルモニタ

精度の良い PIXE 分析を行うには，分析開始前及び分析終了後に照射イオンビームのプロファイルを確認しておくことが大切である。その意味で，イオンビームの位置やプロファイルを正確に効果的に測定できる手法の開発は非常に重要である。

これまで， 低エネルギーイオン照射のビーム径の測定には，固体飛跡検出器（CR-39 等）等を用いるオフラインの観測法がよく用いられていた[9-11]。これらの方法は非常に安定であり，平均ビーム径の測定の信頼度は十分と思われる。しかし，イオンビームの観測時と実際の利用時に大きなタイムラグが生じる欠点がある。

著者が取り組んでいる低エネルギープロトンビーム利用 PIXE 分析法の研究では，プロトンビームの照射領域やエネルギー，さらにプロトンビームの照射角度等，多くのパラメータを変化させた実験を行う必要がある。このような状況下では，できるだけ多くのビームデータを in-situ で測定できるビームモニタが必要であり，本 PIXE 分析用のビームプロファイルモニタの開発を行った。

照射イオンビームのオンラインの代表的なビームモニタ法には，ファラデーカップを利用するビーム電流測定法[12, 13]とビームターゲットに蛍光体材料を用いるビームスポット測定法 [14,15] がある。本研究では，これらを組み合わせたハイブリッド型のビームモニタを開発した。蛍光体とメッシュ電極を組み合わせたハイブリッド型ビームプロファイルモニタでは，ビーム情報を下記の方法で取得する。このビームプロファイルモニタの構造模擬図を **図 3.25** に示している。

照射ビーム電流	I_{ion}[A]	⇒	モニタ表面（メッシュ電極）からの電流計測
照射面積	A[mm^2]	⇒	モニタ表面の蛍光領域計測
ビームプロファイル i(x，y)[A/mm^2]		⇒	モニタ表面の蛍光強度分布

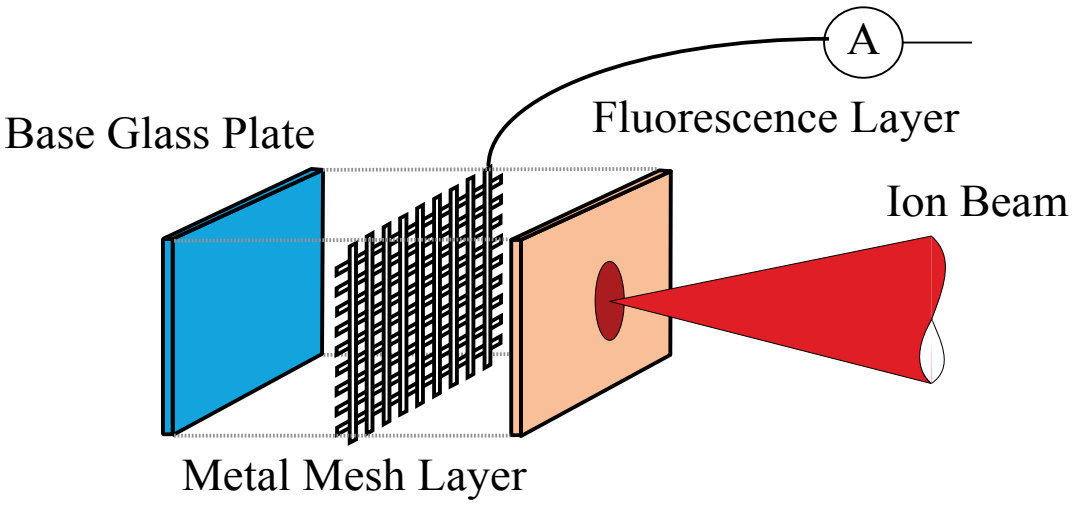


図 3.25 簡易ビームモニタの構造

[製作方法]

抵抗加熱真空蒸着法により，アルミニウム薄膜を蒸着したカバーガラス(24 mm × 24 mm × 0.17 mm) 上に， 高感度 *i* 線(λ = 365 nm)ポジ型フォトレジスト (THMR-iP5700， 東京応化工業) を塗布した。 スピンコーターを用いて (2000 rpm，60 秒間) 基板上のフォトレジスト層を均一化した。その後，95℃ で5 分間の前加熱処理によってレジスト層中のガス抜きを行った後， **図3.26** に示すようなマスクパターン (50 mesh/inch^2， 線径30 μm のメッシュパターン等) のフォトマスクを介して，UV 光 (λ = 365 nm，40 mW/cm^2) の照射を行った。この後，ガラス基板を NaOH 溶液に浸した。この処理により， **図3.27** に示すような，フォトレジストパターンと同一形状のアルミニウム薄膜メッシュ電極を有するガラス基板ができあがる。

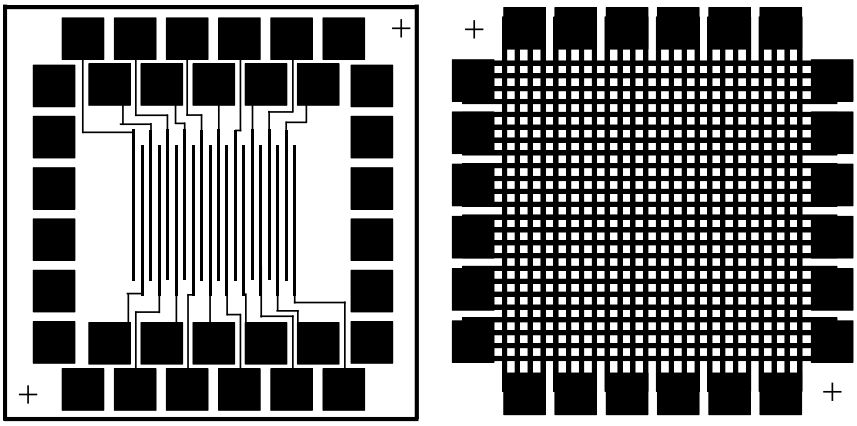


図 3.26 メッシュ電極作成用マスクパターンの例

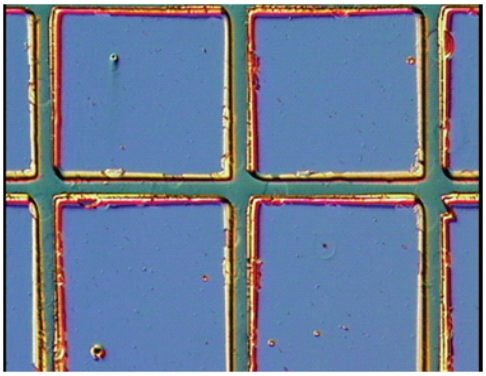


図 3.27 ガラス基板上に製作したアルミニウム薄膜メッシュ電極の光学顕微鏡観察例(メッシュ幅；30 μm，メッシュ間隔；150 μm)

次に、金属薄膜のメッシュパターン上に蛍光体層を作成する。セラミック固化剤 (CERAMABOND 569) に蛍光体材料の粉末を混合し塗布した。本研究では，使い易さから蛍光体材料として ZnS:Ag と Gd_2O_2:Tb を使用した。 **表3.2** にこれらの蛍光体材料の最大発光波長と密度のデータを示している。セラミックス固化剤との混合割合を変化させて，いくつかのサンプルを作成した。

表 3.2 ビームモニタの作成で使用した蛍光体材料の特性

蛍光体材料	最大発光波長 λ	密度 ρ [g/cm^3]
Gd_2O_2S:Tb	545 [nm]	7.3
ZnS:Ag	450 [nm]	3.9

蛍光体層はスピンコーターによる均質化処理を施した後に焼結処理した。焼結処理は， 120℃ で 10 分， 550℃ で 30 分の 2 段階にわけて行った。蛍光体層にセラミック材料を混合することで耐熱性を向上し，ビームモニタとして長時間の使用が期待できる。低エネルギープロトン利用 PIXE 分析用のビームプロファイルモニタの製作過程を **図 3.28** のフローチャートまとめている。

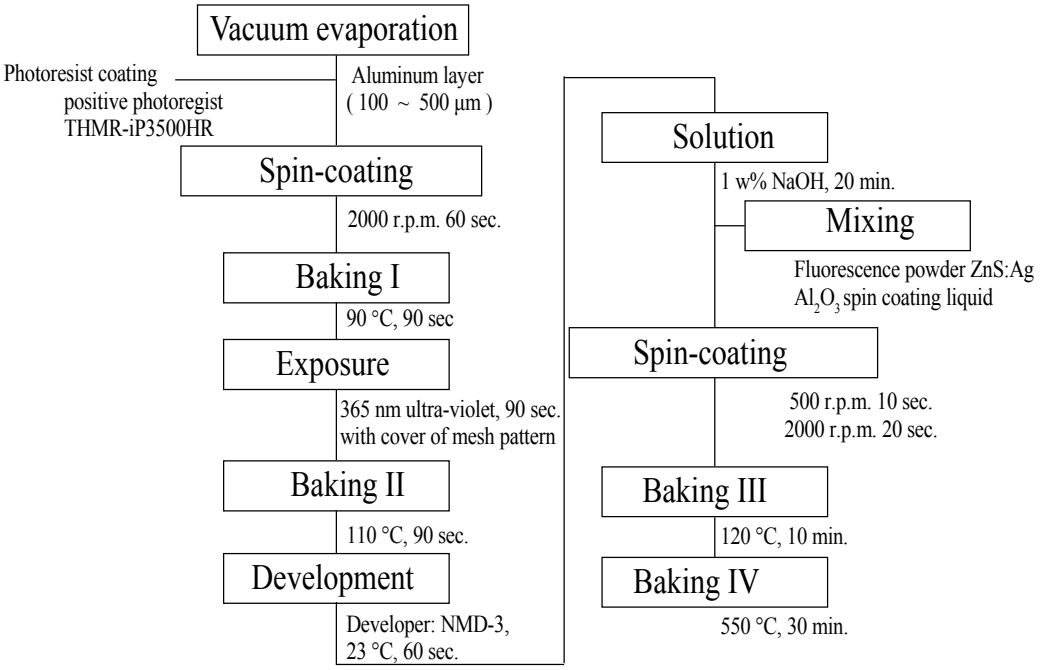


図 3.28 PIXE 分析用ビームプロファイルモニタの製作過程のフローチャート

[蛍光体層の応答特性]

開発したビームプロファイルモニタを実際のイオンビームライン内に配置してその性能評価を行った。 **図 3.29** に，ビームプロファイルモニタの性能評価のための計測体系を示している。開発したビームモニタはターゲットチェンバの末端にセットした。ビームモニタをセットしたフランジはのぞき窓フランジであり，ターゲットチェンバの外から小型の CCD カメラやフォトダイオードを取り付けることができる。つまり，蛍光体層のイオンビーム誘起発光について調べることができる。ビームモニタのメッシュ電極は，フィードスルーを介して ターゲットチェンバ外に設置された電流計に接続された。

低エネルギープロトンのビームスポットの観測例を **図 3.30** に示している。観測画像は CCD カメラによりデジタル画像データとして取得された。ビームスポットについて画像処理を行い，蛍光体層のイオンビーム応答を評価した。

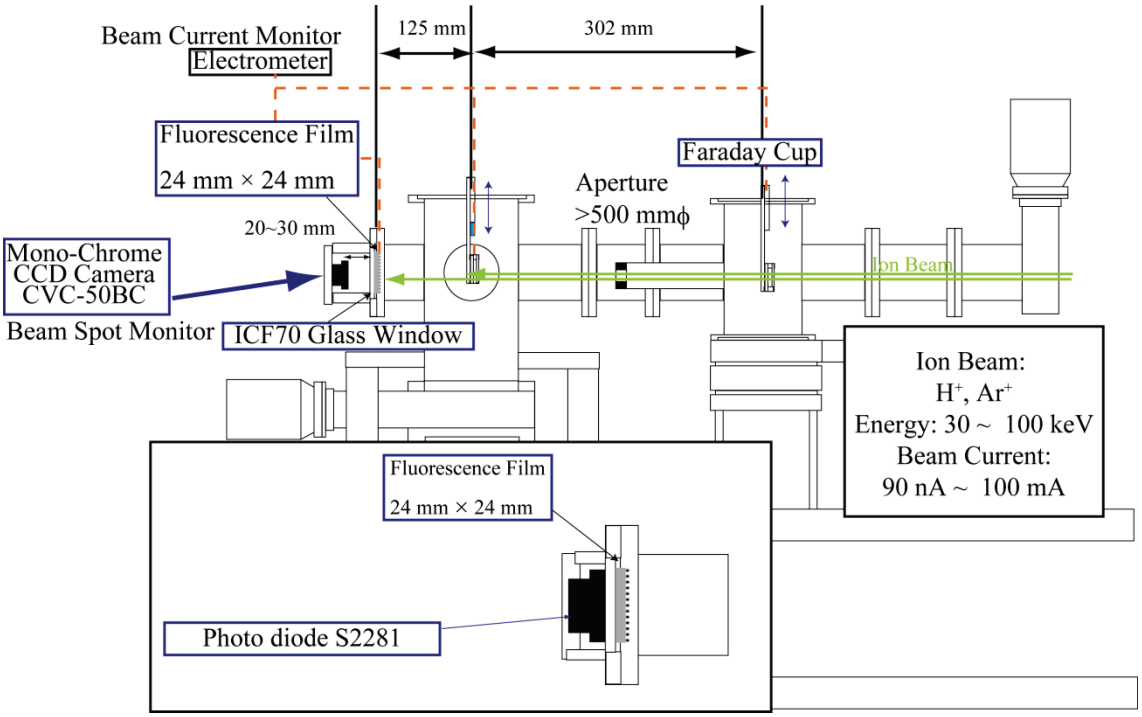


図 3.29 ビームプロファイルモニタの性能評価のための計測体系

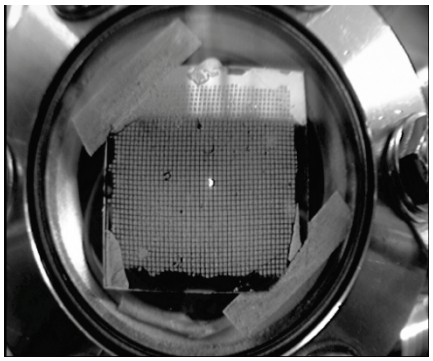


図 3.30 蛍光体ビームプロファイルモニタによる
低エネルギープロトンのビームスポットの観測例

イオンビーム照射時のモニタ映像を CCD カメラで連続的に取得し，基礎的な画像処理を行って画像中に含まれる金属メッシュ構造とビームスポットの情報を抽出した。メッシュ電極の幅や間隔を既知の幾何学情報として蛍光領域（ビームスポット）のサイズを定量的に評価した。画像データについて，適切な輝度レベルを閾値として二値化すると，**図 3.31** に示すように蛍光領域の大きさをわかり易く取り出すことができる。そして，2 値化画像中に抽出されたスポットの境界を画像処理上で自動判別させる。このようにして，**図 3.32** に示すように，蛍光領域についての情報（画素位置）が得られる。

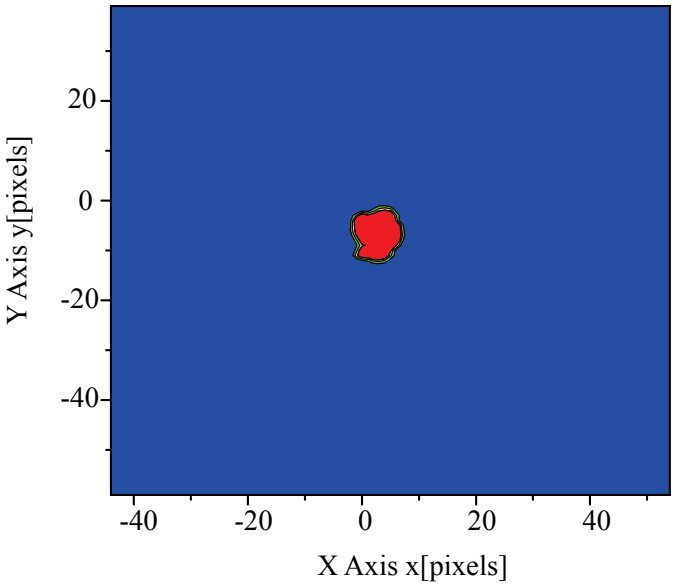


図 3.31　2 値化処理したビームスポット画像の例

このデータについて，寸法が正確に定まっているメッシュ構造を基にした変換係数を用いて実際のビームスポットの面積を算出する。このような 2 値化閾値を定めることで比較的容易に得られる蛍光領域（ビーム照射領域）が，固体飛跡検出器 CR-39 を用いたオフライン計測法による結果とも良く一致することを確認している。**表 3.3** に，第 1 及び第 3 ビームラインにおける最大照射領域についての測定結果を示している。この結果も固体飛跡検出器による測定結果と良く一致した。

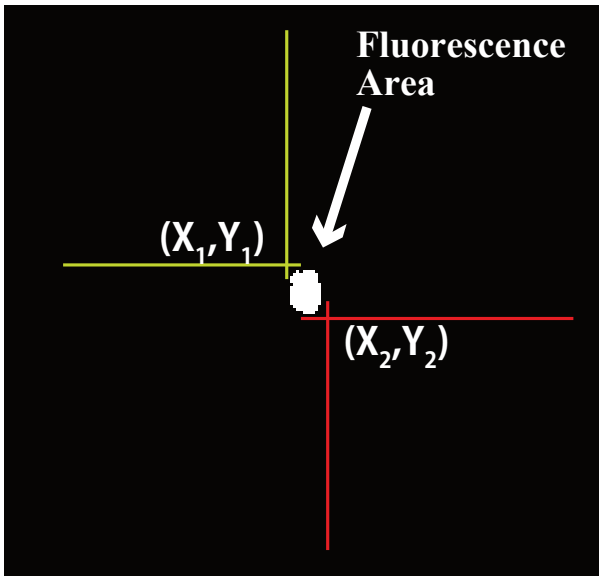


図 3.32　画像処理による蛍光領域の解析手法の例

表 3.3 ビームプロファイルモニタによる第 1 及び第 3 ビームラインにおける最大照射領域についての測定結果(100 keV のプロトンビーム)

ビームライン No.		1	3
垂直方向長さ	[mm]	6.05	8.10
水平方向長さ	[mm]	1.45	6.40
面積	[mm^2]	7.00	43.1

さらに，画像情報の濃淡分布からビームプロファイルを再構成させることができた。**図 3.33** に，再構成したビームプロファイルの例を示している。ビーム照射時と非照射時の画像の差分をとり，この濃淡分布を取り出すことで，　ビーム照射領域のみの 2 次元分布を作成することができた。2 次元のナイフエッジ法を用いたビーム電流分布の計測結果と，本ビームモニタの蛍光強度分布は，数 10 nA 以上のビーム電流領域で良い一致を示した。さらに，ビームモニタの蛍光体層の厚みや蛍光体濃度を調整することで，より微少なビーム電流でもプロファイル分布を上手く再現できると考えられる。

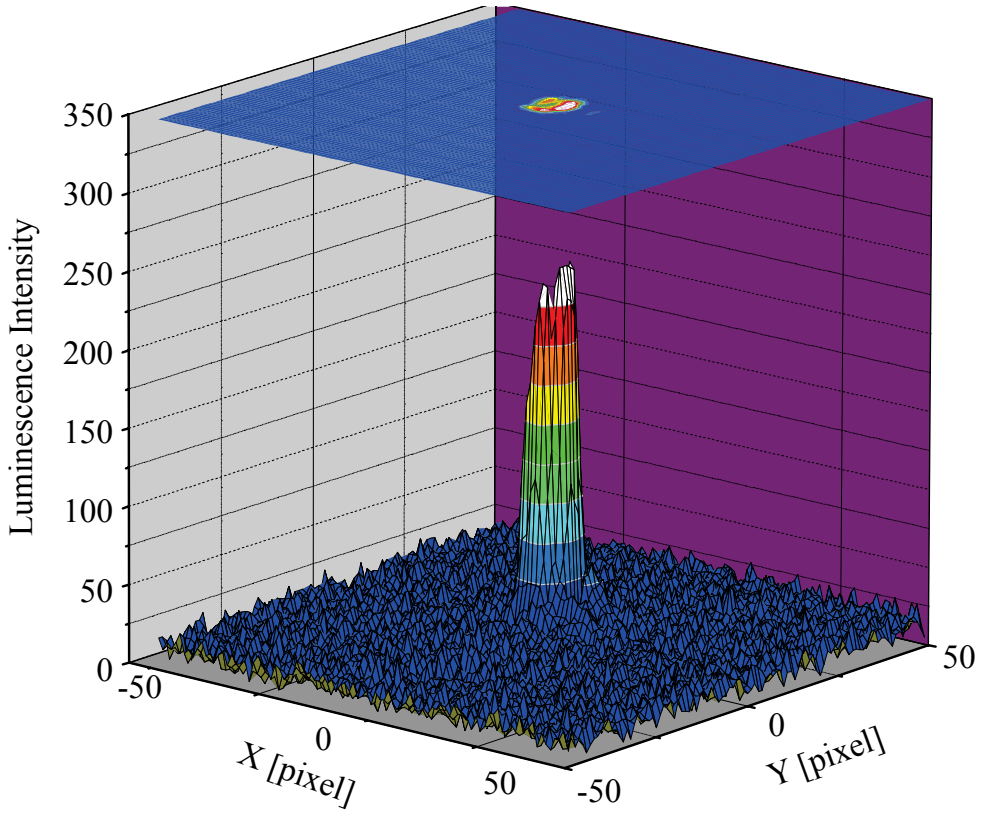


図 3.33　画像情報の濃淡分布から再構成したビームプロファイル例

イオンビーム誘起蛍光量のエネルギー及びイオン種依存性についてフォトダイオード (浜松ホトニクス S2281) を用いて調べた。フォトダイオードを真空ガラス窓フランジに密着させた。フォトダイオードと増幅器 (浜松ホトニクス C2719) の接続回路図を **図 3.34** に示している。フォトダイオードには適当な逆バイアス電圧を印加した。

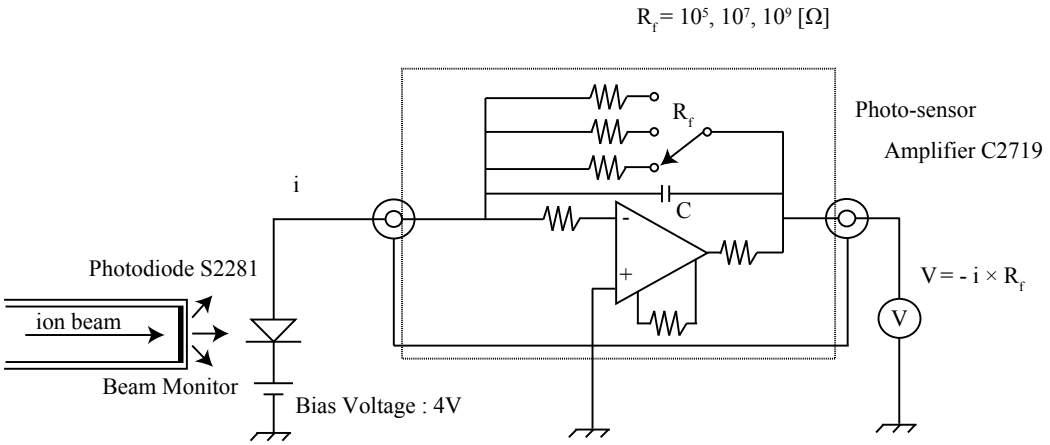


図 3.34 イオンビーム誘起蛍光量測定回路

イオンビーム誘起蛍光量のエネルギー及びイオン種依存性についての測定結果を **図 3.35** に示している。プロトンのエネルギーを下げるに従って蛍光発生率が低下した。また，イオン種をプロトンからアルゴンイオンに変更すると蛍光発生率はさらに減少した。本ビームプロファイルモニタの蛍光発生率はビームのエネルギーやイオン種に大きく依存しているが，イオン種や加速電圧が一定であれば，蛍光発生率はビーム電流に比例しビーム強度モニタとしても使用可能であることがわかる。

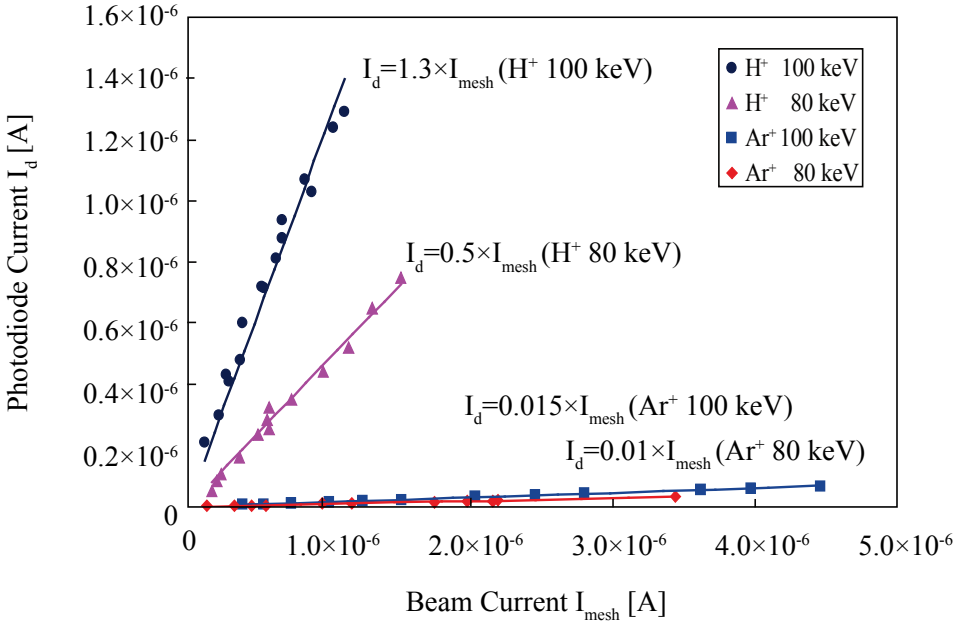


図 3.35 イオンビーム誘起蛍光量のエネルギー及びイオン種依存性

[メッシュ電極の応答特性]

ビームプロファイルモニタのメッシュ電極でイオンビーム照射電流を測定した。ビームプロファイルモニタとファラデーカップを直線導入機に取り付けターゲットチェンバに設置した。直線導入機の移動により，ビームプロファイルモニタとファラデーカップを同じイオンビーム電流で照射することができる。**図 3.36** に，両者によるプロトン及びアルゴンイオンについてのビーム電流測定結果の例を示している。照射電流量に対して，ビームプロファイルモニタのメッシュ電極による電流測定値はファラデーカップによる測定値より 30% 程大きくなっている。これはビームプロファイルモニタ表面から放出される 2 次電子の影響と考えられる。しかしながら，ビームプロファイルモニタで測定される電流値はファラデーカップの電流値と比例関係にあり，このメッシュ電極でビーム電流を十分正確に測定できることがわかる。なお，メッシュ電極によるビーム電流の測定を行わない，つまり電荷放電を行わない場合には，蛍光体層によるビームモニタリングも電荷蓄積によって非常に不安定になることを確認している。

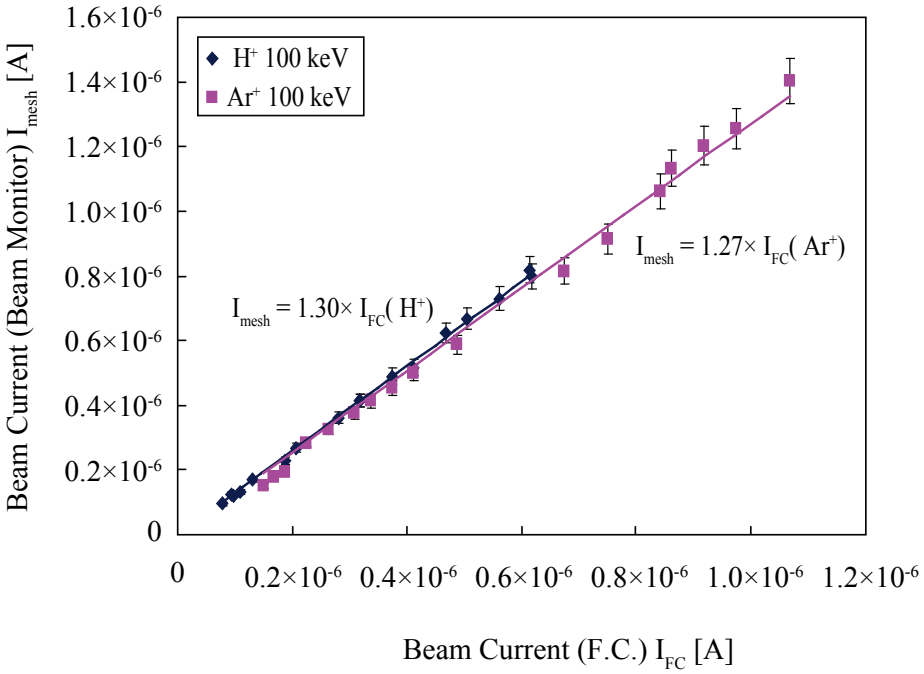


図 3.36 メッシュ電極とファラデーカップによる
イオンビーム電流の測定結果の関係

3.7 イオンビーム利用PIXE分析

3.7.1 特性X線の放出と測定

高エネルギー粒子が原子に衝突すると，原子内の K 殻， L 殻等に存在する軌道電子をたたき出す場合がある。これを内殻電離と呼び，内殻電離で生じた電子軌道上の空席は，より外殻に存在する電子の遷移で埋られることになる。この時，電子軌道間のエネルギー差に相当する特性X線が放出される。この特性 X 線のエネルギー (波長) は，標的の元素について固有である。この X 線のエネルギーを検出器で正確に測定することで，標的原子の種類を同定することができる。 放出される特性 X 線は，電離された電子の軌道ごとに K, L, M, ・・・等の系列に分類され，各系列 X 線の波長の長さは K＜L＜M＜・・・の順になっている。また，各系列の X 線は近接した数個の波長群より構成され，例えば K 系列X 線は $K_{\alpha1}$，$K_{\alpha2}$，$K_{\beta1}$，・・・， L 系列は，$L_{\alpha2}$，$L_{\beta1}$，・・・である。

図 3.37 に，高速イオンによる特性X線の発生機構の概略図を示している。内殻電離の発生にプロトンビームを用いると，電子や X 線励起の場合より制動 X 線の発生を少なくすることができる。制動 X 線は特性 X 線測定時の背景雑音となるため，この低減は高精度の特性 X 線測定のためには非常に重要である。

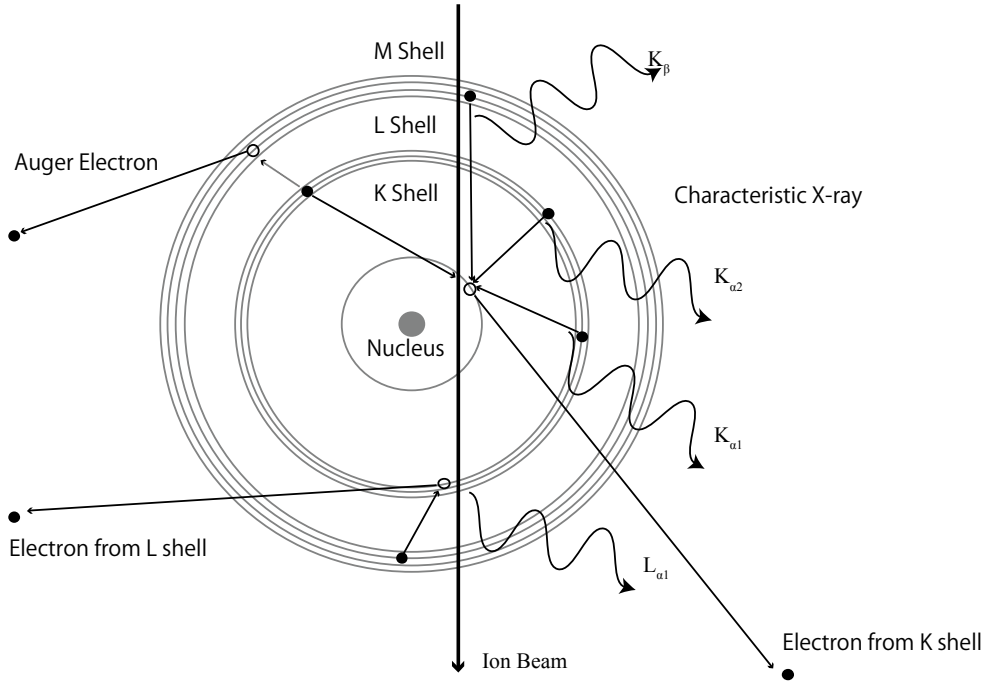


図 3.37 特性 X 線の発生機構

本研究の低エネルギープロトンを利用する PIXE 分析法では，特に材料の表面組成分析が主目的であり，研究用に多くの薄膜試料を準備した。複数種の元素を含む薄膜試料に 100 keV のプロトンと He^+ を照射したが，He^+ の場合では十分な量の特性 X 線を計測することができなかった。100 keV のプロトン照射に対する特性 X 線の測定結果の例を **図 3.38** に示している。試料に含まれる元素固有の特性 X 線を十分に測定することができた[16]。**表 3.4** に，開発した本低エネルギープロトン利用 PIXE システムで，分析の容易な元素の種類とその特性 X 線の波長及びエネルギーを挙げている。

X 線検出信号は微弱であるため測定系の雑音対策は重要である。主な外部雑音源には加速器の高電圧電源やターボ分子ポンプ用高周波電源等が挙げられるが，これらの外部雑音に対しては電源ラインに絶縁トランスを用いることで混入を防いだ。また，X 線検出器を，絶縁管を介してターゲットチェンバに接続することで，X 線測定系とイオン加速器のビームラインを切り離した。X 線検出器用の電荷増幅器は機械的振動に敏感であり防振対策も大切である。 **図 3.39** に，雑音対策前後の X 線エネルギースペクトルの測定例を示している。図からわかるように，雑音対策後，雑音に埋もれていた P の K_α X 線が明確に測定できるようになっている。

表 3.4 低エネルギープロトン利用 PIXE システムで，
分析の容易な元素の種類とその特性 X 線の波長及びエネルギー

Element	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Cu
λ [nm]	0.83	0.71	0.62	0.34	0.28	0.19	0.15
E [keV]	1.49	1.74	2.01	3.69	4.51	6.4	8.04

Element	Ag	Cu	Fe
λ [nm]	0.42	1.34	1.76
E [keV]	2.98	0.93	0.70

Element	Au	Pb
λ [nm]	0.58	0.53
E [keV]	2.12	2.35

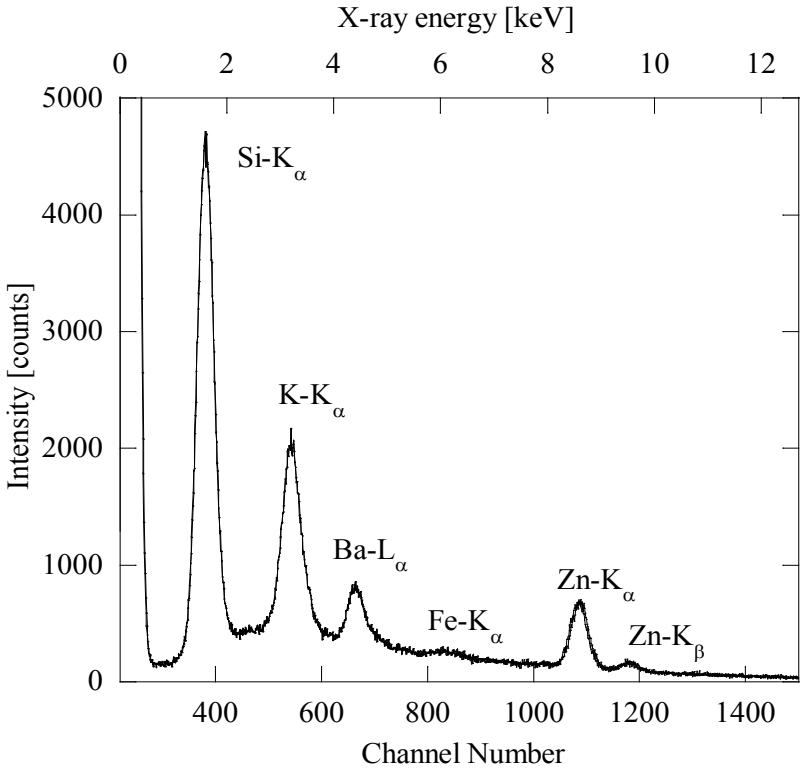


図3.38 100 keV プロトン照射時の特性X線測定例

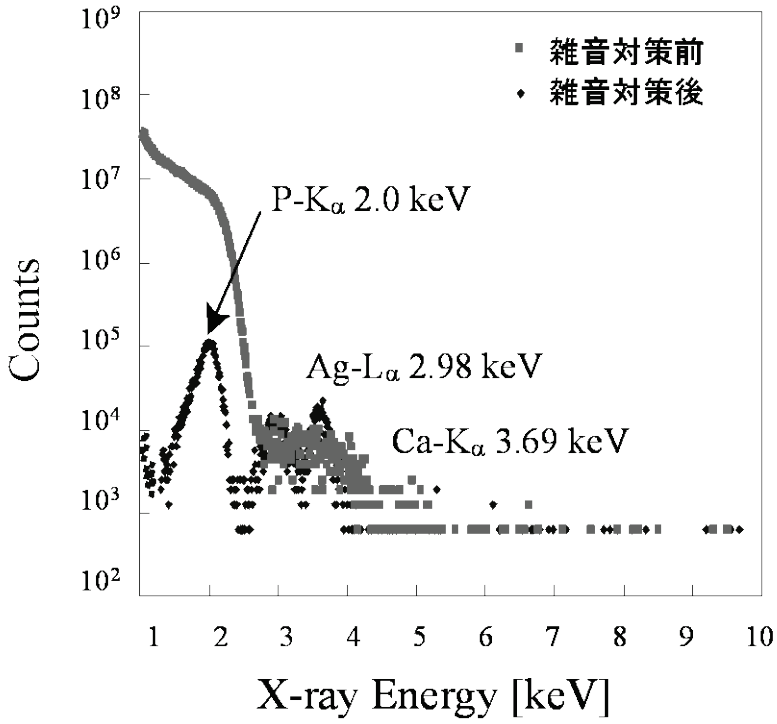


図 3.39　雑音対策前後の X 線エネルギースペクトルの測定例

3.7.2 PIXE分析用基準試料の作成

低エネルギープロトンによる PIXE 分析法の分析感度を評価するために，薄膜試料を真空蒸着法で作成した。膜厚 5 ~ 1000 nm の単一元素の薄膜を，カバーガラス等の平坦な保持材料の上に形成させた。さらに，高融点材料や非導電性材料の薄膜形成には R. F. スパッタリング装置等を利用した。単一元素のみの薄膜試料だけでなく，それらを複数重ねた多層膜の薄膜試料も作成した。さらにイオン注入により元素分布が存在する分析用試料も作成した。

分析法の評価を行うための基準試料の作成に併せて，微粒子を分析するための試料形成を行った。非導電体や微粒子の試料を，抵抗加熱蒸着法で作成した金属薄膜上に均一に分散させ，導電性ペーストを利用して固着させた。イオンビーム照射装置からのビームの形状に合わせ，試料寸法(75 mm × 18 mm)の範囲に試料を均一に分散させた。その模式図を **図 3.40** に示している。

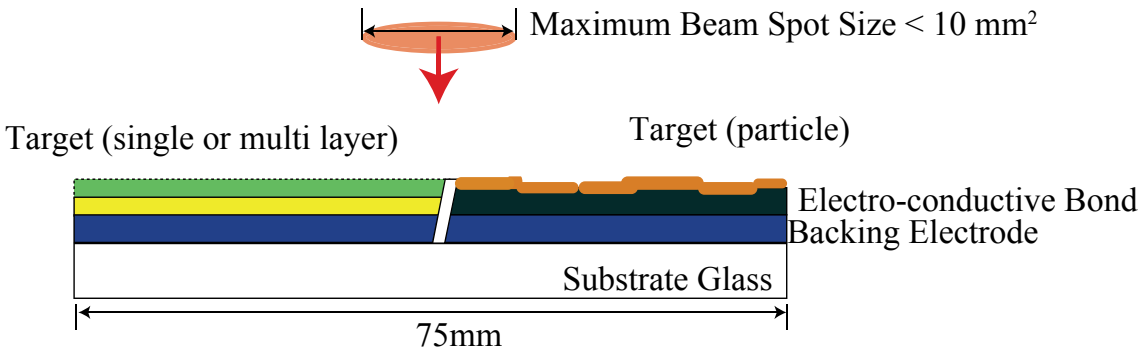


図 3.40 分析試料形成の模式図

3.7.3 薄膜試料のPIXE分析と分析感度

単一金属薄膜の基準試料の低エネルギープロトン PIXE 分析実験を実施した。軽元素の Al から重元素の Pb までの種々の元素を，鏡面研磨した Si 基板あるいは顕微鏡用カバーガラス上に真空蒸着した。膜厚 1 μm の薄膜試料からの特性 X 線波高分布の例を **図 3.41** に示している。 照射プロトンのエネルギーは 100 keV，ビーム電流は 10 μA，測定時間は 1200 秒である。図中に見られるピークから，本低エネルギープロトン PIXE 分析システムのそれぞれの元素に対する

検出感度を求めることができる。

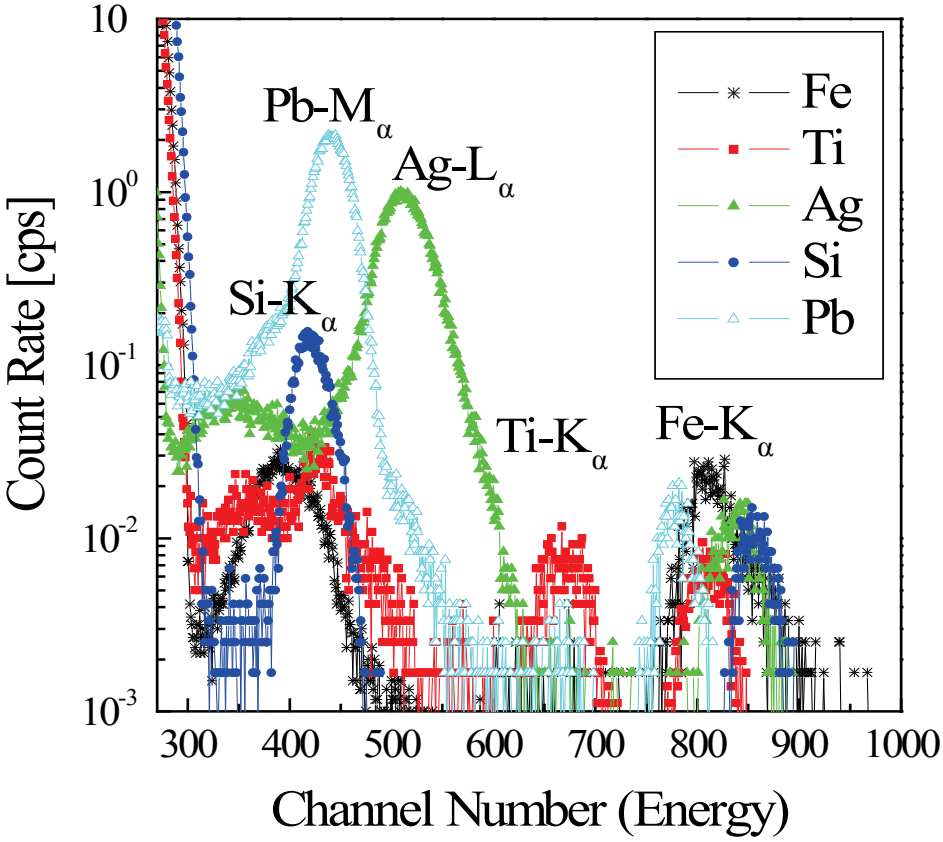


図 3.41 単一金属の薄膜試料に対する
低エネルギープロトン PIXE スペクトルの例

本 PIXE システムの検出感度 σ’ は,

$$\sigma' = \frac{Count}{\int_0^T dt \cdot i(t) \cdot \frac{\rho \cdot V}{M_a}} \qquad (3\text{-}1)$$

により求めることができる。ここで，Q はプロトンビーム照射量を示す電荷量，N_A はアボガドロ数である。また， i (t) : 照射時の電流量，T : 照射時間， $Count$: ピークのカウント数，ρ，M_a，V : 薄膜試料中の元素の密度，原子量，照射体積である。

代表的な元素（標準試料）に対する本低エネルギープロトン PIXE システムの検出感度 σ’ の測定結果を **図 3.42** に示している。 X 線検出器は標準位置にセットされている。横軸は対象元素の原子番号，縦軸は実用的な分析感度で表している。標的原子の原子番号が大きくなるにつれて，より外殻に存在する電子との相互作用確率が上昇する。図の測定結果から，軽い元素は K_α X 線，中程度の重さの元素は L_α X 線，重い元素は M_α X 線の検出が適切であることがわかる。また，検出感度も重い元素ほど大きく，これは，より外殻軌道の電子遷移による特性 X 線を検出しているためである。

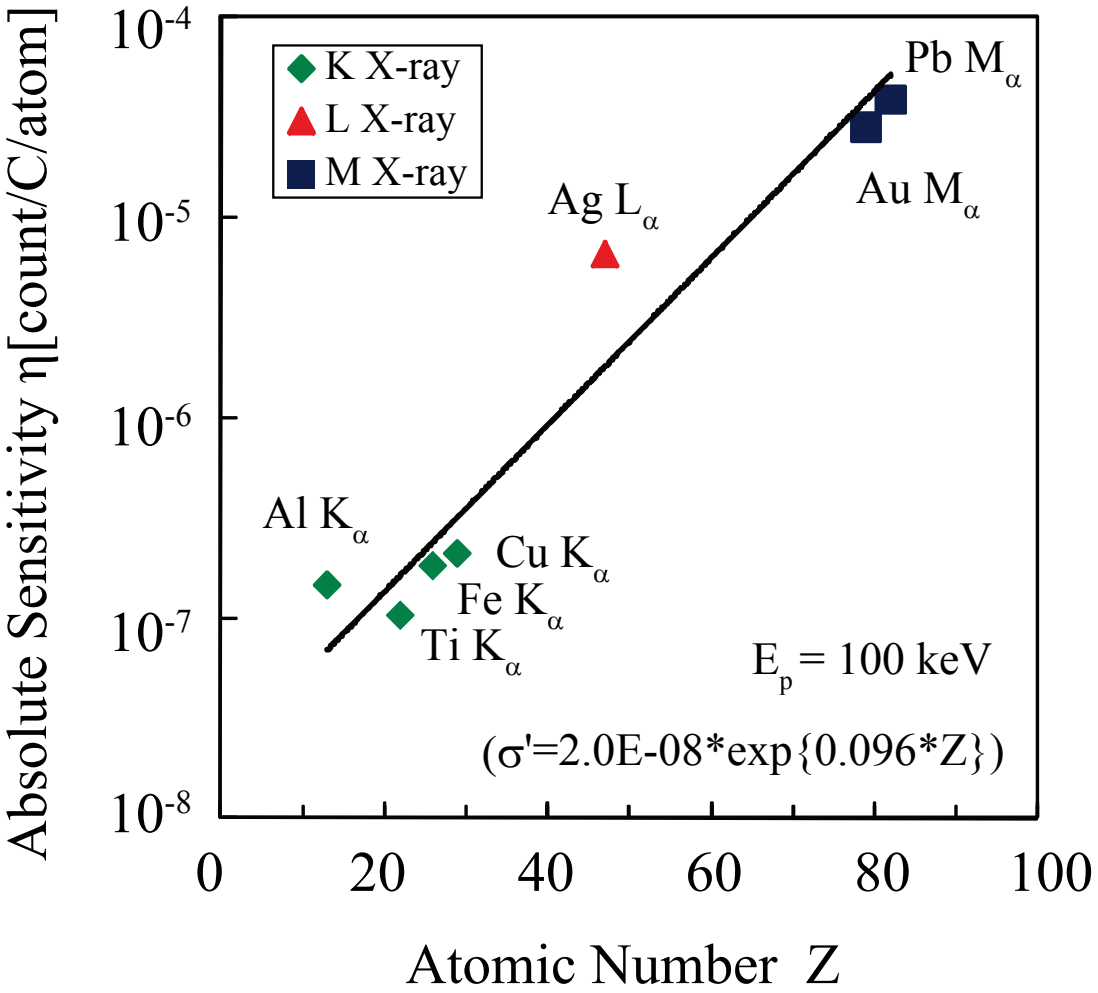


図 3.42　代表的な元素に対する
本低エネルギープロトン PIXE 分析システムの検出感度

3.8 結言

本章では，低エネルギープロトンビームを利用する PIXE 分析システムの構築について述べた。第 2 章で得られた知見を基に，半導体研究用のイオン加速器に低エネルギープロトンビームラインを併設した。PIXE 表面分析のための低エネルギーのプロトンビームと，PIXE 表面分析用標準試料の作成のための金属イオンビームを安定に取り出せるように，水素の混合ガス導入系やスパッタリング電極を設ける等，イオン源の内部を改造した。また，マイクロコンピュータを利用して，イオンの質量やエネルギーの分析系と，ビーム輸送系の高速高精度制御を行えるようにした。この結果，プロトンビームの利用条件（例えば加速エネルギー）を容易に迅速に変更でき，効果的なPIXE表面分析手法の展開が期待できる。

特性 X 線の測定には電子冷却型 Si-PIN 検出器を使用し，種々の雑音対策を施した。この結果，液体窒素を用いる Si(Li) 検出器に代えて，電子冷却型 Si-PIN 検出器が低エネルギープロトン利用 PIXE 分析に十分使用できることを明らかにした。また，プロトンビームのプロファイルを分析中に迅速にモニタできる，薄膜メッシュ電極－蛍光体層ビームプロファイルモニタを開発した。このビームプロファイルモニタにより，より精巧な PIXE 表面分析手法の展開が期待できる。独自に作成した薄膜標準試料による校正実験より，本低エネルギープロトン PIXE 分析システムの分析感度等の基本的な特性の概略を明らかにした。本 PIXE 分析システムの詳細な表面分析特性については第 4 章で述べる。

参考文献

[1] T. Kawai, et al., “Nissin Exceed2000-A New High Performance Medium Current Implanter”, *Proceeding of the Tenth International Conference on Ion Implantation Technology,* pp. 470-473 (1994).

[2] 長井宣夫他, “新世代パラレルイオン注入装置”, *日新電機技報*, Vol. 39, pp. 9-18 (1994).

[3] T. Iida, et al., “Development of a compact and precise ion irradiation system”, *Nucl. Instr. and Meth. B* ., Vol. 210, pp. 37-41 (2003),

[4] I. Ishikawa, et al., “Development of a Compact and User-friendly Ion Irradiation System Controlled Remotely through the Internet”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 44, No. 8, pp. 1039-1046 (2007).

[5] D.P. Schissel, et al., “The collaborative tokamak control room”, *Fusion Eng. and Des.*, Vol. 81, Issue. 15-17, pp. 2031-2037 (2006).

[6] J.M. Theis and J.M. Larsen, “Remote experiment participation on Tore-Supra”, *Fusion Eng. and Des.*,Vol. 71, Issue. 1-4, pp. 257-261(2004).

[7] **W. Kada**, et al., “Development of a Remote-controlled System with the Internet for an Ion Accelerator Aimed at Research and Education on Material Analysis”, *J. Ecotechnology Research,* Vol. 15, No. 1, pp. 37-41 (2009).

[8] I. Ishikawa, et al., “Construction of e-Learning System for Educational Program with Ion Accelerator Controlled through the Internet”, *J. Jap.Soc. Info. Sy. Edu.*, Vol. 25, No. 1, pp. 98-104 (2008),

[9] M. S. Opecunov, et al., “CR-39 nuclear track detector application for the diagnostics of low energy high power ion beams”,*Radiat. Meas.,* Vol. 25, pp. 739-740 (1995).

[10] E. Skadnik-Sadowska, et al., “Low-energy ion measurements by means of CR-39 nuclear track detectors”, *Radiat. Meas.,* Vol. 34, pp. 337-339 (2001).

[11] I. Ishikawa, et al., “Response of CR-39 track detector to low-energy heavy ion beams”, *Radiat. Meas.,*Vol. 43, pp. S79-S81 (2008).

[12] K.L. Brown and G.W. Tautfest, “Faraday-cup Monitors for High-Energy Electron Beams”, *The review of scientific Instrument,* Vol. 27, No. 9, pp. 696-702 (1956).

[13] A.K. Knight, et al., “The development of a micro-Faraday array for ion detection”, *Int. J. Mass Spectrometry* ,Vol. 215, pp. 131-139 (2002).

[14] E. Der Mateosian, et al., “A fluorescent screen as a heavy ion beam indicator”, *Nucl. Instr. Meth.,* Vol. 96, pp. 613 (1971).

[15] L. Badano, et al., “Laboratory and In-Beam Tests of a Novel Real-Time Beam Monitor for Hadrontherapy”, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 52, No. 4, pp. 830-833 (2005).

[16] **W. Kada**, et al., “Improvement of Low-energy PIXE System for Precise Surface Analysis”, *J. Ecotechnology Research*, Vol. 13, No. 4, pp. 259-263 (2008).

第 4 章 低速イオン PIXE 分析法の評価と応用

4.1 緒言

本章では， 第 3 章で述べた低エネルギープロトンを利用する PIXE 表面分析システムの特性及び性能について詳しく評価する。また，開発したこの PIXE 表面分析法を利用した応用研究，(1) 蛍光ガラス線量計素子と (2) 環境浄化微粒子 DCPD の表面分析の例を合わせて紹介する。

先ず，プローブイオンビームを試料に照射した際に発生する特性X線の測定量について，関係パラメータを整理した。そして，低エネルギープロトン利用PIXE分析法において，特性 X 線の計測量に関係付けた表面組成分析モデルを構築した。次に，第 3 章で述べた PIXE 分析装置を利用して薄膜試料に対する分析実験を実施し，表面分析モデルに基づいて実験データを解析した。合わせて，開発した低エネルギープロトン PIXE 分析システムの深さ方向の有効分析範囲と分解能について評価した。さらに，深さ方向の分解能を向上させるために，分析性能におけるプロトンビームの入射角度依存性とX線検出方向依存性について調べた。両項目ともに，分析試料とプロトンビームの相互作用領域の深さを実効的に浅くすると考えられる。そして最後に，低エネルギープロトンビームを利用する本 PIXE 分析システムで実施した，蛍光ガラス線量計素子の開発研究への応用と，環境浄化用微粒子－ DCPD の表面効果研究への応用の結果について述べている。

4.2 表面分析モデル

イオンビームを利用する分析法の有効分析領域は，入射するプローブイオンの侵入領域及び応答信号発生領域， そして応答信号の脱出可能深さにより決定される[1]。高エネルギーのイオンビームをプローブとし， 特性 X 線を応答信号として計測を行う通常の PIXE 分析法では，試料表面領域に限定して元素分布の

測定を行うことは一般に困難である。高エネルギーイオンは試料の奥深くまで侵入し特性 X 線を発生させ, X 線は試料中ではあまり減衰しないためである[2]。従って，試料表面からイオンビームのエネルギーによって決まる深さまでの領域を分析することになる。**図 4.1** に，イオンビームで照射された試料から特性 X 線が放出される概念図を示している。入射イオンビームのエネルギーが低い場合には，通常の PIXE 分析法とは少し異なり， 試料表面物質の性質（阻止能）が特性 X 線の発生率に影響を与えることになる[3]。

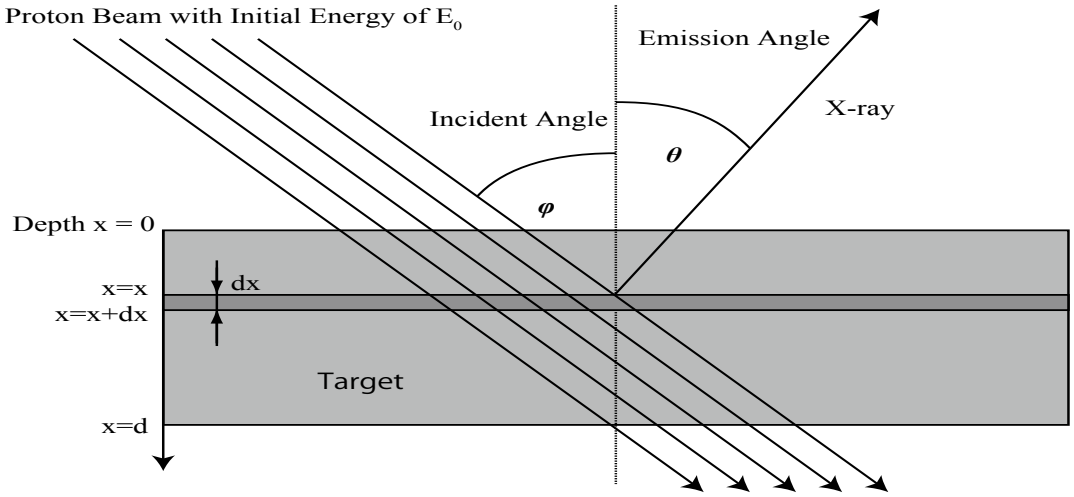


図 4.1 イオン照射試料からの特性 X 線放出

PIXE 分析系で i 種の特性 X 線の計数値 Y_i は，特性 X 線の発生と減衰及び検出効率を考慮して，次式のように与えられる。

$$Y_i = \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot eff(h\nu_i) \int_{z=z_{\min}}^{z=z_{\max}} \int_{y=y_{\min}}^{y=y_{\max}} \frac{i(y,z)}{Z_p e} \int_0^d n_i(x,y,z) \cdot \sigma_i(E(x)) \cdot \exp\left\{-\frac{\mu x}{\cos\theta}\right\} dxdydz \qquad (4\text{-}1)$$

ここで， x は分析試料の深さ，y，z は平面方向の位置，$n_i(x, y, z)$は試料中の対象元素の密度，$\sigma_i(E)$は i 種の特性 X 線の発生断面積，E は入射イオンのエネルギー，$d\Omega/4\pi$ は幾何学的な X 線検出効率，$eff(h\nu_i)$は X 線検出器の i 種の特性 X 線に対する固有検出効率である。

さらに，X 線の検出角度（試料表面の垂直方向に対してなす角度）を $\boldsymbol{\theta}$ とし，イオンビームの入射角度を同様に $\boldsymbol{\varphi}$ としている。発生した特性 X 線は試料中で減衰した後，X 線検出器へ到達する。X 線の試料中での減衰量は，X 線のエネルギーと物質によって定まる線減弱係数 μ と試料中の透過距離で近似的に計算することができる。この減衰効果は通常は十分に小さいが，X 線の検出角度 $\boldsymbol{\theta}$ が大きく試料中の透過距離が長くなる場合には無視できなくなる。イオンビームについては，電荷量を $Z_p \cdot e$ ，電流密度を $i(y, z)$とした。

表面分析における特性 X 線の計測量は，概して**(4-1)**式で表される。ただし，入射イオンのエネルギーがそれほど大きくなく，試料表面近傍でもエネルギーの減少が無視できない場合には，特性 X 線発生断面積 σ_i (E)は入射イオンのエネルギーの関数であり，そして深さ x の関数ということになる。

荷電粒子輸送コード SRIM コード等の計算によれば，多くの物質が 100 keV のイオン（プロトン）に対して大きな阻止能の値を示している。この効果を考慮して，試料中の対象元素の分布 $n_i(x, y, z)$と特性 X 線発生断面積 σ_i (E(x))の積算により，低エネルギーのイオンにより励起される特性 X 線の発生量を計算評価できると考えられる。

本研究では，これまでに低エネルギーのプロトンビームを利用する PIXE 表面分析装置を開発した（ 第 3 章 ）。プロトンビーム照射装置を開発し特性 X 線計測装置を組み込んだ。

本章では，薄膜試料を用いて低エネルギープロトン利用 PIXE 表面分析装置の性能評価を行っている。 第 3 章で開発した PIXE 分析装置で種々の薄膜標準試料の分析を行うとともに，本節で述べた表面分析モデルを基に分析データを解析検証することによって，開発した PIXE 分析装置の性能評価を行っている。

4.3 プロトンエネルギー依存性

照射プロトンのエネルギーを変更させながら，代表的な標準薄膜試料からの特性 X 線の発生強度変化を測定した。これらのデータから， 開発した PIXE 表面分析装置のプロトンエネルギー特性（依存性）について評価した。

本 PIXE 分析装置の照射プロトンビームのエネルギー範囲は，10 ~ 120 keV である。加速電圧とイオン源の引き出し電圧を 5 kV 刻みで調整し，プロトンビームを標準試料に照射した。特性 X 線測定系等のターゲットチェンバ内の条件は固定とした。特にプロトンビームの照射位置については，第 3 章の 6 節で述べたビームプロファイルモニタを利用してビーム軌道の調整制御を行い，常に照射位置を正確に合わせた。このようにして目的の特性 X 線検出信号強度の変化を正確に計測した。

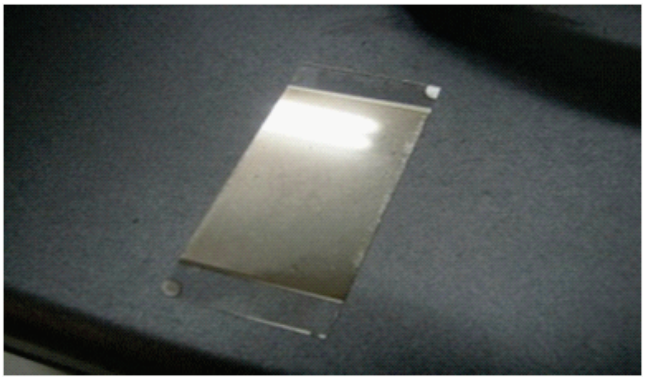


図 4.2 単一金属薄膜試料の作製例

図 4.2 に照射校正用に作成した標準薄膜試料の写真を示している。本 PIXE 評価分析装置のプロトンエネルギー依存性の評価用試料として Ti (K_α X 線)， Ag (L_α X 線)，Au (M_α X 線) の薄膜試料を用意した。真空蒸着法で，光学顕微鏡観察用のスライドガラス上に先ず厚さ 500 nm の Al 薄膜を形成した。この上に，それぞれの金属 (Ti, Ag, Au) 薄膜を，10 nm (Ti), 5 nm (Ag, Au)の厚みで作成した。このようにして作成した薄膜標準試料を直線導入機に取り付け，プロトンビーム照射を行った。

薄膜標準試料を用いた校正実験の配置図の概略を**図 4.3** に示している。照射プロトンビームは標準試料に垂直に入射させ，X 線検出器は X 線検出方向がビーム軸に対して 45° の角度になるように配置した。

図 4.4 に，測定した低エネルギー領域におけるプロトン励起特性 X 線発生強度の例を示している。Ti，Ag，Au のいずれの薄膜試料においても，プロトンのエネルギーが減少するにつれて特性 X 線の検出信号強度が急激に減少した。プロトンのエネルギーと特性 X 線の発生強度の関係を近似曲線で類推した[4]。通常の高エネルギー PIXE 分析では，特性 X 線の発生強度はプローブ軽イオンのエネルギーのほぼ 4 乗に比例したが, 今回のような 100 keV 周辺の低エネルギー領域では，特性 X 強度はプロトンエネルギーの約 6 乗に比例していた。

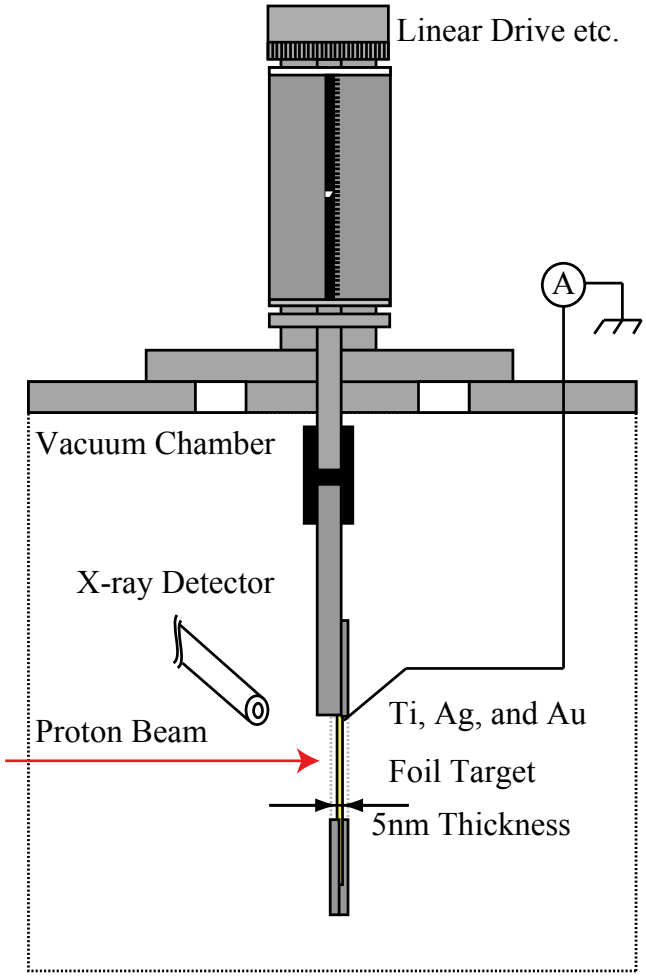


図 4.3 薄膜試料を用いた計測体系の概念図

このような低エネルギー領域では，特性 X 線生成断面積データもほとんどなく，固体試料に対する実際の測定例もほとんど見当たらない[5]。また，開発した本 PIXE 分析システムでは，特性 X 線検出可能のプロトンエネルギーの下限値は，約 40 keV であった。これらの結果から，低エネルギープロトン利用 PIXE 分析法においては，実用上の有効分析深さがプロトンのエネルギー減衰により決まることは明らかである。プロトンのエネルギーが試料中で 40 keV 程度まで低下する深さを，ほぼ PIXE 分析の有効分析深さと考えることができる。PIXE 分析の有効分析深さは，荷電粒子輸送コード（SRIM 等）によるシミュレーション計算でも類推が可能である。またさらに，このようなプロトンエネルギーについてのシミュレーション計算を併用すれば，プロトンエネルギーを変化させながら特性 X 線強度の変化を測定することによって，試料中の深さ方向の組成分布についてもある程度推測が可能と思われる。次節ではこのような観点から，試料中の深さ方向の組成分析について述べる。

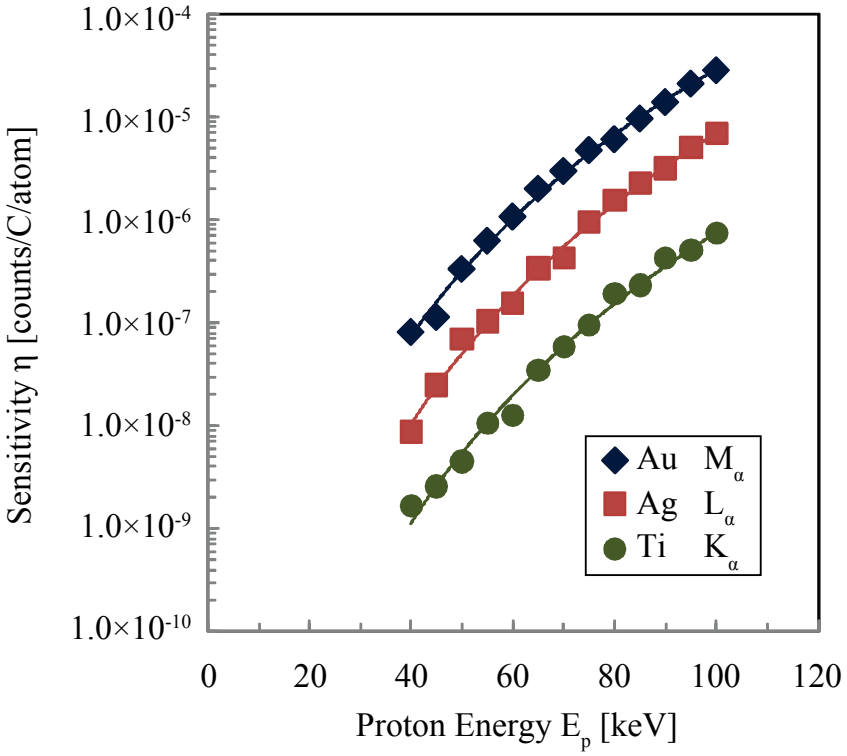


図 4.4　K_α，L_α，M_α 特性 X 線検出感度と陽子エネルギーの関係

4.4 多層薄膜表面分析

標準薄膜を用いた PIXE 分析の校正実験により，低エネルギー領域においては，プロトンエネルギーの減少により特性 X 線の発生強度が急激に減少することが明らかとなった。100 keV 程度のプロトンは， 試料表面領域で大きなエネルギーを失うことがこれまでの研究により明らかである。このことより，試料表面からより深い位置ほどプロトンのエネルギーがより大きく低下し，このため特性 X 線の検出信号強度がより大きく減衰することが考えられる。つまり，入射プロトンエネルギーの変化に対する特性 X 線の強度変化の様子から，より深い位置にある元素についてある程度の推測が可能と思われる。この観点から多層薄膜の分析実験を実施した。

図 4.5 に示すような多層膜標準試料を用意し PIXE 分析実験を行った。半導体試料の表面に形成される多層の金属パターンを想定し，膜厚の異なる層を作成した。特性 X 線の検出信号強度が各発生元素の深さに依存して変化をすることはこれまでの実験結果や荷電粒子飛程の計算より明らかである。そこで，厚さの異なる Ti， Al， Ag そして Cu の薄膜を光学顕微鏡用カバーガラス上に層状に重ねて作成した。照射するプロトンビームの加速電圧を可変とし，各元素層に起因する特性 X 線検出信号の波高分布を測定した。

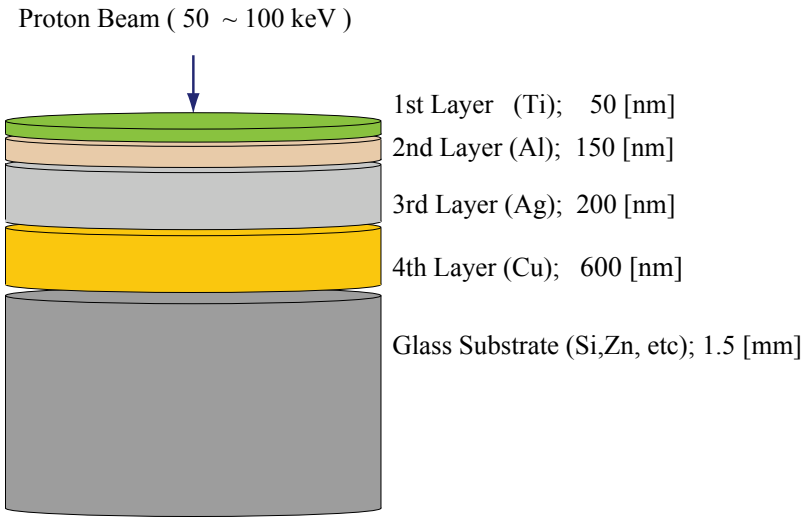


図 4.5 多層膜試料構の模式構造図

図 4.6 に，100 keV と 90 keV のプロトン照射に対する PIXE 分析スペクトルの例を示している。図で明らかなようにエネルギーが異なることから，各元素層に固有の特性 X 線は明確に識別可能である。100 keV のプロトン照射時には， Cu K_α X 線の検出信号は小さなピークを成している。90 keV のプロトン照射時にはこのピークはわずかとなり， 図中には示されていないが，80 keV プロトン照射時には，Cu K_α X 線のエネルギー領域では有意な信号強度を計測することができなかった。逆にプロトンのエネルギーを増加させると，110 keV, 120 keV のプロトン照射時には Cu K_α X 線の信号強度は大きく増加した。これらのことから, 100 keV プロトンビームを利用する PIXE 表面分析システムの有効分析深さは，概しては 500 nm 程度であると考えられる。

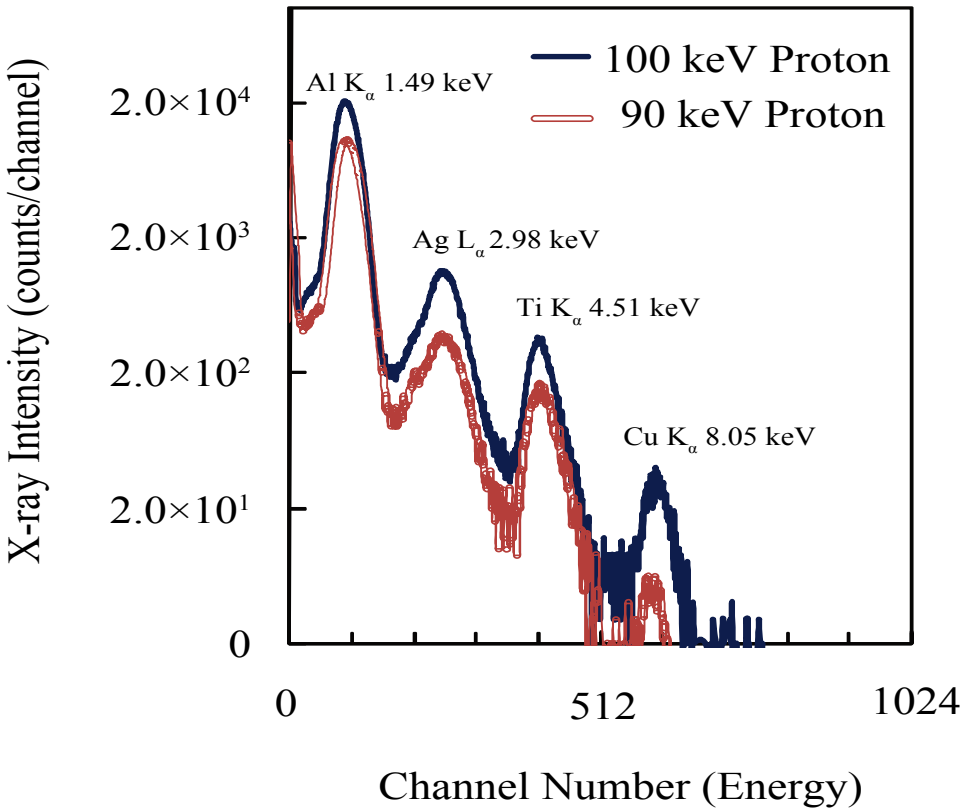


図 4.6 多層膜試料の PIXE 分析スペクトルの例

別の特性 X 線のピークでは，プロトンのエネルギーを下げた時 Cu K_α X 線以外に，Ag L_α X 線の検出信号強度が，Ti K_α, Al K_α の X 線強度信号と比較して大きく減衰している。Ag の薄膜層の位置が，他の Ti と Al の 2 層より深い位置に存在するためと考えられる。

それぞれの特性 X 線ピークについて，入射プロトンのエネルギーと特性 X 線検出信号強度の関係を**図 4.7** に示している。特性 X 線検出信号強度は，入射プロトンのエネルギーが 100 keV の時の X 線信号強度を 1 に規格化している。図から，試料表面から深い位置に存在する元素層ほど，入射プロトンエネルギーの減少に伴い，特性 X 線検出信号強度がより大きく減少していることが分かる。これは，各元素層に到達するプロトンが，それまでの層中でエネルギーを失い，より低エネルギーで到達することに起因すると考えられる（**図 4.4** 参照）。

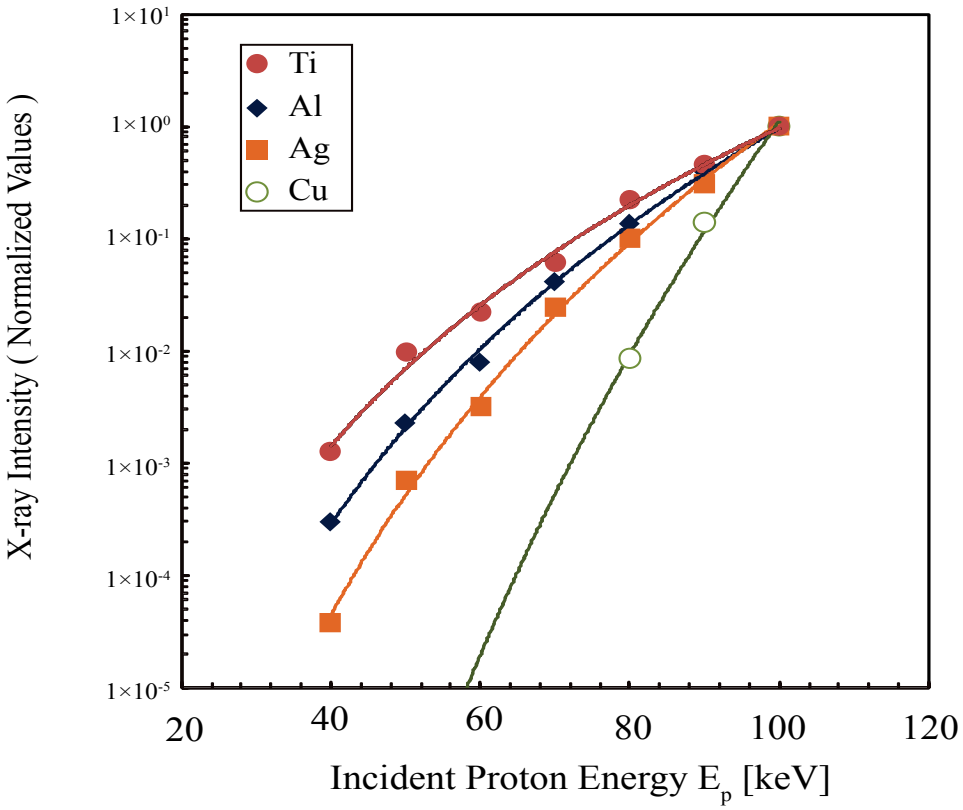


図 4.7 多層膜試料構の模式構造図

プロトンビームのエネルギーを下げた時に，試料表面からより深い位置にある元素層ほど，特性 X 線の検出信号強度がより低下することを考慮して，本章２節の（**4-1**）式を基本とした表面層の組成分析アルゴリズムを構築した。その分析アルゴリズムの概要を **図 4.8** に示している。そして，この組成分析アルゴリズムの妥当性を確かめるために，　実際の分析データを基に，各元素薄膜層の厚みをこの分析アルゴリズムで計算した。以下にその概要を述べる。

先ず，特性 X 線のエネルギースペクトルのピーク位置（固有エネルギー）から，　試料中に含まれる元素が同定できる。それらのピークについて，　プロトンビームのエネルギー低下に対するピーク計数（特性 X 線検出強度）の低下の割合を求める。信号検出強度の低下割合が大きいピークほど，　試料表面から深い位置に存在している。今回の推定では，　各薄膜層が単一種の原子でできている条件を入れている。それぞれの層に到達するプロトンのエネルギーは，荷電粒子輸送コード SRIM の阻止能計算により求める。特性 X 線強度の減衰については，X 線データテーブルより算出した線減弱係数を利用して求める。特性 X 線強度の低下割合に合うプロトンのエネルギー低下量が推定され，そしてそれに見合う薄膜の厚みが推定される。

この多層薄膜の組成分析アルゴリズムによって求めた膜厚の推定結果を **表 4-1** に示している。実際に真空蒸着装置で指定して作成した膜厚の値とほぼ一致する結果である。このことから，**(4-1)** 式の基本式をベースに実際的な周辺の特性 X 線の分析測定データを取り込むことで，試料表面領域の元素組成分析をより詳しく行えると考えられる。実際の試料は単一元素の層でできているとは限らず，厳密な濃度分布を推定することは難しい。しかし，阻止能は各層に存在する元素の比でおおよそ決定することが可能である。分析試料に含まれる元素をあらかじめ調べ，　同元素が既知の濃度分布を持つ標準試料と比較することで，　評価を行うことが可能であると考えられる。このような比較のための標準試料の作成には，　本分析装置が合わせ持つイオン注入ラインが利用できる。

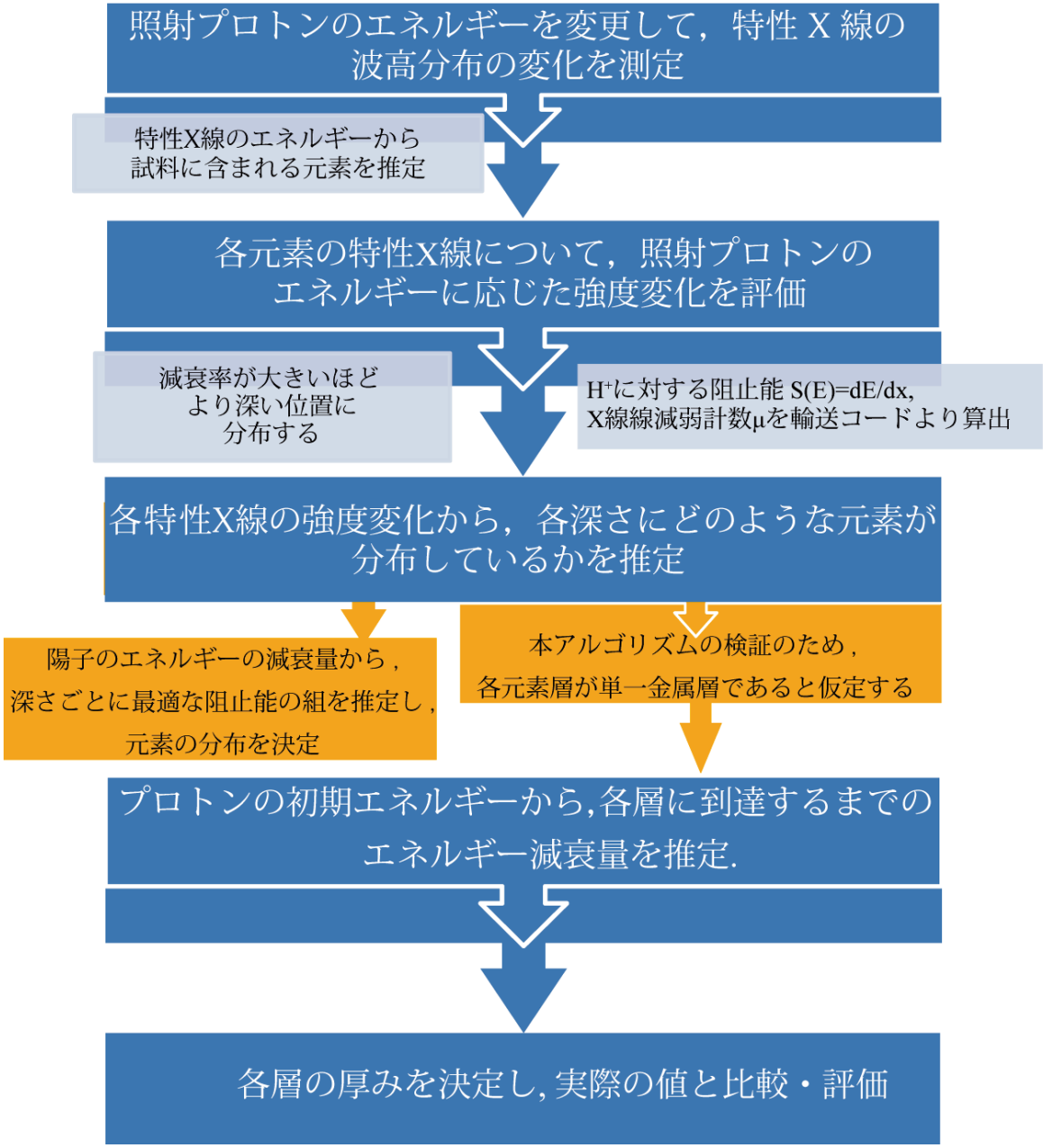


図 4.8 陽子エネルギーの調整による材料中の元素分布推定のアルゴリズム

表 4-1 飛程計算を併用した実験値からの試料膜厚の算出

Layer (Element)	1st Layer (Ti)	2nd Layer (Al)	3rd Layer (Ag)
Real Thickness (nm)	50	150	200
Calculated Thickness (nm)	54	160	180

4.5 ビーム入射角依存性

本 PIXE 分析システムでは, 照射プロトンビームのエネルギーを低下調整する手法により，表面のサブミクロン領域での組成分析が可能である。厚さが数 100 nm 以上の薄膜試料については，エネルギー調整によりその表面近傍の組成の把握が可能である。しかしながら, 最近では，さらに高い深さ分解能を有する表面組成分析の期待がある。半導体表面に付着する微粒子状の汚染物質である“パーティクル”やエアロゾルに代表される環境中微粒子がその例である。これらを基板上に捕集した微粒子試料等の組成分析について, 本分析法の応用を考える。通常の垂直入射の低エネルギープロトンビームは，微粒子試料を突き抜けて基板内部にも侵入する。従って，測定される X 線スペクトルには微粒子試料から発生したものだけでなく，基板からの X 線も含まれることになる。このような, 数 10 nm 以下の表面層に着目して PIXE 分析を行う場合，照射プロトンビームのエネルギーの低下調整では十分な特性 X 線発生強度が得られず，分析が困難となる。

電子線や X 線をプローブビームとした特性 X 線計測による組成分析においては，有効分析深さを限定する手法として，X 線検出器の試料表面に対する角度を非常に小さく調整する方法が検討されている[6]。この方法は斜出射技術と呼ばれ, X 線蛍光分析および EPMA に応用されている。斜出射 XRF 分析 [Grazing-exit (emission) X-ray fluorescence analysis; GE-XRF] [7] および，斜出射 EPMA分析[Grazing-exit(emission) Electron probe microanalysis; GE-EPMA] [8] と呼ばれる。これらの手法を低エネルギープロトンビーム利用の PIXE 表面分析にも応用できると考えられる。

本節では，X 線検出器の向き及びビーム入射方向と試料表面のなす角度を調整する PIXE システムについて検討を行った。ゴニオメータに滑らかな平面を持つ試料を取り付け，試料面を回転できるようにした。ビームに対する試料面の角度を調整できるように，低エネルギープロトン利用 PIXE システムのターゲットチェンバにゴニオメータを取り付けた（**図4.9**）。

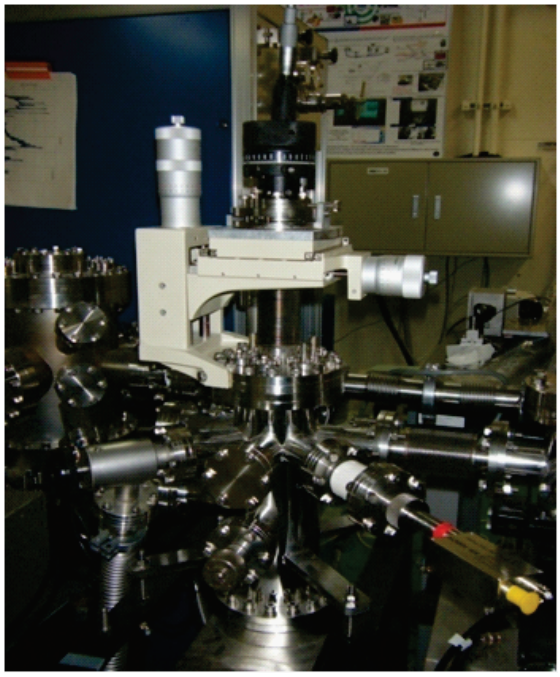


図 4.9 ゴニオメータが取り付けられたターゲットチェンバの写真

図 4.10 に，プロトンビームが試料表面に垂直ではなく斜めから入射する場合の様子を示している。プロトンビームの入射方向が試料表面に平行に近くなるほど，有効分析深さを試料の表面層に限定することができる。

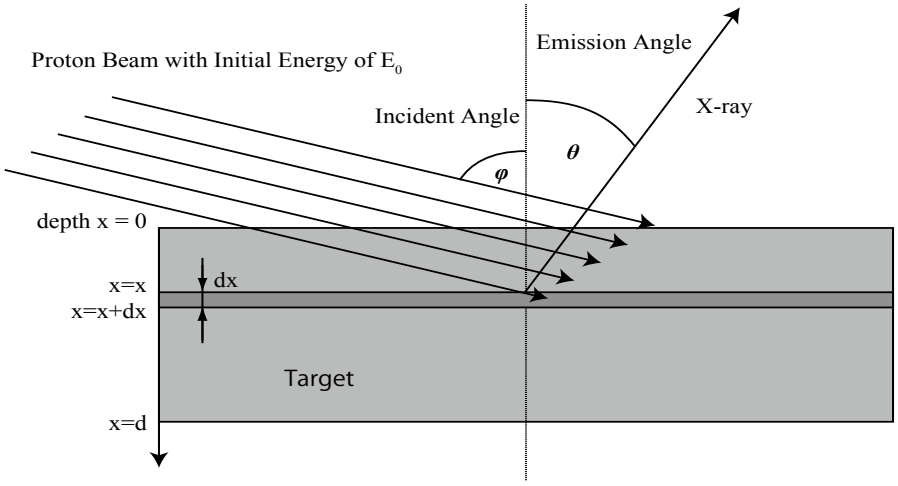


図 4.10 試料表面に斜めから入射するプロトンビーム

ビーム径 r のプロトンが試料表面に対して ***(π/2 −φ)*** の角度で入射し，試料中のプロトンの飛程を R とすると，プロトンビームの試料への侵入深さ R_{eff}（表面からの距離）は，R_{eff} ＝ R・cosφ　である（**図 4.11** 参照）。そして，***φ*** が ***π/2*** に近づくほど有効分析深さを単調に減少，限定させることができるが，反面，プロトンビームが照射される領域の表面積 (S’ ＝ $\pi r^2/\cos\varphi$) が非常に増加することになる（**図 4.12** 参照）。このようにプロトンビームの入射角は，試料の有効分析深さ以外に有効分析面積にも影響を与える。分析領域を特定の場所に限る場合には注意が必要である。

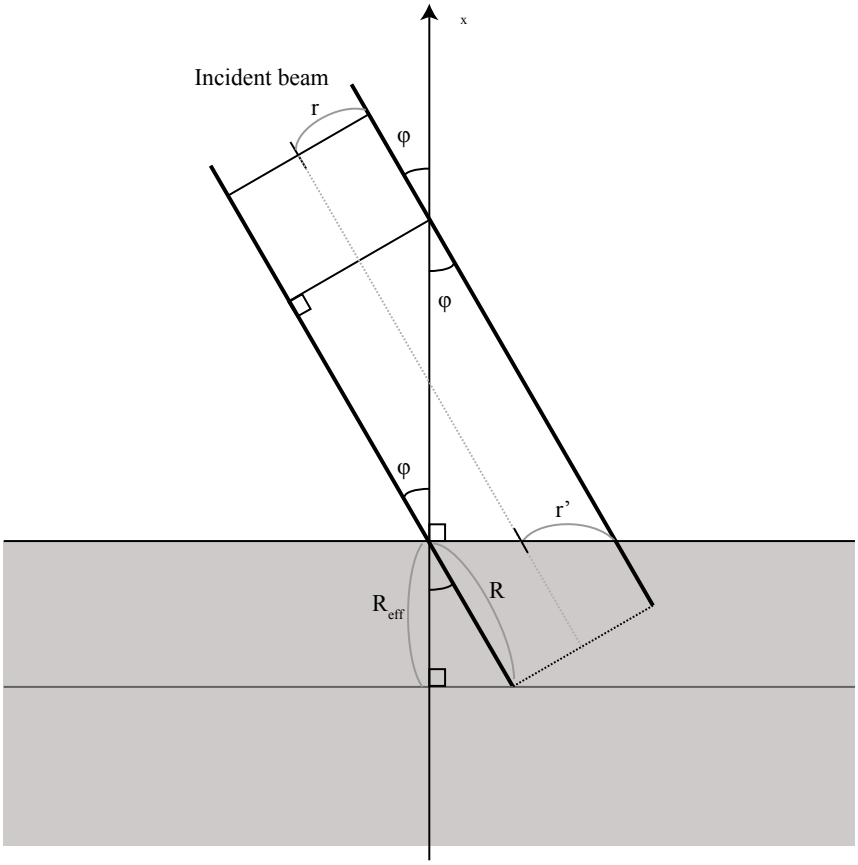


図 4.11 ビームの入射角度と侵入深さ

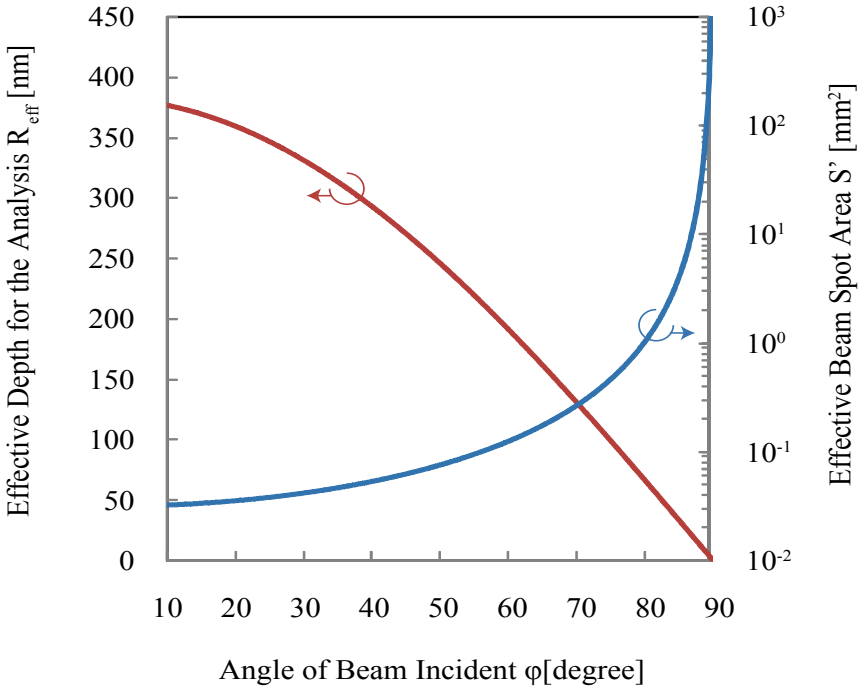


図 4.12 ビーム入射角度と有効分析深さ及び分析面積との関係

本 PIXE 分析システムについて，プロトンビームの入射角と有効分析深さの関係についての評価実験を行った。この実験用の試料として，ステンレス基板表面に厚さ 5 nm の金薄膜を真空蒸着した（**図 4.13** 参照）。明確に薄膜と基板材料の信号を区別するために，薄膜試料に金を利用し，基板材料をステンレス材とした。粒径数 μm 程度のアルミナ粉末を主材とする金属研磨剤により，あらかじめ基板表面に研磨を施した上で，薄膜処理を施した。この試料をゴニオメータに取り付け，プロトンビームの試料表面への入射角度を $\boldsymbol{\varphi}$ = 45° ~ 89° の範囲で調整した。X 線検出器は，X 線検出方向がビーム入射方向に対して 45° の位置に取り付けた。

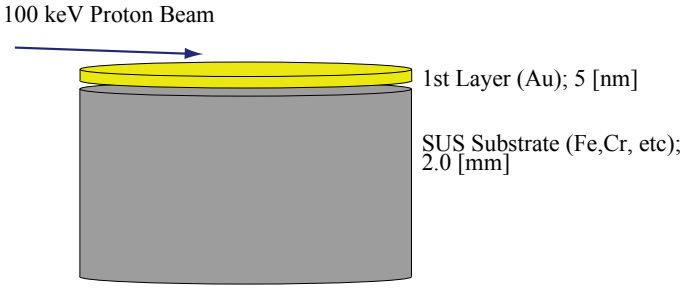


図 4.13 ステンレス基板表面に厚さ 5 nm の金薄膜を作成した標準試料

幾何学的には，プロトンビームの何れの入射角度でも X 線の検出が可能である。**図 4.14** に，プロトンビームの試料への入射角度を変化させた場合の，試料からの X 線スペクトル測定結果の例を示している。100 keV のプロトンビームが試料に垂直に入射した場合には，Au 以外にステンレスの構成元素である Fe, Cr, Mn の特性 X 線が明確に検出されている。これに対し，プロトンビーム照射が，試料に平行に近い状態で行われた ($\varphi = 89°$) 場合には，Fe, Cr, Mn の特性 X 線は全く観測されず，Au M_α X 線の計数値のみが顕著に測定されている。**図 4.15** に，これらの Au M_α X 線と Fe K_α X 線強度とプロトンビームの入射角との関係を示している。**図 4.12** に示す理論計算と，本実験での結果に異なりが生じている。これらは，基板材料表面粗さが，目標とされる試料厚さに対して，無視できる大きさまで抑えることができなかったためであると考えられる。表面研磨手法の改善が，本 PIXE 分析システムにおいてビーム入射角を調整し，深さ方向の分解能の向上（分析領域を表面層への限定）を図る上で，必要不可欠である。

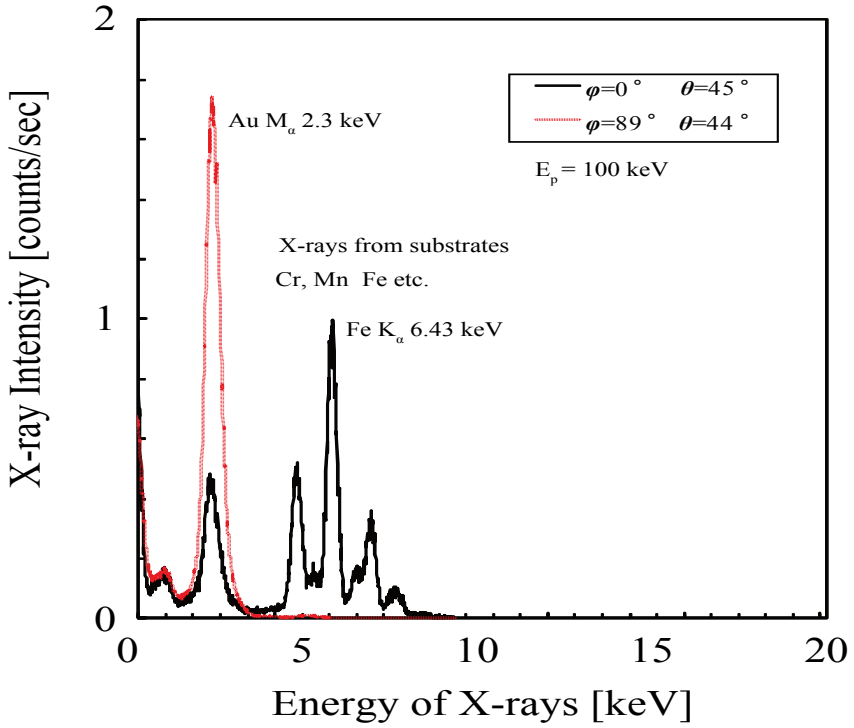


図 4.14 プロトンビームの試料への入射角度を変化させた場合の，
X 線エネルギースペクトルの変化の例

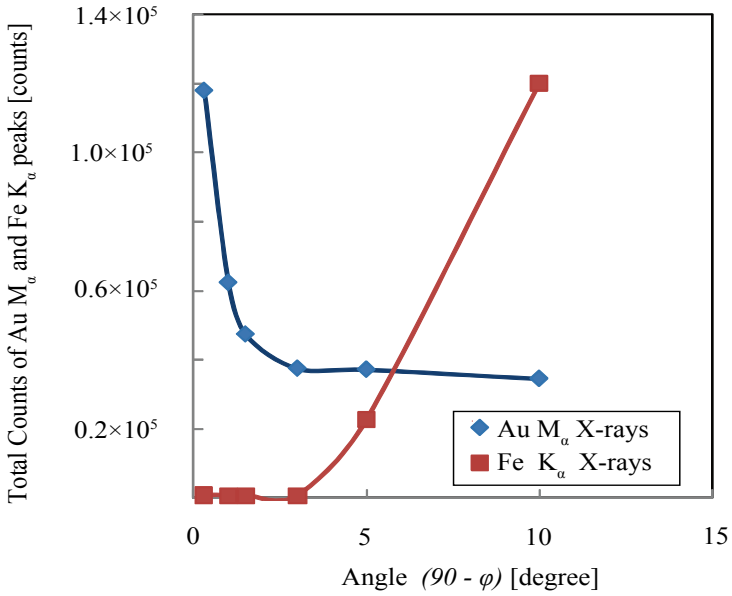


図 4.15 プロトンビームの試料表面への入射角と

Au M_α X 線及び Fe K_α X 線の強度との関係

4.6 X線検出方向依存性

前節と同様に，本PIXE分析システムについて，試料表面に対するX線検出方向（角度）と有効分析深さの関係についての評価実験を行った。

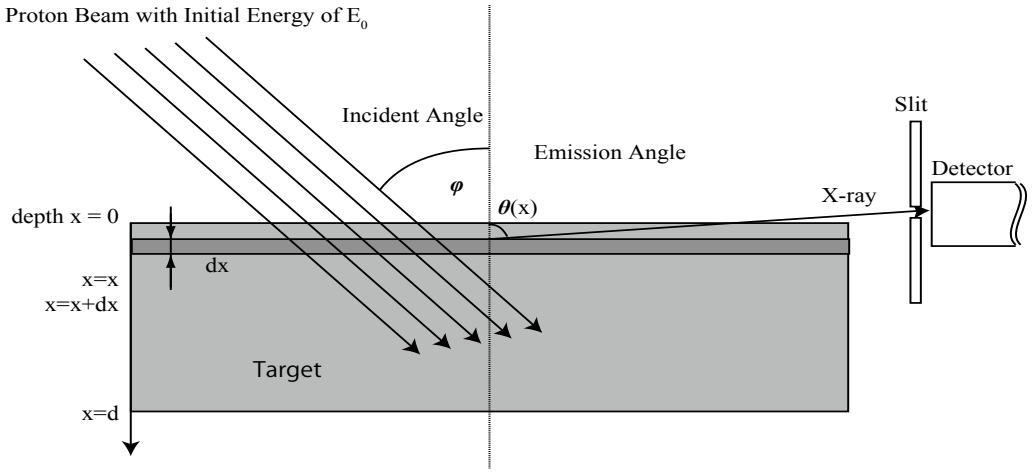


図 4.16 プロトンビームの垂直入射に対して，斜め方向に発生した

X 線を検出する様子

図 4.16 に，プロトンビームが試料表面に垂直に入射し，斜め方向に発生した X 線を検出する場合の様子を示している。図に示されているように，試料の深い位置で発生した X 線ほど試料中での減衰が大きく検出され難くなる。従って，X 線の検出方向を試料表面に平行に近くするほど，有効分析深さを試料の表面層に限定することができる。(**図 4.17**)

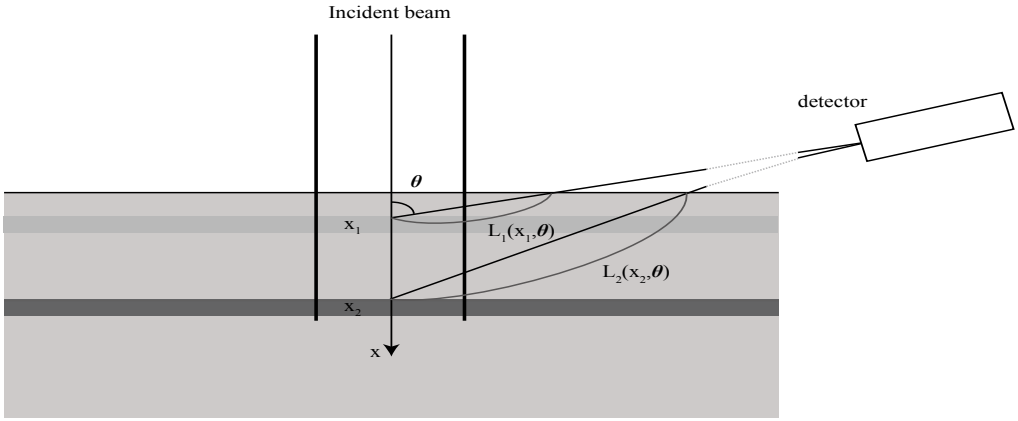


図 4.17 検出器と試料の成す角度と深さごとの特性 X 線伝搬の概念図

金薄膜について，特性 X 線（Au M_α）の検出方向（角度）と薄膜中での特性 X 線の減衰率の計算例を**図 4.18** に示している。試料表面からの深さ位置（X 線の発生位置）をパラメータに X 線の透過長さによる減衰量を算出した。試料表面から 5 nm 程度までの深さから発生した特性 X 線は，$\boldsymbol{\theta}$ が 60° 程度までほとんど減衰を受けず 90° 付近まで減衰はなだらかである。これに対して，数 10 nm 以上の深さ位置では減衰が大きく，X 線検出器が試料平面に近づくにつれて検出器まで届く X 線の割合はわずかとなる。$\boldsymbol{\theta}$ が 85° を超えると 100 nm 以上の深さ位置からの特性 X 線は，ほとんど検出器まで到達しないことになる。このように深さ方向の PIXE 分析の分解能をあげるためには，X 線の検出方向と試料表面の成す角度を小さくする方法も有効であることがわかる。X 線の材料中の伝搬距離 L について，角度 $\boldsymbol{\theta}$，試料深さ x の関係を次式**(4-2)**で表すことができる。

$$L(x,\theta) = \frac{x}{\cos\theta} \tag{4-2}$$

本式より， 一般的に， 試料深さが深い位置になればなるほど， X 線の減衰量が大きくなるとがわかる。さらに，検出器が試料表面に沿うように配置されると，試料表面近傍以外の深さでは，極端にその伝搬距離が増大することとなる。

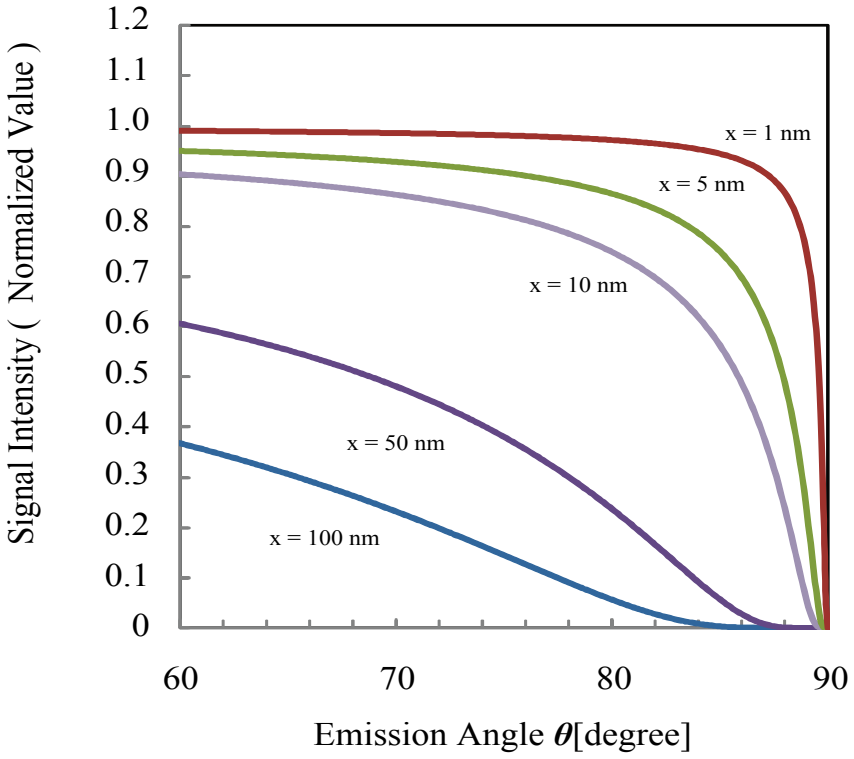


図 4.18 Au M_α X 線の検出方向（角度）と金薄膜中での特性 X 線に対する減衰率の計算例

次に， 実際に検出器を配置する際に，角度を固定して， 試料深さと減衰量の関係を求める。この関係を明らかにすることで，検出器の角度を決定した際に， おおよその分析範囲がどの程度になるかを，数値的に決定してやることができる。**図 4.19** に，各検出器角度 $\boldsymbol{\theta}$ における材料深さと特性 X 線の伝達率を示す。本分析モデルでは，ビーム通常試料平面に垂直に入射するため， 有効なイオン進入長は，SRIM 等で計算される数百 nm オーダーである。しかしながら，検出器角度 $\boldsymbol{\theta}$ が大きくなると，試料中を透過できない X 線が分析に有効とならないため， 見かけ上の有効分析深さを著しく限定することができる。

簡易モデルでは，70° 程度の検出器角度まではその有効分析深さが数百から数

十 nm 程度となっていることがわかる。さらに検出器角度を調整してゆくことで，89° 近傍まで，その有効分析深さを調整してゆくことができ， 原理的には，数 nm 程度にまで，分析有効深さを限定することができる。

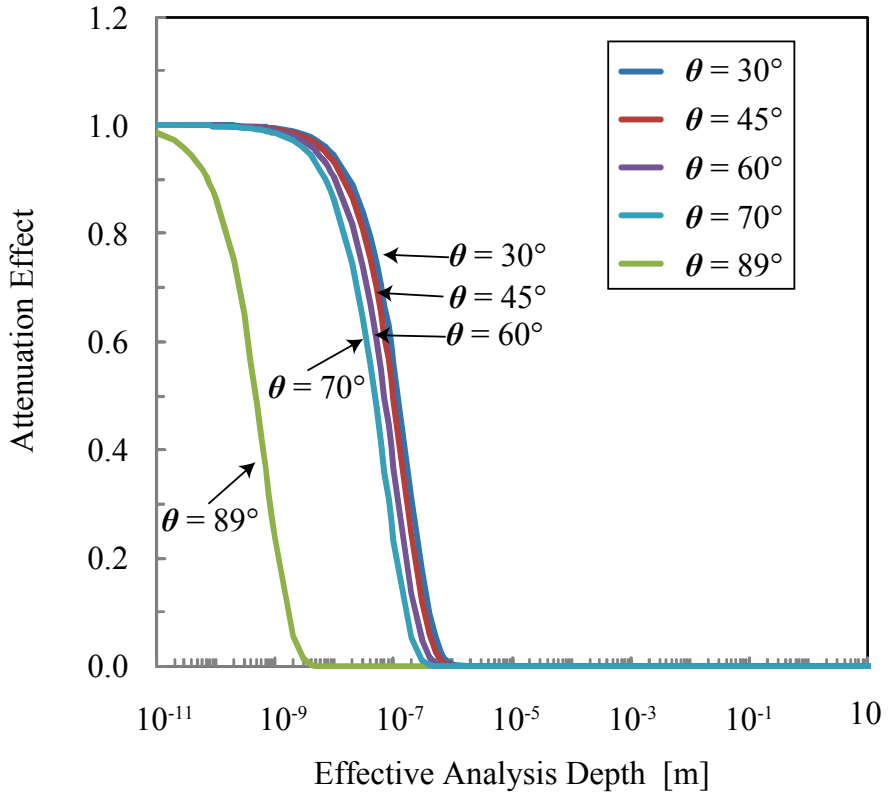


図 4.19 検出器角度の有効分析深さの関係の例

本 PIXE 分析システムについて，X 線の検出方向 (角度) と有効分析深さの関係についての評価実験を行った。標準試料には，前節で述べた試料と同じ試料を用いた（**図 4.20** 参照）。ゴニオメータによりプロトンビームの入射方向にほぼ垂直に試料表面を配置し，試料表面の角度を微調整した。X 線検出器は，ビーム入射方向に対して 90°の位置に取り付けた。

図 4.21 に，X 線の検出方向 (角度) を変化させた場合の，試料からの X 線スペクトル測定結果の例を示している。 X 線検出器が試料表面に対し，45° の角度で配置された場合には，Au 以外に Fe, Cr, Mn の特性 X 線が明確に検出されている。これに対し，X 線検出器が試料表面と平行に近い位置に配置された場合

(θ = 89°) には，Fe, Cr, Mn の特性 X 線は全く観測されず，Au M_α X 線の計数値のみが測定されている。これらの結果は, θ = 89° の分析ではステンレス基板からの X 線はほとんど検出器に届かず, 表面の金薄膜からの X 線が選択的に測定されていることを意味している。このように，本 PIXE 分析システムにおいて X 線の検出方向を調整する方法が，深さ方向の分解能を上げる（分析領域を表面層に限る）事に効果的であることがよくわかる。このとき，ビーム入射角を調整する手法と同様に，材料の表面粗さが非常に重要である。

本手法は，材料極表面における元素の偏在の分析や，微粒子等の特徴のある試料の表面分析にも非常に有効であると考えられる。次節より，本手法による分析の応用について示す。

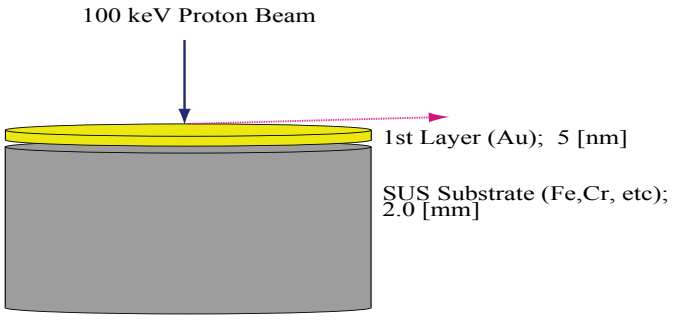


図 4.20 ステンレス基板上に金 5 ｎｍの薄膜を設けた試料モデル

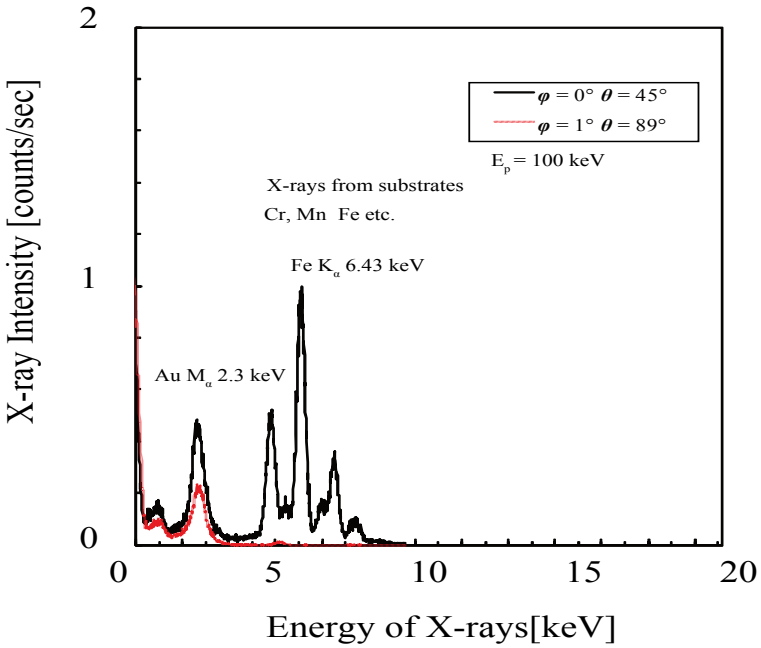


図 4.21 試料表面-検出器の成す角度 45°および 89°での波高分布の例

4.7 応用（I）－蛍光ガラス線量計素子の表面分析

4.7.1 蛍光ガラス線量計の線量測定原理

蛍光ガラス線量計は，放射線環境下にある対象物質あるいは人（放射線業務従事者）に対する放射線吸収線量（積分量）を正確に測定する，所謂，積分型固体線量計の 1 つである。最近はその性能の向上が図られ，線量測定値の信頼性や再現性が一層良好となり，個人被ばく線量計として今日広く使われている。

図 4.22 に，典型的なガラス線量計素子の写真と線量測定（素子を刺激するために紫外線を当てると集積吸収線量に比例したオレンジ光を放射する）の様子を示している。本研究では，素子の表面組成が特に重要である蛍光ガラス線量計について PIXE 表面分析を実施した。

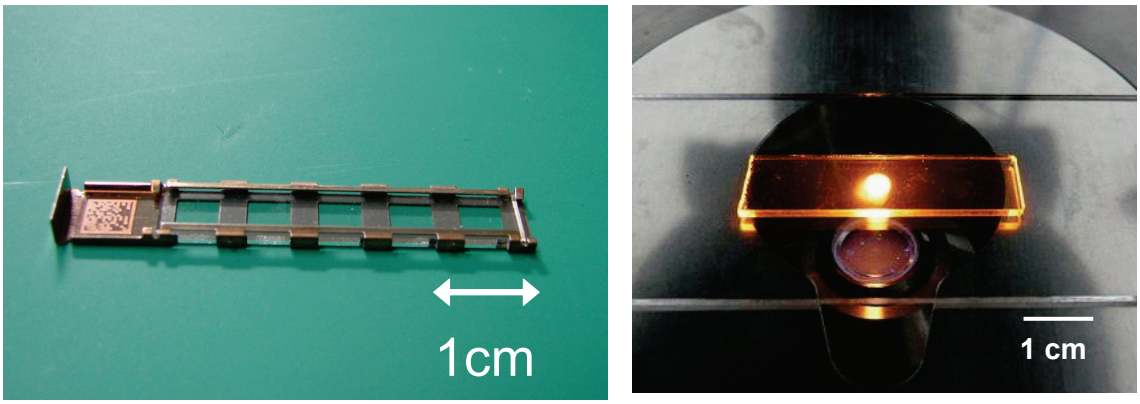


図 4.22

典型的な蛍光ガラス線量計素子（千代田テクノル；GD-450）（左）

とその紫外線励起発光の様子(右)

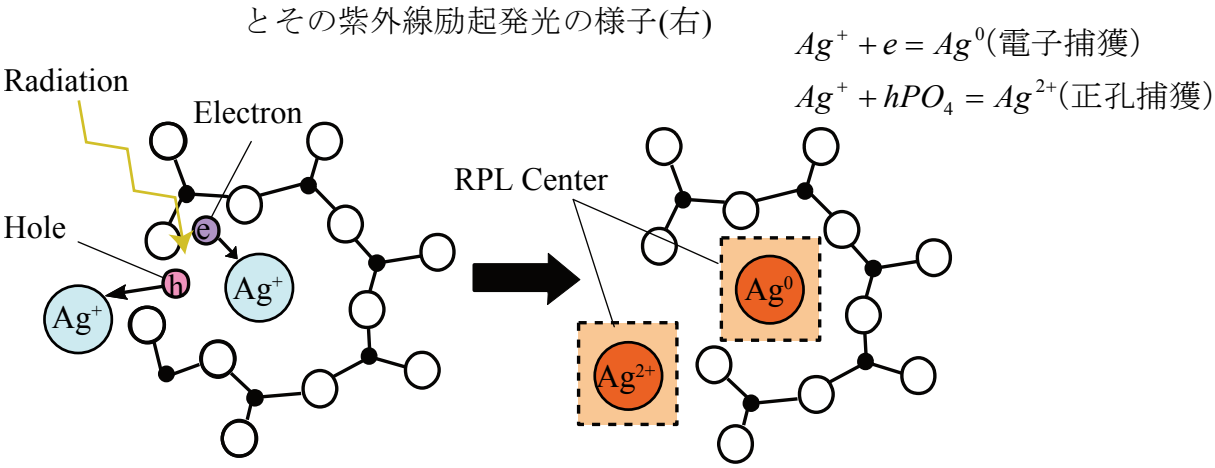


図 4.23　蛍光ガラス線量計の RPL 発光中心の生成機構

蛍光ガラス線量計素子は，燐酸塩ガラスに銀を溶け込ませて製作する（ 銀活性燐酸塩ガラス ）。一般的な蛍光ガラス線量計素子 FD-7 [9]の重量組成比は，P: 31.55，O: 51.16，Al: 6.12，Na: 11，Ag: 0.17 wt%で，密度は 2.6 [g/cm^3]である。そして，放射線を照射された銀活性燐酸塩ガラスは，紫外線で刺激すると図 4.22 の写真のように刺激された領域がオレンジ色の蛍光を発する。この現象をラジオフォトルミネッセンス (Radio-photoluminescence; RPL) 現象と呼ぶ。RPL 強度が放射線照射量に比例する。

図 4.23 に，蛍光ガラス線量計内における RPL 発光中心の生成メカニズム[8]を示す。銀活性燐酸塩ガラスに電離放射線が照射されると，ガラス内に電子正孔対が生成される。生成された電子は，ガラス構造中の Ag^+ に捕獲され安定な Ag^0 を形成する。一方，生成された正孔は，いったん PO_4 四面体に捕らえられるが，時間の経過に伴い Ag^+ へ移行し，最終的に安定な Ag^{2+} を形成する。図中の式は，この過程を表したものである[10]。**図 4.24** に，銀活性燐酸塩ガラス内における RPL 発光過程[11]を示している。最近では，このようなガラス線量計素子の高機能化に関する研究が行われている。特に表面に特徴を持つ新しい線量計素子の開発に当っては，表面組成分析が重要な役割を担っている。

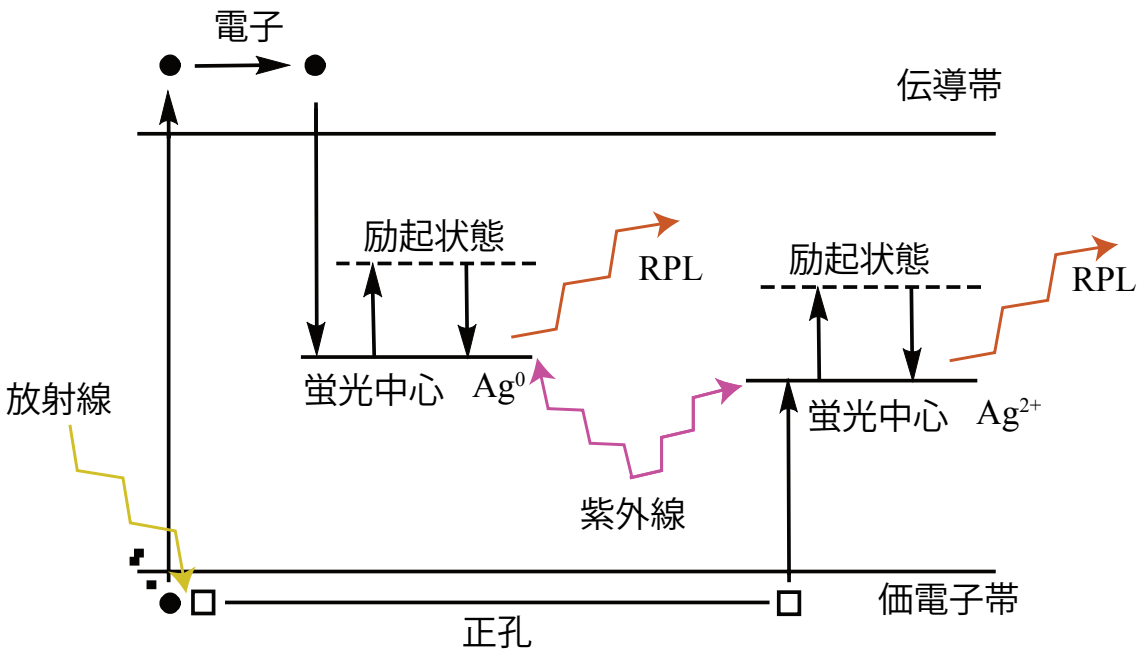


図 4.24 蛍光ガラス線量計の RPL 発光過程

4.7.2 表面高感度化個人被曝ガラス線量計素子の組成分析

蛍光ガラス線量計母材の燐酸塩ガラスの表面領域に銀粒子を熱拡散させることによって，新しいタイプの蛍光ガラス線量計素子 “銀拡散 RPL ガラス素子” の開発が進められている [12]。この線量計素子はガラス表面層のみに感度を有し，低エネルギーの X 線や β 線，あるいは α 線の線量測定を精度良く行うことができる。本節では，本研究で開発した PIXE 分析システムを利用して行った新機能ガラス線量計素子の表面分析の結果について述べている。

図 4.25 に，著者等のグループが開発試作した表面領域に高い感度を持つ銀拡散 RPL ガラス素子試料の写真を示している。この素子試料は，研磨した燐酸塩ガラス表面に真空蒸着した銀薄膜を，表面領域のみに熱拡散させる方法で作成した。

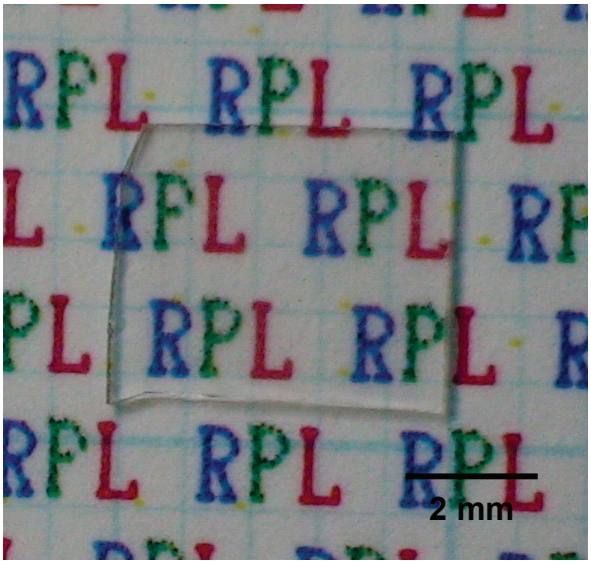


図 4.25　試作した銀拡散 RPL ガラスの写真

この新しいガラス線量計素子の機能を左右する表面近傍の銀濃度の評価は，素子の性能検証の観点から非常に重要となる。しかし，厚さ数 nm の銀薄膜の 熱拡散でガラスに侵入する銀は非常に微量であり，通常の組成分析法では十分にその量を測定評価することは容易ではない。そこで，本研究で開発した低エネルギープロトンビームを利用してガラス素子の PIXE 表面分析を行った。

図 4.26 に，新しいガラス線量計素子の PIXE 表面分析スペクトルの測定結果例を示している。また，銀を燐酸塩ガラスに均一に溶け込ませた普通のガラス線量計素子に対する PIXE 分析スペクトルの測定結果も合わせて示している。図からわかるように，燐酸塩ガラスの主要成分である Al, P の K_α X 線が明確に測定されている。さらに，RPL 蛍光中心を作る Ag についても L_α X 線が十分な計数値で測定されている。新素子と普通素子の二つの試料に対する PIXE スペクトルを比較すると，試作した新しいガラス素子の表面領域には，普通のガラス素子より高い濃度で銀粒子が存在していると考えられる。このことは，放射線照射後の両素子の表面領域における RPL 発光強度の測定結果とも良く一致する。このように，本研究で開発した PIXE 表面分析法で銀拡散量の評価を行うことで，表面層のみに感度を有する蛍光ガラス線量計素子の効果的な開発ができると考えられる。さらに，本 PIXE 分析装置を用いることで，複合的な素子試料中の特定元素の分析が可能になると思われる。照射プロトンのエネルギーを変化させることで，複合的な素子試料中の 特定元素の濃度分布を推定することも可能と考えられる。

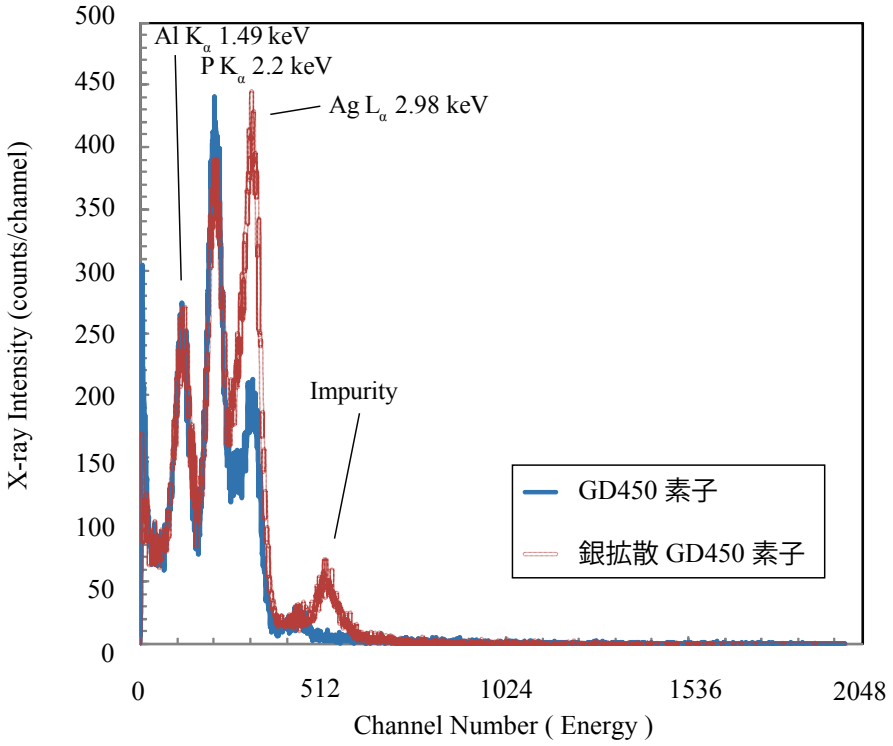


図 4.26 ガラス線量計素子の PIXE 表面分析スペクトルの測定結果例

4.7.3 蛍光ガラス線量計素子の表面異常分析

蛍光ガラス線量計素子は，放射線業務従事者に対する個人線量計として今日広く利用されている。線量計素子は，線量読み取り後，アニーリング処理を行うことで繰り返し利用することができる。しかし，幾度となく利用を重ねられている間には，個人線量計としては不十分な特性の素子も発現するようになり，これらは異常素子として取り除かれることとなる。これらの異常ガラス素子の写真を **図 4.27** に示している。これらの異常素子では，表面領域での変質が放射線線量の読み取り精度に影響を与えていると言われている。そこで，本研究で開発したプロトンビーム利用 PIXE 分析システムを用いて，異常ガラス線量計素子の表面組成分析を実施した。

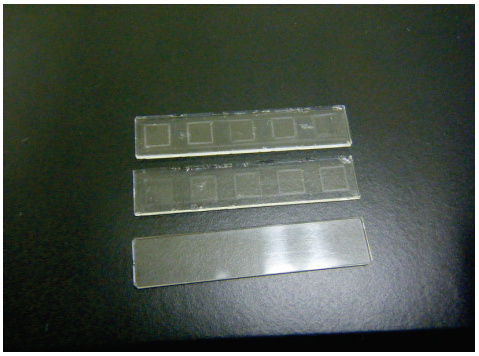


図 4.27　異常蛍光ガラス線量計素子の写真

表面領域の変質によって，RPL 蛍光中心の形成に重要な役割を担う Ag 原子の密度分布や燐酸塩ガラスの基本成分である P や Al 原子等の密度分布が変化していることが考えられる。GD-450 試料は，線量の読み取り作業のために，その表面が十分に研磨されている。そこで，試料表面のプロトンビームに対する角度を調整できるようにして，試料表面領域の PIXE 組成分析を行った。

図 4.28 に，試料を傾斜させプロトンビームを斜めから入射させた時の発生 X 線スペクトルの測定結果を示している。プロトンビームのエネルギーは 100 keV である。プロトンビームの入射角度 $\varphi = 30°$ の PIXE 分析では，正常なガラス素子と同様に Ag, P, Al からの特性 X 線のピークを検出することができた。しかし，

この入射角度を徐々に大きく，つまり有効分析領域を表面層に限定して行くと，X 線スペクトルの形状が大きく変化した。ビーム入射角度 φ が 80° 以上になると，Ag, Al の特性 X 線強度が急激に減少する反面，P の特性 X 線強度が増加した。P の K_α X 線強度は $\varphi = 89°$ で最大となり，この時には Al K_α X 線， Ag L_α X 線の特性 X 線はほとんど検出できなかった。本 PIXE 分析システムでは，ビーム入射角度を $\varphi > 85°$ に設定した場合には，有効分析深さは数 100 nm 以下と見積もられている。**図 4.28** の分析結果は，異常ガラス線量計素子表面には P が集中し，RPL 発光中心形成に必要な Ag がほとんど存在していないことを意味している。

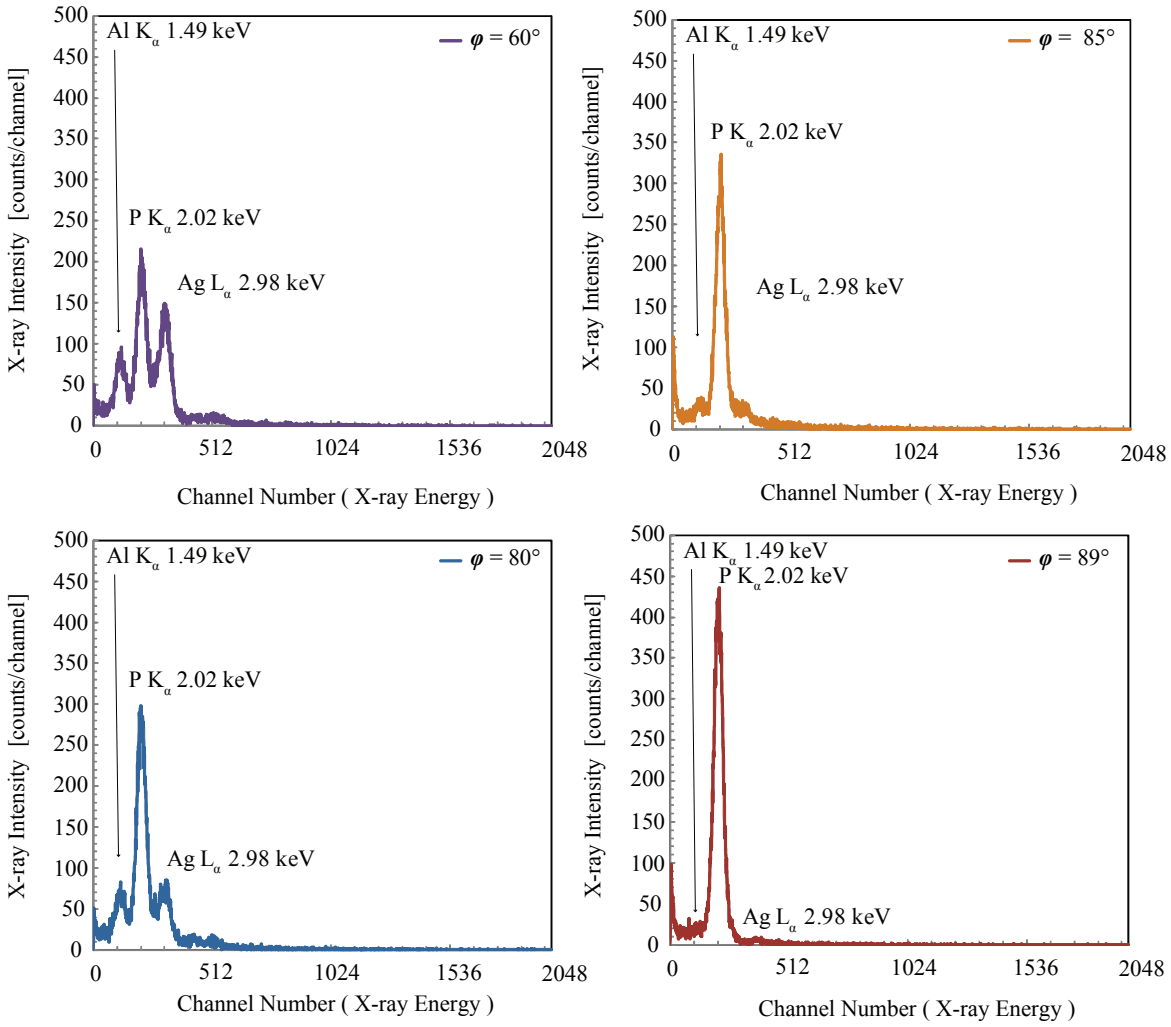


図 4.28　異常ガラス線量計素子試料表面に斜めからプロトンビーム入射させた時の発生 X 線スペクトルの測定結果例

次に X 線の検出方向を変化させて測定した X 線スペクトルの例を **図4.29** に示す。X 線検出器の入射窓を，プロトンビーム入射方向に対して 90° に設定し，素子試料の表面とX線検出器の入射窓の角度をゴニオメータで調整した。プロトンビームのエネルギーは 100 keV である。試料表面に対する X 線の検出方向（角度）$\boldsymbol{\theta}$ が 85° 以上の場合で，Ag, Al の特性 X 線強度が急激に減少した。プロトンビームを傾けた場合の PIXE 分析結果と同様である。**図4.28** の測定結果では P の特性 X 線強度も減少した。これは，ビームを傾ける方法ではプロトン照射面積が増加するのに対して，本手法では一定のままであり，試料からの特性 X 線強度のみ減弱するためと考えられる。$\boldsymbol{\theta}$ = 89° においてはほとんどAg L_α X線は検出されなかった。このように，X 線の検出方向を変化させる PIXE 分析法でも，異常ガラス線量計素子表面には P が集中し RPL 発光中心形成に必要な Ag がほとんど存在していない結果を示した。分析した異常ガラス線量計素子では素子表面層のAg, Pの分布の状態が大きく変化していることが明らかになった。

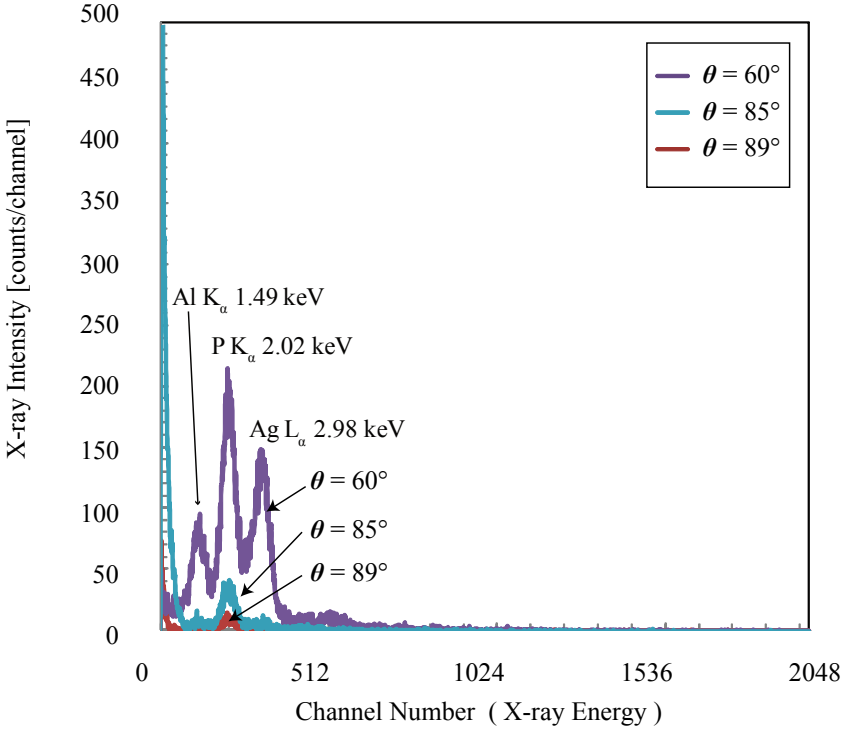


図4.29　X 線検出方向を変化させて測定した
異常ガラス線量計素子試料の X 線スペクトルの例

4.8 応用（II）－環境浄化微粒子DCPDの表面分析

広範囲化する地球環境問題への対策として，大気・水圏および土壌中に排出される様々な元素に対して規制が設けられるようになった。環境中に放出されるフッ素についてもこれらの規制条項にかかり，その固定化・固着化の技術開発が必要とされている。効果的なフッ素回収材料として，リン酸カルシウムの 1 種であるリン酸カルシウム二水和物 (Calcium hydrogen phosphate dehydrate; DCPD, $CaHPO_4$-$2H_2O$) が注目を集めている[13]。この材料は微粒子状で，大きさは 300 ~ 700 nmである。そして，表面の適当な構造や組成により環境中に存在するフッ素・カドミウムと反応し，それらの回収を行うことができると考えられている。DCPD粒子の元素の混成比や形状などで回収特性が異なることが既に報告されている。これらの回収効率向上のために，様々な表面処理が行われている。

図4.30 に，Ag 薄膜基板上に固着させた DCPD 微粒子試料の SEM 観察画像例を示している。これらの環境浄化微粒子の表面組成分析は，その浄化特性を評価する上で非常に重要である。しかし，既存の化学分析装置では，試料表面に特化した分析が困難であり，一般的なX線，及び電子を用いた分析では，基板を構成する材料とこれに含まれる不純物が，分析に影響し，本微粒子の浄化特性を評価する上で重要な表面状態について十分なデータが得られていない状況である[14]。そこで，本研究で構築した PIXE 分析システムを用いてDCPD 微粒子の表面組成分析を行った。

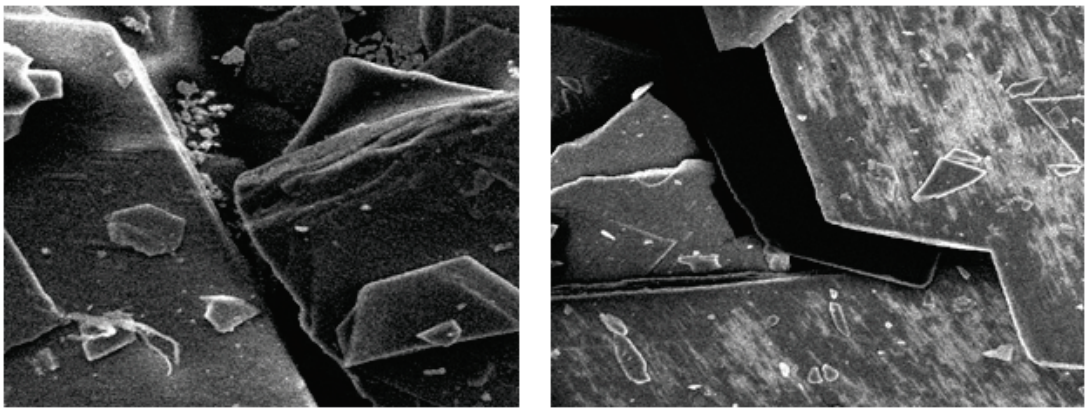


図 4.30　DCPD 微粒子試料の SEM 観察画像例

(左：表面処理なし，右:表面処理あり)

先ず，低エネルギープロトンの DCPD 中の飛程について SRIM コードで概算した。DCPD については化学組成と密度のデータを入力した。100 keV のプロトンで飛程はおよそ 700 nm であった。この結果から，低エネルギープロトンビームを用いた PIXE 分析法で，DCPD 微粒子試料のおおよその表面分析が可能であると考えられる。

図 4.31 に，2 種類の DCPD 試料に対する 100 keV プロトン利用 PIXE 分析の結果（X 線スペクトル）の例を示している。DCPD 試料は富山高等専門学校の丁子・袋布研究室より提供された。微粒子試料は表面が平坦なカバーガラス上に，銀薄膜を蒸着した基板材料の上に固定された。表面処理が施された試料と無処理の試料での結果を示している。PIXE スペクトルの比較から，両試料間で表面領域の Ca と P の密度比が若干異なる結果が得られた。表面処理を施した DCPD 試料の方が無処理の試料より表面領域の Ca/P が大きい値を示した（**表 4.2** 参照）。

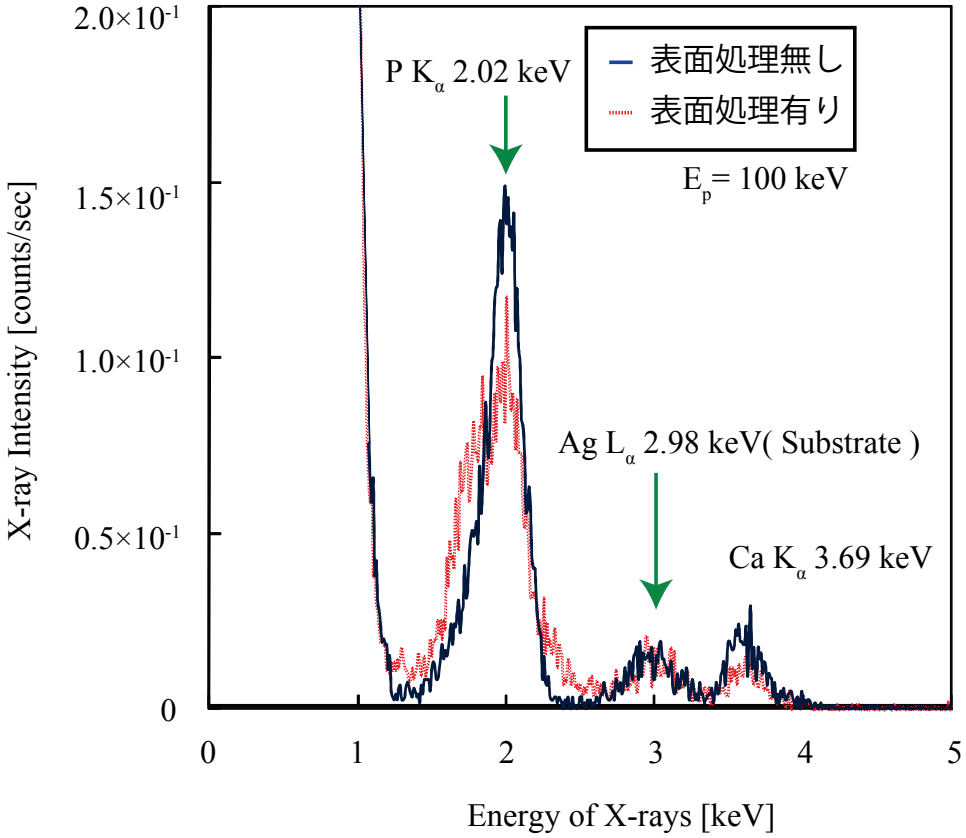


図 4.31 DCPD 試料表面の低速 PIXE 分析波高分布

表4.2　DCPD 試料表面層の Ca/P

試料 No.	表面処理	表面 Ca/P
1	無	0.085±0.005
2	有	0.055±0.005

表面処理を施した DCPD 試料について，さらに X 線の検出方向（角度）を変化させて PIXE 分析を行った。**図4.32** に X 線スペクトルの変化を示している。$\boldsymbol{\theta}$ = 89° の試料基板にすれすれの PIXE 測定では，Ag 薄膜基板からの Ag L_α X 線の計数がなくなっている[15]。このことは分析領域が基板上の微粒子試料に限られたことを意味している。このような手法を用いることによって微粒子表面上の F や Cd の吸着状況についても分析が可能と考えられる。このように前処理を施すことで，微粒子の表面組成分析に，低エネルギープロトン利用 PIXE 分析法が十分に使えることがわかる。本手法では，基板材料中の不純物が分析に影響せず，微粒子のみに対象を限定した高精度な分析が可能であると考えられる。

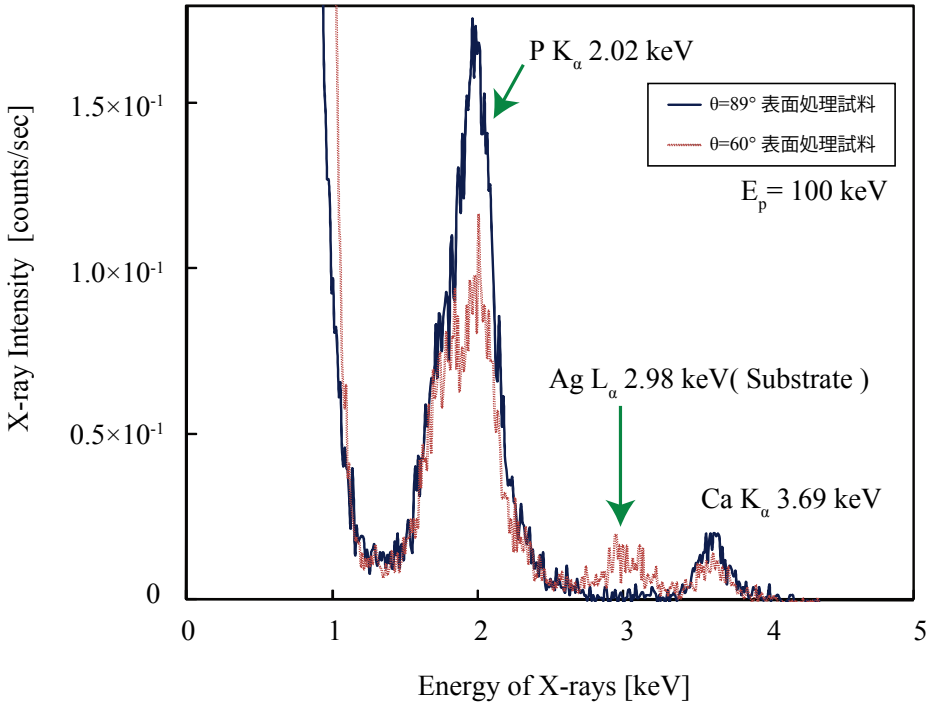


図 4.32 鋭角取り出し低速 PIXE 分析による DCPD 試料の波高分布

4.9 結言

本章では， 本研究で開発した低エネルギープロトンを利用する PIXE 表面分析システムの特性及び性能の評価を行った。比較検証のための多数の標準薄膜試料を用意し，プロトンビームのエネルギーを変化させて，プロトン励起特性 X 線の発生量を精確に測定評価した。そして，100 keV 程度の低エネルギープロトンビームを利用する本 PIXE 分析法の有効分析深さはおよそ数 100 nm であることを明らかにした。さらに，100keV 以下の低エネルギー領域では，組成分析に利用する特性 X 線の発生強度が，プロトンのエネルギーの約 6 乗に比例して低下することを実験で明らかにした。これらの結果を踏まえて，多層薄膜試料に対する深さ方向の組成分析アルゴリズムを構築した。プロトンのエネルギーを変化させた時の X 線スペクトルの変化を，薄膜試料中のプロトンのエネルギー減少と特性 X 線強度の減弱を計算して再現させる方法で，多層膜の構成原子の種類と厚さを推定した。各薄膜の厚さが 50～600 nm の 4 種類の元素で作成した模擬多層薄膜試料に対する分析検証実験では，薄膜の厚さを 20%程度の精度で推定できることを確認した。

さらに PIXE 分析の深さ方向の分解能を向上させる，つまり，分析領域を表面層に限る方法として，(1)プロトンビームを傾けて試料表面に入射する方法 (2)特性X線を試料表面すれすれの方向で検出する方法 について検討を行った。試料表面が平坦である場合に限られるが，何れの方法も有効分析深さを浅く限定できることをシミュレーション計算と標準薄膜試料を用いた検証実験で確認することができた。試料表面の状態を十分な検討を施すことで，本手法にさらなる応用を期待することできると考えられる。

開発した低エネルギープロトン PIXE 分析法の実際的な応用研究として，(1)蛍光ガラス線量計素子の表面分析の研究 (2)環境浄化微粒子 DCPD の表面分析の研究 を取り上げた。何れの研究においても，分析試料について非常に浅い表面領域に限った組成分析が効果的に実施され，研究の進展に大きく貢献することを確認することができた。

参考文献

[1] IAEA,"Instrumentation for PIXE and RBS", IAEA Technical Documents 1190 (2000).

[2] J. Rickards, et al., "Uses of PIXE at low proton energies", *Applied Surface Science*, Vol. 45, No.2, pp. 155-166 (1990).

[3] V. Rossiger, "Depth Profiling in the Near Surface Region by low Energy PIXE", *Nucl. Instr. Meth.*,Vol. 196, Issue. 2-3, pp. 483-487 (1982).

[4] **W. Kada**, et al., "Improvement of Low-energy PIXE System for Precise Surface Analysis", *J. Ecotechnology Research*, Vol. 13, No. 4, pp. 259-263 (2008).

[5] A Langenberg and J van Eck, "Carbon, Nitrogen, Neon and Argon K-shell Ionization by Proton and Helium-ion Impact: X-ray Emission Cross Sections and Fluorescence Yields", *J. Phys. Sec. B*,Vol. 9, No.14, pp. 2421-2433 ,(1976).

[6] K. Tsuji,"Localized Surface Analysis by grazing-exit X-ray spectrometry and a scanning tunneling microscope", *Bunseki Kagaku*., Vol. 51, No.8, pp. 605-612 (2002).

[7] K. Tsuji, F. Delalieux, "Feasibility study of three-dimensional XRF spectrometry using μ-X-ray beams under grazing-exit conditions", *Spectrochimica Acta part. B*,Vol. 12, No.58, pp. 2233-2238 ,(2003).

[8] K. Tsuji, et al., "Grazing Exit Electron Probe Microanalysis for Surface and Particle Analysis", *Anal. Chem.*, Vol. 71, pp. 2497-2501 (1999).

[9] F. Araki, et al., "Measurements of Gamma-Knife helmet output factors using a radiophotoluminescent glass rod dosimeter and a diode detector", *Med. Phys.,* Vol. 30, No.8, pp. 976-1981 (2003).

[10] 横田良助, "蛍光ガラス線量計のメカニズム", *応用物理*, Vol. 38, No.11, pp. 1077-1083 (1969).

[11] 荒木不次男他, "蛍光ガラス線量計を用いたナロービームにおける線量の高度評価に関する研究班報告", *日本放射線技術*, Vol. 60, No.7, pp. 939-947 (2004).

[12] 小林初美, "蛍光ガラス線量計素子の高性能化に関する研究", *大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻博士前期課程修了論文* (2009).

[13] 袋布昌幹, 丁子哲治, "リン酸水素カルシウム二水和物(DCPD)と水溶液中低濃度フッ化物イオンとの反応機構", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 113, No.5, pp. 263-367 (2005).

[14] M. Tafu and T. Chohji, "Reaction between calcium phosphate and fluoride in phosphogypsum", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 26, pp. 767-770 (2006).

[15] **加田渉** 他, “表面分析のための多機能小型イオン加速器の開発”, *日本放射線　安全管理学会誌*, Vol. 7, No.1,　pp. 26-34 (2008).

第 5 章 結論

本論文は，材料極表面の組成分析に向けた低エネルギーイオン，特にプロトンを利用する PIXE 分析システムの開発に関して研究内容をまとめたものである。本研究で開発した低エネルギープロトン PIXE 表面分析システムは，入射する低エネルギープロトンが試料内で内殻電離を起し，その緩和過程で発生する特性 X 線を計測する。低エネルギープロトンの試料への侵入は浅く，試料の表面領域に着目した組成分析が可能である。電子線や X 線を利用した表面組成分析法と比較して深さ分解能は 2 桁以上優れている。本装置では，プロトンビームを精密に制御し，試料に正確に照射することができる。また，イオン注入による比較検証用の標準試料の作成から，分析用プローブビームの発生までを同一のビームラインを利用して行うこともできる。本研究で開発した分析装置は，イオン注入装置を基本としており，基板に対するイオン注入処理とその評価を同体系で行うことができる。イオン注入処理後に，その場で表面組成を評価する装置等，X 線や電子を用いた表面分析技術では実現できていない装置開発への応用が可能であると考えられる。さらに，この PIXE 表面分析装置が，新しい機能材料や素子の開発や表面分析が困難である微粒子の分析にも効果的に利用できることを示した。材料表面の元素の偏在や，エアロゾルといった微量の元素を含む微粒子について，基板全体の元素構成と切り離した分析が，本手法では可能である。その他，種々の工夫によって様々な応用研究が可能と思われる。本論文の内容について，各章ごとに以下に示す。

第 2 章では，低エネルギーイオンビームをプローブとした表面組成分析法と，他の分析手法との比較を行った。非破壊分析の有効深さに関して，電子線や X 線を利用する表面組成分析技術と，イオンビームによる表面組成分析技術を比

較した。イオンビームは，原理的に表面近傍に領域を限定した分析が可能であることを数値計算により示した。従来の研究成果を利用し，イオンビームによる非破壊組成分析技術である PIXE 分析法について，表面分析に応用する際の問題点を整理した。これまでの関連データについてまとめることで， 200 keV 以下のプロトンを用いる PIXE 分析法は分析感度が低下するものの，特性 X 線測定の信号対雑音比は一般的な高エネルギー PIXE 分析法と同程度となること，表面層に限った分析が有効に行えることを示した。

第 3 章では，低エネルギープロトンビームを利用する PIXE 表面分析システムの開発について述べた。第 2 章で得られた知見を基に，既設のイオン加速器に低エネルギープロトンビームラインを併設した。イオン源，イオン質量分析やビーム軌道調整に利用される電磁石の電源制御装置について改良を行った。イオン源部分では，PIXE 分析に必要なプロトンビームの取り出しの最適化を行った。また，分析用基準試料の作成に必要な金属イオン種の生成を，スパッタリング機構をイオン源内に設けることで可能とした。生成イオン種の特徴に合わせて制御装置の改良を行い，ビーム軌道の制御を高速化した。新しい制御システムでは，200 keV までのプロトン照射の条件変更に対して，ビーム調整に必要な時間が著しく短縮された。さらに，本装置全体を，コンピュータを介して，遠隔地から制御可能とした。分析試料の提供元である遠隔地との共同実験を目的に，Web 経由での装置制御システムを開発した。 本システムを用い，複数の遠隔地を結んだ形で，照射実験を試行した。構築された低エネルギープロトン照射装置を利用して PIXE 分析システムを開発した。まず，プロトンビームの電流量及びプロファイルのオンライン測定が可能なビームモニタを開発した。直線導入機を利用して，ターゲットチェンバ内にビームモニタと試料を同位置に配置可能とし，照射プロトンビームをその場で評価できるようにした。既存手

法と比較しながら，ビームのサイズ・電流量の測定が正確であることを確認した。ビーム直径約 100 μm, 10 nA 以上のイオンビームを正確にモニタできることを確かめた。同じターゲットチェンバ内に電子冷却型 Si-PIN 検出器を取り付け，特性 X 線の検出を行った。薄膜標準試料を用いた校正実験より，電子冷却型 Si-PIN 検出器を利用して低エネルギープロトンによる PIXE 分析ができることを明らかにした。開発した PIXE システムの分析感度は，低原子番号元素に対しては~ 10^{-7} [count/C/atom]，高原子番号元素に対しては ~ 10^{-5} [count/C/atom] 程度であった。これらは実用的 PIXE 分析に十分な値である。 より高感度な検出器を作成することで，検出感度の向上が期待できる。本分析法をもちいた定量的な議論を行う上で，検出感度のさらなる向上は非常に重要であると考えられる。

第 4 章では，開発した低エネルギープロトンを利用する PIXE 表面分析システムの特性及び性能の詳細な評価を行った。比較検証のための多数の標準薄膜試料を作成し，それらの標準試料に対してプロトンビームのエネルギーとプロトン励起特性 X 線の発生量（検出量）の関係を精確に測定評価した。そして，100 keV 程度の低エネルギープロトンビームを利用する本 PIXE 分析法の有効分析深さはおよそ数 100 nm であることを明らかにした。また，100 keV 以下の低エネルギー領域では内殻電離断面積データがほとんど無いため，このような低エネルギー領域では，組成分析に利用する特性 X 線の発生強度が，プロトンのエネルギーの約 6 乗に比例して低下することを実験で明らかにした。さらに，これらの結果を踏まえて，多層薄膜試料に対する深さ方向の組成分析アルゴリズムを構築した。プロトンのエネルギーを変化させた時の X 線スペクトルの変化を，薄膜試料中のプロトンのエネルギー減少と特性 X 線強度の減弱を計算して再現させる方法で，多層膜の構成原子の種類と厚さを推定した。各薄膜の厚

さが 50 ~ 600 nm の 4 種類の元素で作成した模擬多層薄膜試料に対する分析検証実験では，薄膜構成元素の種類だけでなく，薄膜の厚さを 20% 程度の精度で推定できることを確認した。 さらに PIXE 分析の深さ方向の分解能を向上させる，つまり，分析領域を表面層に限る方法として，

(1) プロトンビームを傾けて試料表面に入射する方法

(2) 特性 X 線を試料表面すれすれの方向で検出する方法

について検討を行った。試料表面が平坦である場合に限られるが，何れの方法も有効分析深さを浅く限定できることをシミュレーション計算と標準薄膜試料を用いた検証実験で確認することができた。

開発した低エネルギープロトンビーム利用 PIXE 分析法を用いた，実際的な応用研究として，

(1) 蛍光ガラス線量計素子の表面分析の研究

(2) 環境浄化微粒子 DCPD の表面分析の研究

を取り上げた。何れの研究においても，分析試料について非常に浅い表面領域に限った組成分析が効果的に実施され，研究の進展に大きく貢献することを確認することができた。本研究で開発された低エネルギープロトンビーム利用 PIXE 分析システムは, 表面組成に高感度な分析装置である。表面層に複雑な層構造を有する半導体試料の組成評価や，新しい機能材料・素子の評価に本装置の応用を期待する。

謝辞

本論文にかかる研究の遂行および論文の作成に際し，御指導，御鞭撻を賜りました大阪大学 大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 飯田 敏行 教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成に際し，大変貴重な御指導，御助言を賜りました，本学 大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 上田 良夫 教授，電気電子情報工学専攻 村田 勲 准教授に深甚なる感謝の意を表します。

本学在学中，御指導を賜りました，本学 大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 田中 和夫 教授，兒玉 了祐 教授に深謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり，御指導と貴重な御意見を頂きました，本学 大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 加藤 裕史 准教授に厚謝の意を表します。本研究を始めるにあたり，御指導，御助力を頂きました，本学 大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 佐藤 文信 助教に厚謝の意を表します。研究に用います検出器類の校正に関して，多くのご指導をいただきました，本学 大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 宮丸 広幸 助教に感謝します。

本研究の遂行に際し，分析用試料の提供とともに有益な御助言，御指導を頂きました，国立高等専門学校機構 富山高等専門学校 物質化学工学科 丁子 哲治 教授，同専攻科 袋布 晶幹 准教授，豊嶋剛司 助教に感謝の意を表します。本研究に関連する計測機器の開発に有益な御助言，御指導を頂きました， 核融合科学研究所 炉工学研究センター 田中 照也 助教に感謝の意を表します。研究に関連する計測制御装置の開発にあたり,多大なるご指導を賜りました，本学 工学研究科 技術部計測制御班長 伊達道 淳 氏に，感謝いたします。

研究活動,また,公私にわたり,様々な面でご指導いただきました，平成 21 年度 本学 大学院工学研究科 博士後期課程修了 口丸 高弘 氏，Nidal Dwaikat氏,平成 20 年度 本学 大学院工学研究科 博士後期課程修了 石川 一平 氏，井原 陽平 氏，平成 18 年度 本学 大学院工学研究科 博士後期課程修了 浅地 豊久 氏，香川 武史 氏，ならびに,同 博士後期課程 牧 大介 氏,同 博士前期課程 稲川 千津 氏,九津見 修 氏，末安 雅人 氏，久門 聡 氏，平井 嘉晃 氏，石井 哲也 氏，坂本 直樹 氏，田中 聡一 氏，永井 貞光 氏，同工学部 図子 直城 氏，大西 由里子 氏，他，本学 大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 先進ビームシステム工学領域の諸兄らに感謝の意を表します。

本研究を助成して頂いた，日本学術振興会（特別研究員），日本電気協会（原子力工学博士課程奨学生)に,感謝の意を表します。そして，私生活において，様々な助言や激励を頂きました多くの友人に感謝の意を表します。

最後に，長年にわたる学業，研究生活を支えてくれた家族に心から感謝の意を表します。

論文発表

I. 主要論文 (査読有)

[1] **W. Kada**, I. Ishikawa, F. Sato, Y. Kato, and T. Iida, "Development of a Remote-controlled System with the Internet for an Ion Accelerator Aimed at Research and Education on Material Analysis", *J. Eco-technology Research,* Vol. 15, No.1, pp. 37 - 41 (2009).

[2] 加田渉, 石川一平, 井原陽平, 佐藤文信, 加藤裕史, 飯田敏行, "表面分析のための多機能小型イオン加速器の開発", *日本放射線安全管理学会誌*, Vol. 7, No.1, pp. 26-34 (2008).

[3] **W. Kada**, I. Ishikawa, A. Kishi, Y. Ihara, F. Sato, Y. Kato, and T. Iida, "Improvement of Low-Energy PIXE System for Precise Surface Analysis", *J. Eco-technology Research*,Vol. 13, No.4, pp. 259-263,(2008).

II. 関連論文 (査読有)

[1] Y. Ihara, A. Kishi, **W. Kada**, F. Sato, Y. Kato, T. Yamamoto and T. Iida, "A compact system for measurement of radiophotoluminescence of phosphate glass dosimeter", *Rad. Meas.*,Vol. 43, pp. 542-545 (2008).

[2] 石川一平, 加田渉, 井原陽平, 佐藤文信, 加藤裕史, 飯田敏行, "イオン加速器を利用した遠隔教育実験のための e ラーニングシステムの構築", *教育システム情報学会誌*, Vol. 25, pp.98-104 (2008).

[3] I. Ishikawa, A. Kishi, **W. Kada**, F. Sato, Y. Kato and T. Iida, "Response of CR-39 track detector to low-energy heavy ion beams", *Rad. Meas.*, Vol. 43, pp. s79 - s81 (2008).

[4] I. Ishikawa, **W. Kada**, F. Sato, T. Tanaka, J. Yamamoto, Y. Kato and T. Iida, "Development of a Compact and User-friendly Ion Irradiation System Controlled Remotely through the Internet", *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 44, No.8, pp. 1039-1046 (2007).

III. 国際会議等における発表

[1] **W. Kada**, T. Tanaka, I. Ishikawa, M. Sueyasu, F. Sato, I. Murata, Y. Kato, and T. Iida, "Effects of DT neutron irradiation on SiC detectors for fusion diagnostics", 14th International Conference on Fusion Materials, Sapporo, Japan, September, P1-095 (2009).

[2] T. Iida, F. Sato, H. Kobayashi, **W. Kada**, S. Hisakado, D. Maki and T. Yamamoto, "Development of new neutron-sensitive glass dosimeters", Proc. 4th International Workshop on Individual Monitoring of Ionizing Radiation, Oarai,Japan, December, pp.245-253 (2008).

[3] T. Tanaka, M. Taguchi, **W. Kada**, M. Suh, F. Sato, and T. Iida, "Evaluation of electrical conductivities of SiC materials under gamma-ray irradiation", 25th Symposium of Fusion Technology, Rostock, Germany, September, P4-110 (2008).