

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

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,薄膜メッシュ電極一蛍光体層プロフ 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 ~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

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	音	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 养	结言	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	5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

 $\mathbf{5}$

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]。



Energy of Probe Beams[MeV]

代表的な表面組成分析法の特性比較

第2章

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。



Proton Range in Solid [atoms/cm²]

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、

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

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]。

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,

$$T_m = 4 \cdot T_r = 4 \cdot \frac{m_e}{M_p} E_p \tag{2-3}$$

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).
- 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









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(BF₃や PH₃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)



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



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。





|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。

36



37

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







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。

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	$2\mu m\Phi (30 \text{ keV H}^+)$		
Pulse width	10 s ~ 1 ns		
Repetition rate of pulse	0.1 Hz ~ 10 kHz		
Mass resolution (M/ Δ M)	>80		

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

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、1mmΦ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。

42

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。



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/inch²,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/cm²)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 Gd₂O₂: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 p [g/cm ³]
Gd ₂ O ₂ S: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。



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	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。



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。



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_{a1}, K_{a2}, K_{p1},・・・, L 系列は, L_{a2}, L_{p1},・・・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 設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。



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_a 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,

Element	Al	Si	Р	Ca	Ti	Fe	Cu
λ [nm]	0.83	0.71	0.62	0.34	0.28	0.19	0.15
<i>E</i> [keV]	1.49	1.74	2.01	3.69	4.51	6.4	8.04
Element	Ag	Cu	Fe	Element		Au	Pb
λ [nm]	0.42	1.34	1.76	λ [nm]		0.58	0.53
<i>E</i> [keV]	2.98	0.93	0.70	<i>E</i> [keV]		2.12	2.35

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



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。



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,

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

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_i} 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 $K_{\alpha}X$ 線,中程 度の重さの元素は $L_{\alpha}X$ 線,重い元素は $M_{\alpha}X$ 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。

63

参考文献

- 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] <u>W. Kada</u>, 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。

$$Y_{i} = \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot eff(hv_{i}) \int_{z=z_{\min}}^{z=z_{\max}} \int_{y=y_{\min}}^{y=y_{\max}} \frac{i(y,z)}{Z_{p}e} \int_{0}^{d} n_{i}(x,y,z) \cdot \sigma_{i}(E(x)) \cdot \exp\left\{-\frac{\mu x}{\cos\theta}\right\} dx dy dz$$
(4-1)

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、 $eff(hv_i)$ 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 θ とし、 イオンビームの入射角度を同様に φ 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 θ 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_n ・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。

68

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 ($K_{\alpha}X$ 線), Ag ($L_{\alpha}X$ 線), Au ($M_{\alpha}X$ 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_a, L_a, M_a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_a 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_a 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_a 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_a X 線以 外に、Ag L_a X 線の検出信号強度が、Ti K_a, Al K_a 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。

75



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 ($\pi/2 - \varphi$) 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 · cos φ である (図 4.11 参照)。そして, φ が $\pi/2$ 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 φ = 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 (φ = 89°) 場合には、Fe, Cr, Mn の特性 X 線は全く観測されず、Au M_a 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_a X 線と Fe K_a 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。



X線エネルギースペクトルの変化の例



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_a)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、 θ 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。 θ 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 θ 、試料深さ xの関係を次式(4-2)で表すことができ る。

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

83

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。



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 θ 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 θ 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

+ 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_a 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/cm³]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 Ag⁰を形成する。一方、生成された正孔は、いったん PO₄四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 Ag²⁺ 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_αX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_αX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 *φ* = 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_aX線強度は $\varphi = 89°$ で最大となり、この時には Al K_aX線、Ag L_aX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。



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) θ 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。 θ = 89°においてはほと んどAg L_a 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。



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, CaHPO₄-2H₂O) 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

試料 No.	表面処理	表面 Ca/P
1	無	0.085 ± 0.005
2	有	$0.055 {\pm} 0.005$

表4.2 DCPD 試料表面層の Ca/P

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。 θ = 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_a 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。

97

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] <u>W. Kada</u>, 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] <u>加田渉</u>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

100

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

102

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。

103

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,平成 18 でに,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。

104

論文発表

I. 主要論文 (査読有)

- [1] <u>W. Kada</u>, 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] <u>加田渉</u>, 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] <u>W. Kada</u>, 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)

- Y. Ihara, A. Kishi, <u>W. Kada</u>, 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, <u>W. Kada</u>, 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, <u>W. Kada</u>, 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

- <u>W. Kada</u>, 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, <u>W. Kada</u>, 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, <u>W. Kada</u>, 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).